

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО

МАТЕМАТИЧНА ОБРОБКА ДАНИХ ХІМІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

Черкаси – 2003

ББК 24.4–2 в 641 я 73–1
УДК 519.24/.27:543/545
М 62

*Рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського
національного університету імені Богдана Хмельницького
(протокол №1 від 28 серпня 2003 р.)*

Рецензенти:

кандидат техн. наук, доцент кафедри загальної хімії
Черкаського державного технологічного університету
І. І. Осипенкова;
старший викладач кафедри загальної і неорганічної хімії
Черкаського національного університету імені Богдана
Хмельницького *Р. Л. Галаган.*

Математична обробка даних хімічного експерименту.
Навчальний посібник/ Укладачі: В.О Мінаєва, В.М. Бочарнікова,
Т.А. Григоренко. – Черкаси, Вид. від. ЧНУ імені Богдана
Хмельницького, 2003. – 208 с.

Посібник включає теоретичний матеріал, запитання до самоконтролю, приклади розв'язування задач, задачі для самостійного розв'язування. Метою даного видання є активізація самостійної роботи студентів.

Навчальний посібник призначений для студентів III курсу хімічного факультету, що вивчають курс «Математична обробка даних хімічного експерименту», але буде корисним і при обробці експериментальних даних при виконанні практичних та лабораторних робіт з аналітичної, фізичної, колоїдної хімії та при виконанні кваліфікаційних і дипломних робіт з хімії. Даним посібником також можуть скористатися у роботі аспіранти та викладачі вищого навчального закладу.

ISBN 966-7986-56-X

© ЧНУ, 2003

В.О. Мінаєва,
В.М. Бочарнікова,
Т.А. Григоренко

З М І С Т

Передмова	5
Розділ 1. Похибки хімічного аналізу та їх класифікації	7
1.1. Класифікації похибок хімічного аналізу	8
1.2. Граничні систематичні похибки непрямих вимірювань та їх обчислення	15
1.3. Значущі цифри і правила заокруглення	21
1.4. Контрольні питання	29
Розділ 2. Оцінювання випадкових похибок за допомогою апарату математичної статистики	31
2.1. Основні поняття класичної статистики	31
2.2. Приклади застосування функції нормованого розподілу Гаусса-Лапласа для обробки результатів хімічного аналізу	37
2.3. Статистика малих вибірок. Розподіл Стьюдента	39
2.4. Приклади застосування розподілу Стьюдента при обробці результатів хімічного аналізу	44
2.4.1. Знаходження довірчого інтервалу та інтервальних меж для середнього значення	44
2.4.2. Перевірка результатів на наявність грубих похибок (промахів)	47
2.4.3. Перевірка наявності систематичної похибки у визначенні за результатами аналізу стандартного зразка	48
2.5. Статистичні методи перевірки гіпотез	52
2.5.1. Порівняння двох методів за відтворюваністю. Критерій Фішера	54
2.5.2. Порівняння двох середніх результатів хімічного аналізу	56
2.6. Обчислення сумарної випадкової похибки результату хімічного аналізу	58
2.7. Статистична оцінка межі виявлення	65
2.8. Контрольні питання	68

Розділ 3. Способи оцінки вмісту визначуваного компоненту за градувальним графіком	71
3.1. Графічний спосіб	72
3.2. Підбір параметрів a і b градувального графіка методом найменших квадратів	73
3.2.1. Суть методу найменших квадратів	73
3.2.2. Застосування методу найменших квадратів для оптимізації лінійних залежностей	76
3.2.3. Статистична обробка параметрів градувального графіка	80
3.2.4. Знаходження вмісту визначуваного компоненту за допомогою рівняння градувального графіка	82
3.2.5. Приклад розрахунку вмісту визначуваного компоненту за допомогою рівняння градувального графіка	85
3.3. Перевірка гіпотези лінійності градувального графіка	90
3.4. Контрольні питання	92
Розділ 4. Застосування методу найменших квадратів для обробки нелінійних залежностей	95
4.1. Квадратична залежність	95
4.2. Показникові залежності	100
4.2.1. Показникова залежність $y = a \cdot e^{bx}$	100
4.2.2. Показникова залежність $y = a \cdot b^x$	111
4.3. Степенева залежність	115
4.4. Контрольні питання	130
ЗАВДАННЯ ДЛЯ ТЕСТУВАННЯ	132
ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ	151
ДОДАТКИ	201
ЛІТЕРАТУРА	206

Передмова

У хімічній науці та практиці використовується величезна кількість даних, добутих дослідним шляхом. Основу практично кожного хімічного експерименту складають операції **вимірювання** тих чи інших фізичних величин. Тому для оцінки достовірності експериментальних даних велике значення мають положення **метрології** – науки про вимірювання, методи і засоби їх виконання та способи забезпечення їх єдності і точності. Оцінка метрологічних характеристик методу або методики аналізу (правильності, відтворюваності, межі виявлення) не менш важлива, ніж одержання самих результатів аналізу. Хоча це дуже складна задача, оцінити достовірність даних і врахувати похибки можна користуючись деякими правилами і законами, викладеними у даному посібнику, який присвячений математичній обробці даних хімічного експерименту.

Детальний огляд застосування методів математичної статистики до задач аналітичної хімії при обробці результатів аналізу можна знайти у монографіях В.В.Налимова [1] та К.Дьорффеля [2], а також у навчальному посібнику А.К.Чарикова [3]. Більшість підручників з аналітичної хімії також містять розділи, які присвячені обробці даних хімічного експерименту [4-6]. Однак, наш досвід викладання говорить про нагальну потребу у невеликому за обсягом україномовному підручнику, у котрому питання математичної обробки даних хімічного експерименту розкривались би на матеріалі, що відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки.

При викладі матеріалу використано термінологію і систему позначень, рекомендовану „Номенклатурними правилами міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії” (ІЮПАК) [7] та Українською Національною комісією з хімічної термінології та номенклатури.

У теоретичній частині кожного розділу (1. Похибки хімічного аналізу та їх класифікації; 2. Оцінювання випадкових похибок за допомогою апарату математичної статистики; 3. Способи оцінки вмісту визначуваного компоненту за градувальним графіком; 4. Застосування методу найменших

квадратів для обробки нелінійних залежностей) висвітлюються основні питання теорії і показане її практичне використання. Теоретичні основи представлені в такій мірі, в якій це можливо і необхідно для студентів хімічних спеціальностей. При розгляді типових задач даються короткі пояснення. Велика увага приділена правильному поданню результатів обчислень. У кінці кожного розділу є перелік запитань для самоконтролю, відповіді на які допоможуть студентам перевірити якість засвоєння матеріалу теми. До кожної теми наводяться також задачі, які повинні розв'язати студенти. Розв'язування задач полегшують приклади, наведені під час розгляду теоретичного матеріалу. Велике число задач допоможе організувати індивідуальну самостійну роботу студента.

За матеріалом розділів 1 і 2 наведені завдання для тестового контролю знань, які можуть бути використані для рубіжного контролю з матеріалу даних розділів. Кожний варіант включає п'ять питань, що не вимагають тривалих та складних розрахунків; кожне з питань супроводжується чотирма відповідями, одна з яких є правильною.

Необхідний довідниковий матеріал у вигляді таблиць даний у додатках. Додатки також містять рекомендації з використання комп'ютерними програмами для математичної обробки даних хімічного експерименту.

Навчальний посібник призначений для студентів середніх і старших курсів хімічних і хіміко-технологічних спеціальностей, але може бути корисним хімікам-експериментаторам, аспірантам і викладачам.

Автори щиро вдячні рецензентам – старшому викладачу кафедри загальної та неорганічної хімії ЧДУ Галагану Ростиславу Левковичу та кандидату технічних наук, доценту кафедри загальної хімії ЧДТУ Осипенковій Ірині Іванівні за корисні корективи, які враховані при роботі над рукописом.

Ми вдячні також своїм учням Лещенко В., Кулику Д. та Федорову В., які підготували ілюстрації і допомагали нам у роботі над посібником.

Всі недоліки, що будуть виявлені у посібнику, зауваження, пропозиції подальшого удосконалення книги автори приймають із вдячністю.

Розділ 1

ПОХИБКИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЇ

Хімічний аналіз включає ряд послідовних операцій, результатом яких є одержання достовірних даних щодо якісного та кількісного складу досліджуваного зразка. До основних етапів хімічного аналізу відносять:

1. Відбір представницької середньої проби;
2. Переведення проби у форму, зручну для аналізу;
3. Розділення компонентів проби;
4. Виявлення компонента (якісний аналіз) чи визначення його кількості;
5. Обчислення та обробка результатів аналізу.

При **виявленні** будь-якого компоненту (етап 4) фіксують лише **появу** аналітичного сигналу: випадання осаду, зміну забарвлення, появу лінії в спектрі і т.д.

При **визначенні кількості** компонента **вимірюється** величина **аналітичного сигналу**: об'єм титранту, маса осаду, оптична густина, сила струму, інтенсивність лінії в спектрі і т.д., використовуючи як прості вимірювальні засоби (бюретки, аналітичні терези), так і складне технічне обладнання (фотоелектроколориметр, полярограф, спектрограф, потенціометр тощо). Після цього розраховують вміст компонента (етап 5), використовуючи функціональну залежність (аналітичний сигнал – вміст компонента), яка встановлюється заздалегідь розрахунковим чи дослідним шляхом і може бути подана у вигляді формули, таблиці або графіка. Наприклад, у прямих титриметричних методах вміст компонента (X) знаходять за формулою:

$$m(X) = \frac{c(f_{екв.}(A)A) \cdot V(A_p) \cdot M(f_{екв.}(X)X)}{1000},$$

де $m(X)$ – маса (г) визначуваного компоненту (X).

Вміст визначуваного компоненту може бути виражено не тільки в одиницях маси (г або мг), а й кількістю речовини визначуваного компонента (моль) або через відповідні концентрації.

На кожному етапі хімічного аналізу можливо виникнення похибок, а, отже, кінцевий результат аналізу також має похибку визначення. Тому кінцевою стадією кількісного аналізу хімічного складу досліджуваного зразка є обробка результатів аналізу. Обробка результатів аналізу – не менш складне завдання, ніж одержання їх. Ця робота включає вивчення літератури, додаткові експерименти для виявлення причин можливих похибок і статистичну обробку одержаних даних.

Розглянемо типи похибок, які виникають при проведенні хімічного аналізу.

1.1. Класифікації похибок хімічного аналізу

Похибки хімічного аналізу можна класифікувати за характером причин, що їх викликали, за способом обчислення, за знаком тощо.

1. Частіше всього похибки класифікують за **характером причин, що їх викликають**. При цьому похибки ділять на **систематичні, випадкові та грубі (промахи)**.

До **систематичних** відносять похибки, які зумовлені наявністю постійно діючої причини. Вони постійні за знаком і величиною в усіх вимірюваннях. До них відносять інструментальні, методичні, реактивні похибки тощо.

Систематичні **інструментальні** похибки зумовлені в основному неправильним градуюванням приладів (мірних колб, бюреток, піпеток, терезів, фотоколориметрів, рН-метрів тощо). Цей вид похибок зустрічається в основному на четвертому етапі хімічного аналізу. Періодична перевірка приладів, за допомогою яких виконуються дослідження, зводить до мінімуму інструментальні систематичні похибки.

Основний внесок у загальну систематичну похибку вносять **методичні похибки**, що зумовлені методикою визначення (похибки відбору проби, переведення проби у зручну для аналізу форму (розчинення, сплавлення, спікання), похибки розділення компонентів. Особливо можна виділити похибки, що пов'язані з природою хімічної реакції, покладеної в основу визначення компонента. Так, у гравіметричному аналізі такі похибки обумовлені частковою розчинністю осаджуваної форми, процесами співосадження, відхиленням від

стехіометричного складу гравіметричної форми і т.д. У титриметричному аналізі типовою методичною похибкою є індикаторна похибка кислотно-основного титрування, яка виникає внаслідок неспівпадання рТ індикатора із значенням рН у точці еквівалентності; крапельна похибка титрування та інші.

Хороші методики хімічного аналізу не повинні містити суттєвих методичних похибок, або, у крайньому випадку, повинні спеціально вказувати на найбільш слабкі (з точки зору методичних похибок) моменти аналізу, з тим, щоб аналітик виконував ці моменти дослідження особливо ретельно.

Систематична **реактивна** похибка зумовлена домішками, що містяться у реактивах, воді та інших розчинниках, які заважають визначенню.

Один із найбільш простих і розповсюджених способів знаходження величини реактивної похибки хімічного аналізу полягає у паралельному визначенні вмісту визначуваного компоненту у досліджуваній та „холостій” пробі. „Холоста” проба повинна містити всі ті компоненти, що й досліджувана проба, за винятком визначуваного компонента, і пройти всі етапи аналітичного дослідження. Віднімання результату аналізу „холостої” проби від результату аналізу досліджуваного зразка дозволяє виключити реактивну похибку.

Правильно поставлена методика зазвичай усуває систематичну реактивну похибку. Наприклад, при фотометричному визначенні „холостий” розчин використовують як розчин порівняння. У цьому випадку систематична реактивна похибка автоматично усувається. Прийом, при якому аналітичне визначення проводять відносно другого об'єкту, що дозволяє автоматично усунути систематичну похибку, називається **релятивізацією** (англ. *relative* – відносно, відносний). Аналогічно, якщо відбір стандартного і досліджуваного розчину проводити за допомогою однієї і тієї ж піпетки, систематична похибка, яка зумовлена неправильним калібруванням піпетки, буде усунена шляхом релятивізації.

Наявність систематичних похибок призводить до неправильних результатів аналізу. Під **правильністю** аналізу розуміють наближеність одержаного результату до істинного

значення. Результати аналізу тим правильніші, чим меншою є систематична похибка.

Загальноприйнятий прийом оцінювання правильності методу або методики аналізу – **аналіз стандартного зразка** (зразка, у якому точно відомий вміст визначуваного компоненту). Обов'язкова умова застосування стандартного зразка у хімічному аналізі – максимальна близькість складу та властивостей стандартного зразка і проби, що аналізується. При використанні стандартного зразка для оцінювання правильності методу або методики проводять багаторазовий хімічний аналіз зразка і порівнюють знайдений вміст із паспортним (дійсним) вмістом компоненту, що визначається. У титриметричних методах аналізу широко використовують фіксанали, які є стандартними зразками для приготування робочих розчинів.

Отже, виявлення систематичних похибок вимагає спеціальних досліджень. Як тільки систематичні похибки виявлені, їх можна усунути або оцінити їх величину і ввести відповідну поправку у результат дослідження.

Випадкові похибки, на відміну від систематичних, не мають прозорої причини. Точніше, причини їх появи настільки численні і кожна з цих причин (невелика зміна температури, вологості повітря, тиску, випадкові втрати речовини, випадкові забруднення посуду і т.д.) у незначній мірі впливає на загальний результат аналізу, що їх індивідуальний розгляд не має сенсу. Загальна випадкова похибка результату хімічного аналізу не постійна за величиною і за знаком. Великі випадкові похибки менш ймовірні, ніж малі.

Основною ознакою наявності випадкових похибок є неспівпадання результатів повторних аналізів. Ступінь близькості результатів одиничних визначень один до одного (розсіювання одиничних результатів відносно середнього значення) характеризує **відтворюваність аналізу**.

На відміну від систематичних похибок, випадкові похибки не можна усунути, а можна тільки оцінити величину загальної випадкової похибки. Випадкові похибки можна зменшити при багаторазовому повторенні досліду.

Оцінка загальної випадкової похибки проводиться на основі математичної теорії похибок шляхом статистичної обробки паралельних результатів. Статистично можна обробляти як паралельно виміряні величини (значення маси, об'єму, показів приладу), так і кінцеві результати аналізу.

До початку обробки результатів хімічного аналізу методами математичної статистики систематичні похибки повинні бути виявлені, усунені або оцінені і введені як поправки, або переведені в розряд випадкових. Наприклад, систематична похибка, яка обумовлена неправильними показами приладу, при вимірюванні аналітичного сигналу на різних приладах в різних лабораторіях переходить у випадкову. Прийом, який дозволяє перевести систематичні похибки у випадкові, називається **рандомізацією** систематичних похибок (англ. *random* – випадково).

Промак – це похибка, яка різко спотворює результат аналізу і обумовлена несправністю вимірювальних приладів, неправильним відліком показів, різкою зміною умов при виконанні аналізу тощо.

Схема, яка роз'яснює поняття систематичних і випадкових похибок, представлена на рис. 1.1.

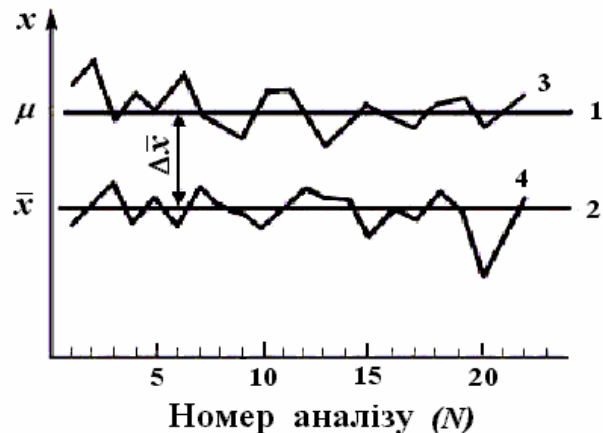


Рис. 1.1. Систематичні та випадкові похибки при багатократному хімічному аналізі

Пряма 1 відповідає тому ідеальному випадку, коли в усіх визначеннях (N) відсутні систематичні та випадкові похибки. Лінії 2 і 3 – також ідеалізовані приклади хімічного аналізу. У випадку 2 повністю відсутні випадкові похибки, але всі N визначень мають від'ємну систематичну похибку $\Delta\bar{x}$; у випадку 3 повністю відсутня систематична похибка. Реальну ситуацію відображає лінія 4: існують як випадкові, так і систематичні похибки.

2. Похибки можна класифікувати також за способом обчислення. За **способом обчислення** похибки класифікують на **абсолютні** та **відносні**.

Абсолютна похибка одиничного визначення дорівнює різниці між одержаним результатом (x_i) і **істинним** значенням (μ) визначуваної величини:

$$\Delta x_i = x_i - \mu.$$

Оскільки істинне значення невідоме, то одержаний результат x_i порівнюють з **дійсним** результатом, який приймають за істинний. Дійсне значення – це експериментально одержане або розраховане значення, яке настільки близьке до істинного, що може бути використане замість нього. Наприклад, за дійсне значення може бути прийнятим вміст визначуваного компоненту у стандартному зразку. Дійсний результат, у свою чергу, може бути недостовірним, тому оцінити істинну абсолютну похибку досить важко.

Приклад 1.1. Зважування зразка, дійсна маса якого дорівнює 0,1000 г, показало, що його маса дорівнює 0,1001 г. Визначити абсолютну похибку зважування.

Розв'язування

Абсолютну похибку зважування визначаємо за формулою:

$$\Delta x_i = x_i - \mu.$$

$$\Delta x_i = 0,1001 - 0,1000 = 0,0001 \text{ (г)}.$$

Відповідь: $\Delta x_i = 0,0001 \text{ (г)}$.

Абсолютна похибка виражається у тих же самих одиницях, що й вимірювана величина (г, дм³ тощо).

Зазначимо, що вимірюваною величиною в хімічному аналізі можуть бути як результати аналізу (вміст компоненту), так і проміжні значення.

Абсолютна похибка середнього значення дорівнює різниці середнього значення та істинного значення визначуваної величини:

$$D\bar{x} = \bar{x} - \mu .$$

Приклад 1.2. Дійсне значення масової частки (%) хлорид-іонів у зразку дорівнює 24,33. Середнє значення – 24,39. Визначити абсолютну похибку середнього значення масової частки (%) хлорид-іонів у зразку.

Розв'язування

Абсолютну похибку середнього значення масової частки (%) хлорид-іонів у зразку визначаємо за формулою:

$$D\bar{x} = \bar{x} - \mu ; \quad D\bar{x} = 24,39 - 24,33 = 0,06 .$$

Відповідь: $D\bar{x} = 0,06$ (%) .

Відносна похибка визначення дорівнює відношенню абсолютної похибки ($x_i - \mu$) або ($\bar{x} - \mu$) до істинного значення (μ) визначуваної величини і, як правило, не має знаку.

Відносна похибка може бути виражена у частках, але частіше її виражають у відсотках:

$$\frac{|Dx|}{\mu} \cdot 100 \quad \text{або} \quad \frac{|D\bar{x}|}{\mu} \cdot 100 .$$

Для розглянутого вище прикладу 1.1 відносна похибка (%) одиничного визначення дорівнює:

$$\frac{|Dx|}{\mu} \cdot 100 = \frac{0,0001}{0,1000} \cdot 100 = 0,1 .$$

Для прикладу 1.2 відносна похибка (%) визначення середнього дорівнює:

$$\frac{|D\bar{x}|}{\mu} \cdot 100 = \frac{0,06}{24,36} \cdot 100 = 0,2 .$$

3. У залежності від того, завищує або занижує похибка результат аналізу, похибки можуть бути **додатними** або **від'ємними**.

Повертаючись до наведеного вище прикладу 1.2, якщо середнє значення масової частки (%) хлорид-іонів становить 24,19, тоді абсолютна похибка середнього значення буде від'ємною величиною:

$$\Delta \bar{x} = 24,19 - 24,33 = -0,14 .$$

Знак „-” вказує на те, що результат аналізу занижений у порівнянні з дійсним.

4. Похибка може бути оцінена відносно одиничного вимірювання (**похибка одиничного вимірювання**), відносно середнього з кількох паралельних визначень (**похибка середнього значення**) і за відношенням до методу аналізу в цілому (**похибка методу**).

Як оцінку випадкової похибки одиничного вимірювання використовують величину **стандартного відхилення для одиничного вимірювання (s)** або **довірчий інтервал для одиничного вимірювання**.

Як оцінку випадкової похибки середнього значення використовують величину **стандартного відхилення для середнього значення ($s_{\bar{x}}$)** або **довірчий інтервал для середнього значення**.

Як оцінку випадкової похибки методу аналізу в цілому використовують величину **стандартного відхилення для одиничного вимірювання (s)** або **дисперсію (s^2)**.

5. **За походженням** похибки хімічного аналізу поділяють на інструментальні, реактивні, методичні, похибки відбору проб тощо. Іноді ще більш конкретно вказують на

походження похибки: індикаторна похибка, похибка спів-осадження, похибка натікання, крапельна похибка тощо.

6. У залежності від того, чи проводять оцінювання похибки безпосередньо вимірюваної величини, чи величини, розрахунок якої здійснюється через інші експериментальні величини за допомогою математичної залежності, розрізняють **похибки прямих і непрямих (посередніх) визначень**.

7. У літературі з хімічного аналізу зустрічається також термін „**гранична**” (**максимальна**) **похибка**, сутність якої буде розглянуто у п. 1.2.

1.2. Граничні систематичні похибки непрямих вимірювань та їх обчислення

Непрямими (посередніми) вимірюваннями називають такі вимірювання, результат яких знаходиться не у ході прямого експерименту, а шляхом обчислення за допомогою конкретних функціональних залежностей, аргументами яких виступають результати тих чи інших прямих вимірювань.

Результати більшості хіміко-аналітичних визначень представляють собою результати непрямих вимірювань, оскільки навіть при простому обчисленні масової частки компоненту у пробі в титриметричному аналізі проводять кілька операцій множення та ділення:

$$w(\%)(X) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(A)A) \cdot \bar{V}(A \text{ розч.}) \cdot M(f_{\text{екв.}}(X)X)}{1000} \times \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(X \text{ розч.})} \cdot \frac{100}{m_{\text{нав.}}}$$

Очевидно, що похибка визначення функції $w(\%)(X)$ буде залежати від похибок усіх аргументів:

$$c(f_{\text{екв.}}(A)A); \quad \bar{V}(A \text{ розч.}); \quad M(f_{\text{екв.}}(X)X); \\ V_{\text{м.к.}}; \quad V^a(X \text{ розч.}); \quad m_{\text{нав.}}$$

У загальній формі задачу знаходження сумарної похибки можна сформулювати таким чином.

Нехай y – результат непрямого хіміко-аналітичного визначення; x_1, x_2, \dots, x_n – аргументи, значення яких

вимірюються у ході хімічного аналізу, f – певна функціональна залежність, яка зв'язує їх:

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

Якщо відомі похибки ($\pm \Delta x_i$), що допускаються при вимірюванні окремих аргументів, і вид функції f , то чому дорівнює похибка ($\pm \Delta y$) у визначенні величини y ?

Відмітимо, що така постановка задачі виключає можливість оцінювання знаку похибки функції y і передбачає лише можливість оцінити **граничну (максимальну) похибку результату аналізу**, яка може бути допущена. Для розв'язування поставленої задачі використовується математичний апарат диференціального числення. З його допомогою виведені правила знаходження граничної похибки результату аналізу. Спосіб обчислення сумарної граничної похибки визначається видом похибки (систематична чи випадкова) та видом арифметичних дій над експериментальними значеннями. У даному пункті будуть розглянуті правила обчислення **сумарної граничної систематичної похибки**; обчислення **сумарної граничної випадкової похибки** буде розглянуто в п. 2.6.

Розглянемо правила знаходження сумарної граничної систематичної похибки.

Правило 1. Для функції виду

$$y = x_1 + x_2 \quad \text{або} \quad y = x_1 - x_2, \quad |\Delta y| = |\Delta x_1| + |\Delta x_2|.$$

Абсолютна похибка суми (або різниці) дорівнює сумі абсолютних похибок аргументів.

Правило 2. Для функції виду $y = x_1 \cdot x_2$ або $y = \frac{x_1}{x_2}$,

$$\left| \frac{\Delta y}{y} \right| = \left| \frac{\Delta x_1}{x_1} \right| + \left| \frac{\Delta x_2}{x_2} \right|.$$

Відносна похибка добутку або частки від ділення дорівнює сумі відносних похибок аргументів¹.

Правило 3. Для функції виду $y = x^n$

$$\left| \frac{\Delta y}{y} \right| = \left| n \cdot \frac{\Delta x}{x} \right|.$$

Відносна похибка степеня дорівнює відносній похибці величини, що підноситься до степеня, помноженій на показник степеня.

Аналогічно, для функції виду $y = \sqrt[n]{x}$:

$$\left| \frac{\Delta y}{y} \right| = \left| \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta x}{x} \right|.$$

Правило 4. Для функції виду $y = \lg x$

$$|\Delta y| = 0,4343 \left| \frac{\Delta x}{x} \right|.$$

Абсолютна похибка логарифму (за основою 10) дорівнює відносній похибці величини, що логарифмується, помноженій на 0,4343.

При обчисленні антилогарифму: $x = \text{antlg } y$

$$\left| \frac{\Delta x}{x} \right| = \left| \frac{\Delta y}{0,4343} \right|.$$

Відносна похибка антилогарифму дорівнює абсолютній похибці логарифму, поділеній на 0,4343.

Якщо граничні абсолютні систематичні похибки окремих вимірювань невідомі і не вказуються заздалегідь, то за значення $\pm \Delta x$ приймають значення однієї поділки (або половини або десятої частки поділки) шкали приладу, призначеного для вимірювання аргументу. Наприклад,

¹ З наведених правил видно, що похибка суми або різниці визначається абсолютними величинами похибок, а похибка добутку і частки від ділення – відносними величинами. Однак, визначивши відносну похибку, можна, при необхідності, обчислити абсолютну похибку, і навпаки, знаючи абсолютну похибку, можна знайти відносну похибку.

гранична абсолютна систематична похибка (абсолютна недостовірність) взяття наважки на аналітичних терезах приймається рівною $\pm 0,0001$ г, на технохімічних – $\pm 0,01$ (або $\pm 0,005$ г). Абсолютна систематична похибка визначення об'єму розчину по шкалі бюретки об'ємом $25,00 \text{ см}^3$ складає $\pm 0,05 \text{ см}^3$ (іноді використовують навіть значення $\pm 0,01 \text{ см}^3$), мікробюретки об'ємом $1, 2, 3 \text{ см}^3$ складає $\pm 0,005 \text{ см}^3$ (іноді використовують навіть значення $\pm 0,001 \text{ см}^3$).

Граничні систематичні похибки мірних колб і піпеток класу А (першого класу) наведені у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1.

Граничні систематичні похибки мірного посуду

<i>Мірні колби класу А</i>					
Об'єм, см^3	2000	1000	500	250	100
Максимально допустима абсолютна похибка, см^3	0,6	0,4	0,25	0,15	0,10
Максимально допустима відносна похибка, %	0,03	0,04	0,05	0,06	0,10
<i>Піпетки класу А</i>					
Об'єм, см^3	100	50	25	10	2
Максимально допустима абсолютна похибка, см^3	0,080	0,050	0,030	0,020	0,005
Максимально допустима відносна похибка, %	0,08	0,10	0,012	0,20	0,25

Розглянуті правила справедливі для знаходження сумарних максимально можливих (граничних) систематичних похибок, якщо відомі максимально можливі похибки окремих стадій вимірювань. При цьому сумарна похибка також виражається абсолютною величиною. Формули для знаходження сумарних граничних систематичних похибок для функцій, що найчастіше зустрічаються в аналітичній хімії, наведені у другому стовпці таблиці 1.2.

У тому випадку, коли відомі і величини, і **знаки похибок**

окремих складових, обчислення сумарної похибки проводиться за формулами, наведеними у третьому стовпці таблиці 1.2. Величина сумарної похибки при цьому одержується з певним знаком.

Таблиця 1.2.

**Сумарні систематичні похибки
непрямих вимірювань**

Функція	Гранична сумарна похибка	Сумарна похибка з урахуванням знаку
$y = x_1 + x_2$	$ \Delta y = \Delta x_1 + \Delta x_2 $	$\Delta y = \Delta x_1 + \Delta x_2$
$y = x_1 - x_2$	$ \Delta y = \Delta x_1 + \Delta x_2 $	$\Delta y = \Delta x_1 - \Delta x_2$
$y = x_1 \cdot x_2$	$\left \frac{\Delta y}{y} \right = \left \frac{\Delta x_1}{x_1} \right + \left \frac{\Delta x_2}{x_2} \right $	$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2}$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\left \frac{\Delta y}{y} \right = \left \frac{\Delta x_1}{x_1} \right + \left \frac{\Delta x_2}{x_2} \right $	$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x_1}{x_1} - \frac{\Delta x_2}{x_2}$
$y = \frac{x_1 \cdot x_2}{x_3}$	$\left \frac{\Delta y}{y} \right = \left \frac{\Delta x_1}{x_1} \right + \left \frac{\Delta x_2}{x_2} \right + \left \frac{\Delta x_3}{x_3} \right $	$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2} - \frac{\Delta x_3}{x_3}$
$y = x^n$	$\left \frac{\Delta y}{y} \right = \left n \cdot \frac{\Delta x}{x} \right $	$\frac{\Delta y}{y} = n \cdot \frac{\Delta x}{x}$
$y = \ln x$	$ \Delta y = \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$\Delta y = \frac{\Delta x}{x}$
$y = \lg x$	$ \Delta y = 0,4343 \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$\Delta y = 0,4343 \cdot \frac{\Delta x}{x}$
$x = \text{antlg } y$	$\left \frac{\Delta x}{x} \right = \left \frac{\Delta y}{0,4343} \right $	$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta y}{0,4343}$

Розглянемо конкретні приклади.

Приклад 1.3. Знайдіть граничну систематичну похибку при приготуванні розчину речовини купрум(II) сульфат-води (1/5) з концентрацією 40,00 г/дм³ розчиненням наважки CuSO₄·5H₂O масою 10,000 г у колбі об'ємом 250 см³.

Розв'язування

1. Яка абсолютна гранична похибка вимірювання об'єму ?

Відповідно до даних табл. 1.1 $\Delta V = \pm 0,15 \text{ см}^3$.

2. Яка гранична відносна похибка вимірювання об'єму ?

$$\left| \frac{\Delta V}{V} \right| = \frac{0,15}{250,0} = 6,0 \cdot 10^{-4}$$

3. Яка абсолютна гранична похибка взяття наважки ?

Граничну похибку зважування (Δm) на технічних терезах, як правило, приймають за $\pm 0,005 \text{ г}$.

4. Яка гранична відносна похибка зважування ?

$$\left| \frac{\Delta m}{m} \right| = \frac{0,005}{10,000} = 5,0 \cdot 10^{-4}$$

5. Яка концентрація (г/дм³) розчину речовини купрум(II) сульфат-води (1/5) ?

$$c(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{V(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ розч.})} = \frac{10,000}{0,2500} = 40,00 \text{ (г/дм}^3\text{)}$$

6. Яка гранична відносна похибка приготування розчину із заданою концентрацією ?

$$\left| \frac{\Delta c}{c} \right| = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right| = 5,0 \cdot 10^{-4} + 6,0 \cdot 10^{-4} = 11,0 \cdot 10^{-4}$$

7. Яка гранична абсолютна похибка приготування розчину із заданою концентрацією ?

$$\Delta c = \left| \frac{\Delta c}{c} \right| \cdot c = 11,0 \cdot 10^{-4} \cdot 40,00 = 0,044 \approx 0,04 \text{ (г/дм}^3\text{)}$$

$$\Delta c = \pm 0,04 \text{ г/дм}^3$$

Значення граничної абсолютної похибки приготування розчину вказує на те, що недостовірність у значенні концентрації розчину, виявляється у другому десятковому знаку після коми. Тому значення концентрації розчину CuSO₄·5H₂O треба записати з двома десятковими знаками після коми.

Відповідь: $\Delta c = \pm 0,04 \text{ г/дм}^3$; $c(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 40,00 \text{ г/дм}^3$.

Приклад 1.4. Знайдіть абсолютну і відносну похибки при визначенні загальної маси кількох виробів із платини. Маса кожного виробу була визначена зважуванням з різною систематичною похибкою (г): платиновий тигель 4,05 (+0,01), платинові чашки 27,84 (+0,02), кришки тигля 2,18 (-0,03), наконечник до щипців 3,44 (+0,01). (У дужках вказані абсолютні похибки результатів зважування окремих виробів, з урахуванням знаку).

Розв'язування

1. Яка абсолютна похибка визначення загальної маси ?

$$\Delta m = 0,01 + 0,02 + (-0,03) + 0,01 = 0,01 \text{ (г)} .$$

2. Яка загальна маса виробів ?

$$m = 4,05 + 27,84 + 2,18 + 3,44 = 37,51 \text{ (г)} .$$

3. Яка відносна похибка при визначенні загальної маси ?

$$\left| \frac{\Delta m}{m} \right| = \frac{0,01}{37,51} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ або } 2,7 \cdot 10^{-2} \%$$

Відповідь: $\Delta m = 0,01 \text{ г}$; $\frac{\Delta m}{m} = 2,7 \cdot 10^{-2} \%$

1.3. Значущі цифри і правила заокруглення

Вимірюючи будь-яку величину, дослідник одержує певне число, зчитуючи його зі шкали вимірювального приладу. При цьому кількість цифр (розрядів) числа не може бути довільною. Вона визначається розмахом шкали та ціною одної її поділки. Так при вимірюванні об'єму розчину бюреткою місткістю 25 см^3 з ціною поділки $0,1 \text{ см}^3$ найменше достовірне значення об'єму становить $0,1 \text{ см}^3$, а значення, одержані оцінкою „на око” часток поділки, наприклад, 0,13; 0,27 вже сумнівні у другому знаку. Тому, звичайно, приймають, що похибка зчитування даних зі шкал приладів становить половину однієї поділки, у даному випадку $0,05 \text{ см}^3$. Таким чином, значення $17,256 \text{ см}^3$, одержане з допомогою такої бюретки, не має сенсу, а всі мислимі значення об'ємів, зчитані з її шкали, лежать у діапазоні $0,05 \div 25,00 \text{ см}^3$.

На наступному етапі проводиться обчислення результатів аналізу з використанням конкретних функціональних залежностей (формул), аргументами яких є

значення безпосередньо виміряних величин. Результати аналізу і результати обчислень прийнято виражати тільки *значущими цифрами, якими називаються всі достовірні цифри плюс перша із недостовірних (сумнівних)*. Отже, всі *результати* при їх представленні *треба заокруглювати до першої недостовірної цифри*.

Визначити, які цифри у експериментально одержаних значеннях є достовірними не завжди просто. Для цього треба знати величину випадкової і систематичної похибки кожного представленого результату, тобто недостовірність кожного представленого результату, що не завжди можливо.

Як *статистичні критерії недостовірності серії паралельних вимірювань* (як критерії оцінки випадкової похибки) можна використовувати стандартне відхилення і довірчий інтервал. Ці критерії розглянуті у розділі 2.

Недостовірність *одиничних вимірювань* оцінити з допомогою статистичних критеріїв не можна, оскільки поняття „відтворюваність” не розповсюджується на одиничні вимірювання. Для одиничних вимірювань недостовірність оцінюють величиною максимально можливої систематичної похибки, за значення якої приймають, як правило, ціну найменшої поділки на шкалі приладу, якщо немає спеціальних вказівок (п. 1.2).

Розглянемо приклади.

Приклад 1.5. На титрування наважки технічного препарату бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) масою 0,5866 г витрачено розчин хлоридної кислоти об'ємом $15,15 \text{ см}^3$ з молярною концентрацією речовини HCl $0,2000 \text{ моль/дм}^3$. Скільки значущих цифр необхідно залишити в результаті обчислення масової частки $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ у препараті, що аналізується ?

Розв'язування

1. Яка масова частка $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ у досліджуваному зразку ?

$$w(\%) (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{1000} \cdot \frac{100}{m_{\text{нав}}};$$

$$M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,70 \text{ г/моль};$$

$$w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,2000 \cdot 15,15 \cdot 190,70}{1000} \cdot \frac{100}{0,5866} = 98,503.$$

2. Яка гранична абсолютна недостовірність визначення кожної з величин, що вимірюється?

$$\Delta V(\text{HCl}) = \pm 0,05 \text{ дм}^3 \text{ (половина ціни поділки бюретки);}$$

$$\Delta m(\text{нав.}) = \pm 0,0001 \text{ г (ціна поділки шкали вейтографа терезів);}$$

$$\Delta c(\text{HCl}) = \pm 0,0001 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\Delta M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \pm 0,01 \text{ г/моль}^2$$

3. Яка гранична відносна недостовірність (%) визначення кожної з величин, що вимірюється?

$$\frac{\Delta V(\text{HCl}) \cdot 100}{V(\text{HCl})} = \frac{0,05 \cdot 100}{15,15} = 0,33;$$

$$\frac{\Delta m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 100}{m_{\text{нав.}}} = \frac{0,0001 \cdot 100}{0,5866} = 0,017;$$

$$\frac{\Delta c(\text{HCl}) \cdot 100}{c(\text{HCl})} = \frac{0,0001 \cdot 100}{0,2000} = 0,050;$$

$$\frac{\Delta M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 100}{M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,01 \cdot 100}{190,70} = 0,0052.$$

4. Яке сумарне значення граничної відносної недостовірності (%) результату аналізу?

$$\frac{\Delta w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{\Delta V(\text{HCl})}{V(\text{HCl})} + \frac{\Delta m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{нав.}}} + \frac{\Delta c(\text{HCl})}{c(\text{HCl})} +$$

² Оскільки відомості про недостовірність значень молярної концентрації речовини і молярної маси еквівалента речовини $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в умові задачі відсутні, *приймають недостовірність їх визначення рівною ± 1 в останній відомій значущій цифрі.*

$$+ \frac{\Delta M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}.$$

$$\frac{\Delta w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = 0,33 + 0,017 + 0,05 + 0,0052 = 0,402.$$

5. Яке сумарне значення граничної абсолютної недостовірності результату аналізу?

$$\Delta w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,402 \cdot 98,503}{100} = 0,396^3 \approx 0,4;$$

$$\Delta w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \pm 0,4.$$

6. Скільки значущих цифр необхідно залишити у результаті визначення масової частки $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ у зразку?

Значення $\Delta w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,4$ показує, що недостовірною цифрою у результаті аналізу $w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 98,503$ буде вже перша цифра після коми у десятковому дробу, тому результат аналізу необхідно заокруглити до 98,5.

Відповідь: $w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 98,5$;

$$\Delta w(\%)(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \pm 0,4.$$

У даному прикладі розглянуто строгий підхід для оцінювання значності (кількості значущих цифр) результату, заснований на обчисленні сумарної недостовірності результату аналізу. Однак, на практиці аналогічні обчислення, як правило, не проводять, а використовують таке правило (**правило 1**):

Значність добутку або частки від ділення визначається значністю співмножника з найменшим числом значущих цифр.

³ Відповідно *правилу доповнення*, якщо перша із цифр, що відкидається, є 5, 6, 7, 8 або 9, то попередню цифру при заокругленні треба збільшити на 1. Є і друге правило для заокруглення цифри 5 – *правило парності*: при заокругленні останньої цифри 5 передостання цифра збільшується на 1, якщо вона *непарна*, якщо передостання цифра *парна*, то остання цифра 5 відкидається.

Якщо користуватися цим нестрогим правилом, то у відповіді треба залишити чотири значущих цифри і результат записати як 98,50, оскільки в числах 0,2000 і 15,15 міститься по чотири значущих цифри, а в числі 190,70 – п'ять значущих цифр. Хоча при використанні цього правила є ризик помилитися, як у розглянутому прикладі 1.5, все-таки у більшості випадків користуються саме цим правилом.

Примітка. Нуль в числах може бути значущим і незначущим. Нулі, що стоять у десятковому дробові на початку числа, завжди незначущі і слугують лише для вказування місця коми у десятковому дробові. Наприклад, число 0,02 містить одну значущу цифру (2). Нулі, що стоять між цифрами, завжди значущі. Наприклад, у числі 0,301 три значущих цифри.

Нулі у кінці числа можуть бути значущими і незначущими. Нулі, що *стоять у кінці числа після коми у десятковому дробові*, вважаються значущими. Наприклад, у числі 190,70 п'ять значущих цифр. Нулі, що стоять у кінці цілого числа, можуть бути значущими, а можуть просто вказувати на порядок числа. Наприклад, у числі 300 може бути одна значуща цифра (цифра 3), дві значущих цифри (цифри 3 і 0) і три значущих цифри (цифри 3, 0 і 0). Щоб уникнути невизначеності, рекомендується у таких випадках представити число у вигляді добутку числа, що містить тільки значущі цифри, на 10^n . Наприклад, якщо в числі 300 одна значуща цифра, то його треба записати як $3 \cdot 10^2$, якщо дві значущі цифри – $3,0 \cdot 10^2$, якщо три значущі цифри – $3,00 \cdot 10^2$.

Вище було розглянуто нестроге правило для оцінки значності добутку або частці від ділення. Розглянемо правила визначення значності при інших арифметичних діях.

Правило 2. При додаванні або відніманні значність суми або різниці визначається значністю числа, що має найменшу кількість десяткових знаків (має найбільшу абсолютну недостовірність). Числа, що мають степені, перетворюють, приводячи показники степенів доданків до найбільшого.

Приклад 1.6. Скільки значущих цифр необхідно залишити у результаті додавання таких значень концентрацій гідроксид-іонів (моль/дм³): $4,00 \cdot 10^{-2}$; $5,55 \cdot 10^{-3}$ і $1 \cdot 10^{-6}$.

Розв'язування

1. Перетворимо числа, приводячи показники степенів до найбільшого. Одержимо:

$$4,00 \cdot 10^{-2}; 0,555 \cdot 10^{-2}; 0,0001 \cdot 10^{-2}.$$

2. Яка сума всіх концентрацій гідроксид-іонів (моль/дм³) ?

$$4,00 \cdot 10^{-2} + 0,555 \cdot 10^{-2} + 0,0001 \cdot 10^{-2} = 4,5551 \cdot 10^{-2}.$$

Врахуємо, що число $4,00 \cdot 10^{-2}$ має найменшу кількість десяткових знаків (найбільшу абсолютну недостовірність) – у другому десятковому знаку після коми, тому результат (суму) необхідно виразити числом, що містить дві цифри після коми.

$$c(\text{OH}^{1-}) = 4,56 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Відповідь: $c(\text{OH}^{1-}) = 4,56 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Правило 3. При піднесенні числа у степінь відносна недостовірність збільшується у число разів, що рівне показнику степеня.

Так, при піднесенні числа у квадрат відносна недостовірність збільшується у два рази.

При добуванні кореня квадратного також необхідно враховувати відносну недостовірність підкореневого числа.

Правило 4. Відносна недостовірність результату добування кореню вдвічі менша відносної недостовірності підкореневого числа.

Приклад 1.7. Добути корінь квадратний з числа 10,00 і визначити число значущих цифр у результаті.

Розв'язування

1. Яка абсолютна недостовірність числа 10,00, що стоїть під коренем ?

При визначенні абсолютної недостовірності числа, якщо немає спеціальних вказівок, то допускають, що остання цифра може змінюватися в інтервалі ± 1 .

Абсолютна недостовірність числа 10,00 дорівнює 0,01.

2. Яка відносна недостовірність числа 10,00, що стоїть під коренем ?

$$\frac{0,01}{10,00} = 0,001.$$

3. Яка відносна недостовірність результату добування кореня ?
 $0,001 : 2 = 0,0005$.

4. Яке значення кореня квадратного з числа 10,00 ?

$$\sqrt{10,00} = 3,1623 .$$

5. Яка абсолютна недостовірність результату добування кореня ?

$$0,0005 \cdot 3,1623 \cong 0,002 .$$

6. Скільки значущих цифр має результат добування кореня ?

Оскільки абсолютна недостовірність результату добування кореня є у третьому десятковому знаку після коми, одержаний результат заокруглюємо до третього десяткового знаку після коми.

$$\sqrt{10,00} = 3,162 .$$

Таким чином, після добування кореня квадратного кількість значущих цифр у результаті збільшилася у порівнянні з кількістю значущих цифр числа під коренем.

Відповідь: $\sqrt{10,00} = 3,162$; в результаті необхідно вказувати чотири значущих цифри.

Правило 5. При логарифмуванні числа кількість значущих цифр у мантісі дорівнює кількості цифр, яку містив нестепеновий член числа. Характеристика логарифму не входить у кількість значущих цифр, оскільки вона вказує лише на порядок числа, котре логарифмують.

Приклад 1.8. Обчислити рН розчину, якщо молярна концентрація гідроген-іонів у ньому дорівнює $6,6 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³. Визначити кількість значущих цифр у результаті.

Розв'язування

1. Яке значення рН розчину ?

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^{1+}) = -\lg 6,6 \cdot 10^{-11} = 11 - 0,8195 = 10,1805 .$$

2. Скільки значущих цифр в результаті ?

Перші дві цифри (1 і 0) в результаті одержуються при логарифмуванні степеневого члена 10^{-11} і визначають характеристику логарифму. Нестепеновий член числа, що логарифмували, містив дві значущі цифри (6 і 6), тому мантіса повинна містити також дві значущі цифри (1 і 8).

Відповідь: рН = 10,18. Кількість значущих цифр зростає від двох до чотирьох.

Правило 6. При обчисленні антилогарифму кількість значущих цифр у нестепеновому члені одержаного числа дорівнює кількості цифр у мантісі.

Приклад 1.9. рН розчину дорівнює 5,63. Обчислити молярну концентрацію гідроген-іонів у розчині. Визначити кількість значущих цифр у результаті.

Розв'язування

1. Яка концентрація гідроген-іонів у розчині ?

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^{1+}) ; \lg c(\text{H}^{1+}) = -\text{pH} .$$

$$c(\text{H}^{1+}) = \text{antlg}(-\text{pH}) ; c(\text{H}^{1+}) = \text{antlg}(-5,63) = 2,344 \cdot 10^{-6} .$$

2. Скільки значущих цифр в результаті ?

Мантіса логарифму містила дві значущих цифри (6 і 3), тому нестепеновий член результату також повинен містити дві значущі цифри (2 і 3). Тому число $2,344 \cdot 10^{-6}$ заокруглюємо до $2,3 \cdot 10^{-6}$.

Відповідь: $c(\text{H}^{1+}) = 2,3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Кількість значущих цифр при обчисленні антилогарифму зменшилася з трьох до двох.

Із прикладів 1.8 і 1.9 видно, що при обчисленні логарифмів кількість значущих цифр зростає, а при обчисленні антилогарифмів кількість значущих цифр зменшується.

1.4. Контрольні питання

1. Навести 5-7 прикладів аналітичних сигналів, вимірювання яких лежить в основі методів хімічного аналізу.
2. Які класифікації похибок хімічного аналізу Вам відомі? Наведіть класифікацію похибок за характером причин, що їх викликають.
3. Дати визначення систематичної і випадкової похибки.
4. Перерахувати відомі вам джерела систематичних похибок у гравіметричному і титриметричному методах аналізу.
5. Як можна оцінити систематичну похибку бюретки, піпетки, мірної колби?
6. Як можна зменшити систематичну похибку піпетки?
7. Вказати, які причини викликають систематичну, а які – випадкову похибку зважування:
 - а) поглинання вологи з повітря гігроскопічною речовиною;
 - б) неточний відлік поділок за шкалою;
 - в) торкання циліндру демпферної системи аналітичних терезів з оболонкою;
 - г) нерівноплічність коромисла;
 - д) випаровування вологи при зважуванні вологих предметів;
 - ж) невивірені різноважки;
 - з) невідповідність температури тіла, що зважують, з температурою повітря вагової кімнати.
8. Якими способами можна зменшити систематичну похибку:
 - а) при зважуванні;
 - б) при осадженні і промиванні осаду;
 - в) при титруванні з індикаторами?
9. Якими причинами обумовлені грубі похибки (промахи)?
10. Навести класифікацію похибок аналізу за походженням.
11. Які похибки називають інструментальними, а які – методичними? Як їх можна виявити і усунути?

12. Що таке „холостий” дослід? Як з його допомогою можна оцінити величину реактивної похибки?
13. Дати визначення абсолютної і відносної похибки.
14. Що таке дійсне значення визначуваної величини?
15. Що таке правильність і відтворюваність аналізу?
16. Що таке стандартний зразок? Яким чином з допомогою стандартного зразка оцінюють правильність методу або методики аналізу?
17. Описати прийоми релятивізації та рандомізації похибок.
18. Яким шляхом можна зменшити випадкову похибку при виконанні експерименту?
19. Що таке паралельні результати аналізу?
20. Які вимірювання називають непрямыми?
21. Як можна оцінити недостовірність одиничних вимірювань?
22. Що таке сумарна гранична (максимальна) похибка результату аналізу?
23. Сформулювати правила обчислення сумарної граничної систематичної похибки результату аналізу.
24. Які цифри називають значущими?
25. Навести приклади чисел, у яких нуль є значущим і незначущим?
26. Скільки значущих цифр у числах: 500; 0,1008; 4,2000; 2,004?
27. Як встановити кількість значущих цифр у результатах обчислень при додаванні та відніманні, множенні та діленні, піднесенні до степеня, при добуванні кореня квадратного та логарифмуванні?
28. Сформулювати правило доповнення при заокругленні чисел.

Розділ 2

ОЦІНЮВАННЯ ВИПАДКОВИХ ПОХИБОК ЗА ДОПОМОГОЮ АПАРАТУ МАТЕМАТИЧНОЇ СТАТИСТИКИ

2.1. Основні поняття класичної статистики

Статистика дає математичний опис випадкових процесів, наприклад, впливу випадкової похибки на результати хімічного аналізу.

Числові значення, які взяті для статистичної обробки, називаються **випадковими величинами** і позначаються x_1, x_2, \dots, x_n .

Класична математична статистика розглядає ідеалізований випадок – безмежно велику кількість паралельних спостережень і вводить поняття **генеральної сукупності** і **вибірки** з неї. Розглянемо ці два поняття.

Уся абстрактно мислима кількість випадкових величин (від $-\infty$ до $+\infty$) носить назву **генеральної сукупності**. Обмежена множина випадкових величин, еквівалентних одна одній із статистичної точки зору, наприклад, результати повторних аналізів речовини, які виконані одним і тим же аналітичним методом, називається **вибіркою (або вибірковою сукупністю)**. Найважливішими характеристиками (параметрами) випадкових величин є **середнє значення** і **стандартне відхилення**.

Розрізняють характеристики генеральної сукупності, що не залежать від числа спостережень (μ, σ, σ^2), і вибіркові характеристики випадкових величин, що залежать від числа спостережень (\bar{x}, s^2, s).

Якщо між можливими значеннями випадкової величини x і густиною (щільністю) ймовірності їх появи ($\varphi(x)$) можливо встановити певне математичне співвідношення, то воно називається **законом (або функцією) розподілу випадкової величини**. Закон розподілу є важливішою характеристикою випадкової величини.

Одна із основних задач хіміка-аналітика при оцінці випадкових похибок хімічного аналізу – знаходження функції

(закону) розподілу, якою описуються експериментальні дані хімічного аналізу. З математичної статистики випливає, що випадкова величина x вважається заданою, якщо відома її функція розподілу $\varphi(x)$. Ця функція може бути представлена графічно, у вигляді алгебраїчної залежності або таблиці. Численними дослідженнями показано, що у більшості аналітичних визначень при наявності генеральної сукупності результати хімічного аналізу підкоряються **закону нормального розподілу (розподіл Гаусса)**:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-(x-\mu)^2 / 2\sigma^2},$$

де μ – **математичне сподівання** (середнє значення генеральної сукупності);

σ^2 – **дисперсія** (μ та σ^2 – параметри генеральної сукупності);

$\varphi(x)$ – густина ймовірності нормального розподілу (величина, яка характеризує ймовірність появи окремого виміру x_i).

Графічне зображення нормального розподілу випадкової величини x показано на рис. 2.1.

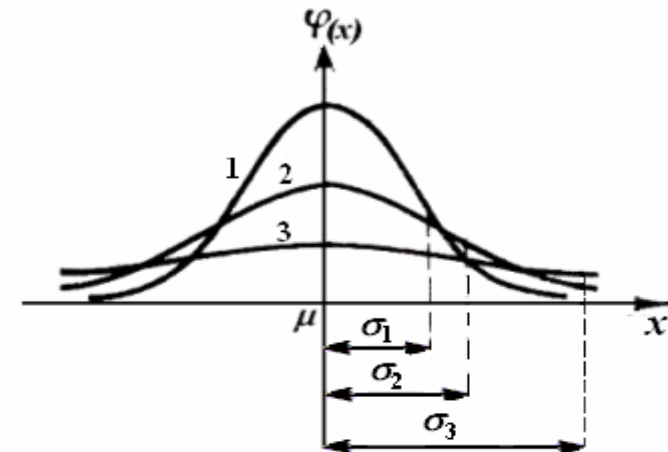


Рис. 2.1. Вид кривих густини ймовірності нормального розподілу за різних параметрів σ

Дисперсія σ^2 (генеральна дисперсія) (позначається також V) характеризує розсіювання випадкових величин x_i відносно μ . Позитивне значення кореня квадратного із дисперсії називають **генеральним стандартним відхиленням** σ і також використовують для характеристики розсіювання випадкової величини x у генеральній сукупності відносно μ . З кривої нормального розподілу параметр σ визначається як половина відстані між точками перегину на кривій, а параметр μ є центром розсіювання випадкових величин, якщо вони підчиняються закону нормального розподілу.

Закон нормального розподілу для обробки результатів хімічного аналізу застосовують лише у тому випадку, коли є велике число даних ($n > 20-30$), при цьому можна вважати, що вибірка достатньо повно представляє собою генеральну сукупність і замість генеральних параметрів μ та σ користуються вибірковими параметрами – середнім значенням вибірки (\bar{x}) і вибірковим стандартним відхиленням (s).

Середнє значення вибірки (вбіркове середнє) знаходять як середньоарифметичне із результатів окремих вимірювань, тобто суму випадкових величин у вибірці ділять на число випадкових величин:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

Вбіркове стандартне відхилення дуже великої вибірки s ($n > 20$) знаходять як корінь квадратний з суми квадратів відхилень між випадковими величинами і середнім значенням вибірки, поділений на число випадкових величин вибірки (число паралельних результатів):

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

Вбіркові параметри \bar{x} і s (параметри вибіркової сукупності) тим ближче до генеральних параметрів (μ та σ), чим більша вибірка.

Якщо взяти ряд вибірок з певною кількістю значень з однієї генеральної сукупності і для кожної вибірки визначити

середнє арифметичне значення \bar{x}_i , то одержимо ряд випадкових величин $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_n$, значення яких групуються навколо свого математичного сподівання μ , яке співпадає з математичним сподіванням одиничних результатів аналізу. Однак, розсіювання середніх менше, ніж розсіювання одиничних результатів. Згідно до теорії, дисперсія середнього арифметичного ($V_{\bar{x}}$) в n разів менша дисперсії одиничного

результату (V), а стандартне відхилення середнього ($s_{\bar{x}}$) в \sqrt{n} разів менше стандартного відхилення одиничного результату:

$$V_{\bar{x}} = \frac{V}{n}; \quad s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Середнє значення \bar{x} , стандартне відхилення для одиничного результату s і стандартне відхилення для середнього $s_{\bar{x}}$ мають ту ж розмірність, що й величина, яка вимірюється.

Дані хімічного аналізу, як правило, підпорядковуються закону нормального розподілу. Однак, треба уважно ставитись до результатів, одержаних радіохімічними та біологічними методами і при аналізі відносно неоднорідних проб. Якщо виникає сумнів у правомірності застосування закону нормального розподілу, то необхідно провести перевірку нормальності розподілу результатів аналізу, наприклад, шляхом побудови і аналізу **гістограми** (ступінчастої діаграми) [3] (рис. 2.3, 2.4). У протилежному випадку треба застосовувати інший вид розподілу.

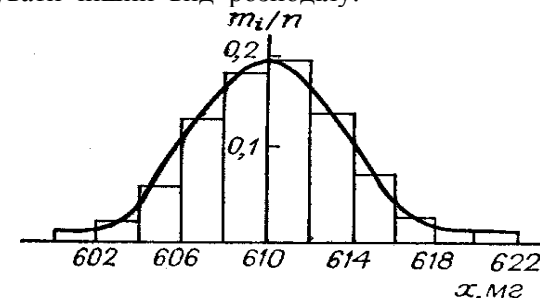


Рис. 2.3. Гістограма результатів хімічного аналізу

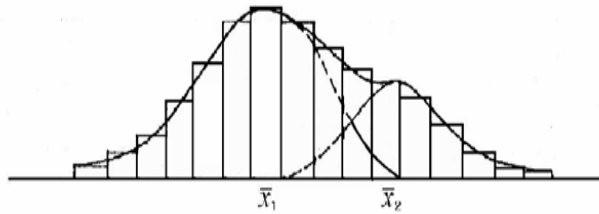


Рис. 2.4. Гістограма результатів хімічного аналізу при наявності систематичної похибки у частині результатів

Якщо випадкові величини x_i (результати аналізу) розподілені нормально, то й їхні випадкові похибки ($\Delta x_i = x_i - \mu$) також розподілені нормально.

При обробці даних хімічного аналізу, як правило, використовують закон нормального розподілу випадкових похибок у **нормованому** вигляді, тобто випадкову похибку ($x_i - \mu$) виражають в одиницях стандартного відхилення:

$$U = \frac{x_i - \mu}{\sigma} = \frac{\Delta x}{\sigma}$$

і одержана випадкова величина U також розподілена нормально.

Аналогічно нормують і випадкову похибку середнього арифметичного \bar{x} :

$$U_{\bar{x}} = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma_{\bar{x}}} = \frac{\Delta \bar{x}}{\sigma} \cdot \sqrt{n}$$

При багаторазовому повторенні одного і того ж хіміко-аналітичного визначення оцінку випадкової похибки можна зробити тільки з деякою ймовірністю, тобто, користуючись статистичними методами, можна лише вказати ймовірність появи випадкової похибки не більше деякої величини. Тому оцінку випадкової похибки проводять з допомогою двох взаємопов'язаних статистичних параметрів (критеріїв):

– **ширини довірчого (надійного) інтервалу**, у межах якого можуть знаходитися результати окремих аналізів;

– **довірчої ймовірності** або **надійності** (P) того, що результати окремих аналізів попадають у цей інтервал.

Оскільки розрізняють випадкову похибку одиничного результату (Δx) і випадкову похибку середнього ($\Delta \bar{x}$), то довірчим інтервалом і довірчою ймовірністю характеризують як результати окремих аналізів (а також випадкові похибки окремих аналізів), так і середнє значення (і випадкові похибки середнього). Для знаходження довірчої ймовірності при заданому довірчому інтервалі (або навпаки) при статистичній обробці даних **багаторазового** аналізу користуються табульованими значеннями інтегралу $\Theta(U)$ (додаток 1):

$$\Theta(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^U e^{-U^2/2} \cdot dU,$$

який називають **нормованою функцією Лапласа (або Гаусса-Лапласа)**. Як видно із цієї формули, інтеграл (а, отже, і довірча ймовірність), розраховується тільки для додатних значень нормованого довірчого інтервалу U , оскільки **нормований нормальний розподіл**, як і звичайний розподіл (крива Гаусса), симетричний.

Для знаходження довірчої ймовірності того, що випадкова величина потрапляє у заданий інтервал U , табличні значення ймовірності треба збільшувати вдвічі.

Так як

$$U = \frac{x - \mu}{\sigma},$$

то, якщо випадкова похибка $|x - \mu|$ при багаторазовому аналізі не перевищує $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ та $\pm 3\sigma$, що відповідає значенню $U = \pm 1$; ± 2 ; ± 3 , довірча ймовірність буде дорівнювати відповідно **0,6826** (0,3413·2); **0,9544** (0,4772·2) і **0,9973** (0,49865·2). Ці три значення корисно запам'ятати.

Ці властивості кривої нормального розподілу дозволяють робити висновки про ймовірну величину випадкової похибки вимірювання при відомому стандартному відхиленні методу вимірювання.

Якщо величина σ відома (зазвичай стандартне відхилення s дуже великої вибірки приймають за величину, наближену до σ), то можна стверджувати, що 68,3% всіх одиничних

вимірювань мають випадкову похибку не більше $\pm 1\sigma$; 95,4%, всіх вимірювань мають випадкову похибку не більше $\pm 2\sigma$; 99,7% всіх вимірювань мають випадкову похибку не більше $\pm 3\sigma$. Звідси видно, що стандартне відхилення методу вимірювання (аналізу) є цінним параметром для оцінювання величини випадкових похибок паралельних вимірювань.

2.2. Приклади застосування функції нормованого розподілу Гаусса-Лапласа для обробки результатів хімічного аналізу

У тих випадках, коли значення вибіркового стандартного відхилення близьке до генерального, статистична оцінка результатів аналізу не викликає труднощів.

Приклад 2.1. Середнє арифметичне значення з ряду визначень масової частки (%) силіцій діоксиду у зразку силікату становить 58,4; стандартне відхилення дорівнює 0,6%. Знайти довірчу ймовірність (P) того, що результат одиничного аналізу не вийде за межі $57,0\% \leq x_i \leq 59,8\%$.

Розв'язування

1. Які допустимі інтервали відхилень від середнього значення?

$$|x_1 - \bar{x}| = |Dx_1| = 58,4 - 57,0 = 1,4(\%);$$

$$|x_2 - \bar{x}| = |Dx_2| = 59,8 - 58,4 = 1,4(\%).$$

Допустимі інтервали коливань в обидві сторони від середнього значення рівні. Отже, рівні й значення нормованого довірчого інтервалу U для одиничного вимірювання.

2. Яке значення U ?

$$|U| = \frac{|\Delta x|}{\sigma} \approx \frac{|\Delta x|}{s} = \frac{1,4}{0,6} = 2,33.$$

3. Яке значення функції Лапласа?

Із таблиці додатку 1 для $U = 2,33$ функція Лапласа $\Theta = 0,4893$.

4. Яка довірча ймовірність того, що одиничний результат аналізу не вийде за межі $57,0 \div 59,8$?

$$P = 0,4893 \cdot 2 = 0,9786 \approx 0,979.$$

Відповідь: довірча ймовірність (P) наближено дорівнює 0,979 для $57,0\% \leq w(\%)(\text{SiO}_2) \leq 59,8\%$.

Приклад 2.2. Середнє арифметичне значення масової частки (%) Фосфору у чавуні за даними 8 паралельних аналізів становить 0,395. Генеральне стандартне відхилення дорівнює 0,018%. Яка довірча ймовірність того, що одиничний результат і середнє арифметичне значення належать інтервалу $0,370 \div 0,420$ (%)?

Розв'язування

1. Які допустимі інтервали відхилень від середнього значення?

$$|x_1 - \bar{x}| = |Dx_1| = 0,395 - 0,370 = 0,025;$$

$$|x_2 - \bar{x}| = |Dx_2| = 0,420 - 0,395 = 0,025.$$

Допустимі інтервали відхилень в обидві сторони від середнього значення рівні. Отже, будуть рівні й значення нормованого довірчого інтервалу U .

2. Яке значення U для одиничного результату аналізу?

$$|U| = \frac{|\Delta x|}{\sigma} = \frac{0,025}{0,018} = 1,39.$$

3. Яке значення функції Лапласа для нормованого довірчого інтервалу одиничного результату аналізу?

Із таблиці додатку 1 для $U = 1,39$ функція Лапласа $\Theta = 0,4192$.

4. Яка довірча ймовірність того, що одиничний результат аналізу належить інтервалу $0,370 \div 0,420$?

$$P = 0,4192 \cdot 2 = 0,8384 \approx 0,838.$$

5. Яке значення стандартного відхилення від середнього значення?

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0,018}{\sqrt{8}} = 0,00636 .$$

6. Яке значення нормованого довірчого інтервалу для середнього значення ?

$$U_{\bar{x}} = \frac{|\Delta \bar{x}|}{\sigma_{\bar{x}}} = \frac{0,025}{0,00636} = 3,93 .$$

7. Яке значення функції Лапласа для нормованого довірчого інтервалу середнього ?

Із таблиці додатку 1 для $U = 3,93$ функція Лапласа $\Theta = 0,499950$.

8. Яка довірна ймовірність того, що середнє не вийде за межі $0,370 \div 0,420$ (або яка ймовірність того, що випадкова похибка середнього буде не більше $0,025\%$) ?

$$P = 0,499950 \cdot 2 = 0,9999 .$$

Для середнього арифметичного довірна ймовірність значно зростає.

Відповідь: $P = 0,838$ для $0,370 \leq w_i(\%)(P) \leq 0,420$;
 $P = 0,9999$ для $0,370 \leq \bar{w}(\%)(P) \leq 0,420$.

2.3. Статистика малих вибірок. Розподіл Стюдента

У хімічному аналізі кількість речовини в пробі встановлюють, як правило, за невеликою кількістю паралельних визначень ($2 \leq n < 20$). У цих випадках для оцінки відтворюваності і випадкової похибки користуються методами математичної статистики, розробленої для малого числа значень. Результати аналізу при цьому повинні завідомо мати нормальний розподіл або близький до нормального.

В основі мікростатистичних оцінок нормального розподілу випадкових величин лежить **розподіл Стюдента**⁴, який зв'язує між собою три основні характеристики вибіркової сукупності: ширину довірчого інтервалу, відповідну йому

⁴ Стюдент – псевдонім англійського математика і хіміка Госсета

довірчу ймовірність і об'єм вибірки n (або **число ступенів вільності f**).

Число ступенів вільності – це число **незалежних** змінних у вибірковій сукупності.

Результати паралельних аналізів розглядають як випадкову вибірку з генеральної сукупності і обчислюють середнє значення та дисперсію малопредставницької вибірки.

Середнє значення вибірки – це сума випадкових величин у вибірці, поділена на їх число:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} .$$

Дисперсія вибірки (позначається V або s^2) характеризує розсіювання результатів відносно середнього. При $n < 20$ дисперсію вибірки знаходять за формулою:

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

де $n - 1$ – число ступенів вільності (f).

Число ступенів вільності f у даному випадку дорівнює $n - 1$, так як необхідність знаходження середнього виключає один ступінь вільності із числа незалежних змінних n .

Зверніть увагу, що у рівнянні для обчислення дисперсії **малопредставницької вибірки** у знаменнику стоїть $n - 1$. Величина $n - 1$ показує, що розсіювання значень можна визначити тільки за умови $n > 1$, а при $n = 1$ поняття розсіювання втрачає сенс.

Для характеристики розсіювання результатів у вибірковій сукупності використовують також **стандартне відхилення s** і **відносне стандартне відхилення s_r** .

Стандартне відхилення (s) при $n < 20$ знаходять як корінь квадратний з суми квадратів відхилень між випадковими величинами і середнім значенням вибірки, поділеної на число ступенів вільності випадкових величин вибірки:

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

Даний вираз для стандартного відхилення незручний для швидкого обчислення.

Співвідношення

$$s = \sqrt{\frac{\left(\sum_{i=1}^n x^2\right) - n(\bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{або} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left[\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2 / n\right]}{n-1}}$$

абсолютно еквівалентні наведеному вище і дозволяють швидше проводити розрахунок.

Відносне стандартне відхилення (s_r) може бути виражено у частинах одиниці або у відсотках:

$$s_r' = \frac{s}{x} \quad \text{або} \quad s_r(\%)' = \frac{s}{x} \cdot 100.$$

Відносне стандартне відхилення, яке виражається у відсотках, називається **коефіцієнтом варіації**.

Дисперсія, стандартне відхилення і відносне стандартне відхилення характеризують відтворюваність застосованого методу аналізу. Ці параметри можуть бути тим точніше оцінені, чим більше даних використано при їх обчисленні. Цю обставину слід враховувати при виборі даних для характеристики відтворюваності методу аналізу.

Більшість дослідників для характеристики відтворюваності методу використовують величину стандартного відхилення s , а не дисперсії V , оскільки стандартне відхилення виражається у тих же одиницях, що й вимірювана величина.

Дисперсію середнього значення для малопредставницької вибірки знаходять за формулою:

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

і **стандартне відхилення для середнього значення** становить:

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

Розподіл Стьюдента – це розподіл нормованої випадкової величини t . Якщо раніше в статистиці великих вибірок ми розглядали нормовану випадкову величину $U_{\bar{x}}$ як міру відхилення середнього результату аналізу від математичного сподівання μ (в одиницях генерального стандартного відхилення середнього $\sigma_{\bar{x}}$), то $t_{\bar{x}}$ – аналогічна міра, оцінена в одиницях вибіркового стандартного відхилення середнього результату $s_{\bar{x}}$:

$$U_{\bar{x}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\sigma_{\bar{x}}} = \frac{D\bar{x} \cdot \sqrt{n}}{\sigma}; \quad t_{\bar{x}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s_{\bar{x}}} = \frac{D\bar{x} \cdot \sqrt{n}}{s}.$$

Аналогічно можна порівняти величини U і t , нормовані відповідно в одиницях генерального і вибіркового стандартного відхилення для **одиночного** результату.

$$U_{x_i} = \frac{|x_i - \mu|}{\sigma} = \frac{Dx}{\sigma}; \quad t_{x_i} = \frac{|x_i - \mu|}{s} = \frac{Dx}{s}.$$

$t_{\bar{x}} = t_{x_i}$ і позначається спрощено t .

Величини U та t не рівні між собою, оскільки $\sigma \neq s$, але $t \rightarrow U$, так же, як і $s \rightarrow \sigma$ при $n \rightarrow \infty$.

На відміну від U коефіцієнт Стьюдента t залежить не тільки від заданої довірчої ймовірності, а й від числа ступенів вільності, яке використовується для обчислення стандартного відхилення.

⁵ Сума квадратів випадкових величин U_{x_i} ($\chi^2 = \sum_{i=1}^n U_{x_i}^2$) має

свій закон розподілу, який називається χ^2 -розподілом (хі-квадрат) з числом ступенів вільності $f = n - 1$.

Аналітичний вираз розподілу Стьюдента $\varphi(t)$ (густини ймовірності t -розподілу) складний і громіздкий, тому його, як правило, представляють у табличному (додаток 2) або у графічному виді (рис 2.5).

Вид кривих густини ймовірності $\varphi(t)$ для трьох значень ступенів вільності (f) наведений на рис. 2.5.

Для $f \rightarrow \infty$ крива $\varphi(t)$ співпадає з кривою нормованого стандартного розподілу $\varphi(U)$. Для малих вибірок крива $\varphi(t)$ йде більш полого, повільніше наближаючись до осі абсцис при більших значеннях $|t|$.

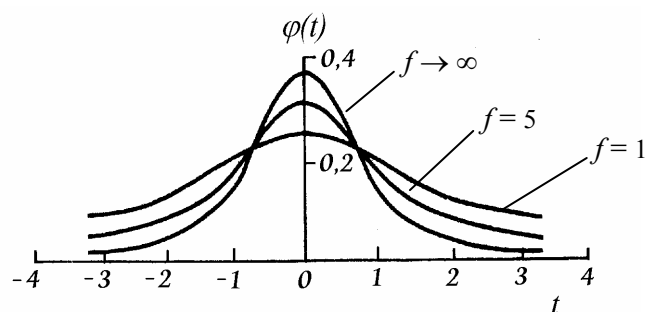


Рис. 2.5. Залежність густини ймовірності $\varphi(t)$ від ширини довірчого інтервалу t у розподілі Стьюдента за різної кількості ступенів вільності f

Звідси випливає, що за однакової ширини довірчого інтервалу довірна ймовірність, оцінена за Стьюдентом, завжди менша довірчої ймовірності нормованого розподілу Гаусса-Лапласа, а за однакової довірчої ймовірності ширина довірчого інтервалу, оцінена за Стьюдентом, завжди більша, ніж за розподілом Гаусса-Лапласа. Іншими словами, *оцінка за Стьюдентом шляхом розширення довірчого інтервалу враховує неповноту статистичної вибірки.*

2.4. Приклади застосування розподілу Стьюдента при обробці результатів хімічного аналізу

2.4.1. Знаходження довірчого інтервалу та інтервальних меж для середнього значення

Під час обробки даних хімічного аналізу розраховують середнє значення \bar{x} і характеризують відтворюваність методу аналізу дисперсією V , стандартним відхиленням s або відносним стандартним відхиленням s_r . Крім того, результати аналізу характеризують шириною довірчого інтервалу для середнього значення $(\pm \Delta \bar{x})^6$. Він обмежує ту область, якій при заданій довірчій ймовірності (та при відсутності систематичних похибок) належить дійсне значення. Цей інтервал можна розрахувати, користуючись формулою:

$$t = \frac{\Delta \bar{x} \cdot \sqrt{n}}{s}, \quad \text{звідки} \quad \Delta \bar{x} = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

Значення t (коефіцієнта Стьюдента) знаходять за таблицею додатку 2, величина його залежить як від заданої довірчої ймовірності P , так і від числа паралельних визначень n . У хімічному аналізі, як правило, задають довірчу ймовірність 0,95.

Якщо виникає необхідність оцінити достовірність **одиночного** результату малопредставницької (репрезентативної) вибірки, для тієї ж довірчої ймовірності розраховується довірчий інтервал для одиночного результату за формулою:

$$\Delta x = \pm t \cdot s.$$

Приклад 2.3. При визначенні оптичної густини розчинів комплексу нікол(II)-катионів з диметилглюксимом при постійній концентрації Ni^{2+} -іонів були одержані такі значення оптичної густини: 0,292; 0,294; 0,290; 0,290; 0,295. Знайти межі довірчого інтервалу для середнього значення оптичної

⁶ Випадкову похибку **непрямих вимірювань**, якщо відомі випадкові похибки окремих метрологічних операцій, характеризують **абсолютним або відносним стандартним відхиленням** (див. п.2.6).

густини розчину при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносно похибку визначення середнього (%).

Розв'язування

1. Позначимо значення оптичної густини за x і знайдемо середнє значення:

$$\bar{x} = \frac{0,292 + 0,294 + 0,290 + 0,290 + 0,295}{5} = 0,292.$$

2. Яке стандартне відхилення для одиничного вимірювання?

$$s = \sqrt{\frac{(0,292-0,292)^2 + (0,294-0,292)^2 + 2 \cdot (0,290-0,292)^2 + (0,295-0,292)^2}{4}} = 0,0023.$$

3. Яка ширина довірчого інтервалу для середнього значення (випадкова похибка середнього)?

$$\Delta \bar{x} = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{2,78 \cdot 0,0023}{\sqrt{5}} = 0,00286 \approx 0,003.$$

4. Яка відносна похибка визначення середнього (%)?

$$\pm \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100 = \pm \frac{0,00286}{0,292} \cdot 100 = \pm 0,979 \approx \pm 0,98.$$

5. Які межові значення величини, що вимірюється?

$$\bar{x} + \Delta \bar{x} = 0,292 + 0,003 = 0,295.$$

$$\bar{x} - \Delta \bar{x} = 0,292 - 0,003 = 0,289.$$

Відповідь: істинне значення оптичної густини з ймовірністю 0,95 буде знаходитися в інтервалі (0,289 ÷ 0,295); відносна похибка визначення середнього становить ±0,98%.

У розглянутому прикладі статистично обробляються не результати аналізу, а виміряні значення показав приладу.

Результати обчислень не можуть бути виражені точніше, ніж ті, що використані для

статистичної обробки. Розрахунок \bar{x} , s , $\Delta \bar{x}$ проводять завжди із збереженням однієї зайвої цифри, у порівнянні з числом цифр, використаних для обробки даних. У кінцевому результаті цю зайву цифру заокруглюють. Результат вимірювання та його похибка повинні бути виражені числами з однакою кількістю знаків після коми.

Одержані експериментальні дані та результати статистичної обробки рекомендується подавати у вигляді такої таблиці (табл. 2.1.):

Таблиця 2.1

Експериментальні дані фотометричного визначення оптичної густини розчину Ni^{2+} -іонів з диметилглюксимом та їх статистична обробка

x_i	N	\bar{x}	s	$\frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$
0,292 0,294 0,290 0,290 0,295	5	0,292	0,0023	0,003	0,289 ÷ ÷ 0,295

Приклад 2.4. При визначенні масової частки (%) Ніколу у сталі середнє з восьми значень дорівнює 1,76. Вибіркове стандартне відхилення дорівнює 0,08%. Знайти коефіцієнт варіації та межі довірчого інтервалу для середнього і для одиничного результату аналізу при $P = 0,95$.

Розв'язування

1. Яке значення коефіцієнта варіації?

$$s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100 = \frac{0,08}{1,76} \cdot 100 = 4,54.$$

2. Яке значення коефіцієнта Стьюдента t при $P = 0,95$ та $n = 8$?

З таблиці додатку 2 $t_{P,f} = t_{0,95;7} = 2,37$.

3. Яка ширина довірчого інтервалу для середнього значення?

$$\Delta \bar{x} = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{2,37 \cdot 0,08}{\sqrt{8}} = 0,067 \approx 0,07(\%).$$

4. Які межові значення середнього ?

$$\bar{x} + \Delta \bar{x} = 1,76 + 0,07 = 1,83 (\%).$$

$$\bar{x} - \Delta \bar{x} = 1,76 - 0,07 = 1,69 (\%).$$

5. Яка ширина довірчого інтервалу для одиничного результату ?

$$\Delta x_i = t \cdot s = 2,37 \cdot 0,08 = 0,19.$$

6. Які межові значення для одиничного результату ?

$$\bar{x} + \Delta x_i = 1,76 + 0,19 = 1,95 (\%).$$

$$\bar{x} - \Delta x_i = 1,76 - 0,19 = 1,57 (\%).$$

Відповідь: $1,69 \leq \bar{x} \leq 1,83$; $1,57 \leq x_i \leq 1,95$.

Розрахунок середнього значення \bar{x} , дисперсії V , стандартного відхилення для середнього результату $s_{\bar{x}}$, довірчого інтервалу для середнього $|\Delta \bar{x}|$ та інтервальних меж середнього $\bar{x} \mp \Delta \bar{x}$ можна виконати з допомогою калькулятора. Однак, при використанні комп'ютерної програми «STAT» ця робота значно спрощується. Текст програми знаходиться у додатку 3.

2.4.2. Перевірка результатів на наявність грубих похибок (промахів)

Методи математичної статистики дозволяють провести перевірку результатів на наявність грубих похибок (промахів), використовуючи різні критерії. Самим найпростішим із них є **критерій 3s**. Грубою похибкою вважається результат, відхилення якого від середнього $(x_i - \bar{x})$ виходить за межі величини $3s$. У розрахунок середнього значення і стандартного відхилення s включається підозрюваний на промах результат x_i , який, на наш погляд, недопустимо малий або великий. Якщо нерівність $|x_i - \bar{x}| > 3s$ буде мати місце для декількох значень, то

відкидають спочатку лише те значення, для якого відхилення одиничного результату від середнього $|x_i - \bar{x}|$ виявилось найбільшим. Із значень x_i , які залишились, обчислюють нові значення середнього \bar{x} , стандартного відхилення s і повторюють перевірку результатів на грубу похибку.

Перевірку результатів на грубу похибку можна провести без обчислення стандартного відхилення, використовуючи **Q-критерій**. За результатами аналізів обчислюють Q-критерій

$$(Q_{обч.}) \text{ за формулою: } Q_{обч.} = \frac{x_i - x_c}{R},$$

де x_i – результат з підозрою на промах;

x_c – результат, сусідній за значенням;

R – розмах варіювання або діапазон вибірки (різниця між граничними значеннями вимірюваної величини) $R = x_{max} - x_{min}$.

Обчислену величину Q-критерію співставляють із табличним значенням ($Q_{табл.}$) для даного n і довірчої ймовірності P (додаток 4). Наявність грубої похибки доведено, якщо $Q_{обч.} > Q_{табл.}$. Якщо сумнів викликає не одне, а декілька значень, то порядок їх перевірки на грубу похибку такий же, як за критерієм 3s. Q-критерій дозволяє швидко виключати грубі похибки.

У результаті бракування (відкидання) підозрюваних на промах результатів може бути виключено не більше однієї третини всіх значень. Якщо виключенню підлягає більше число значень, всі одержані результати аналізу вважають незадовільними і аналізи повторюють, ретельно перевіряючи умови їх виконання.

2.4.3. Перевірка наявності систематичної похибки у визначенні за результатами аналізу стандартного зразка

Якщо у лабораторії є відповідні **стандартні зразки**, встановлений вміст в яких визначуваного елементу вважається за дійсний, то за результатами аналізу стандартних зразків можна судити про наявність або відсутність систематичної похибки у визначенні вмісту елементу даним методом або за даною методикою. Якщо дійсне значення вмісту визначуваного елементу належить довірчому інтервалу середнього значення,

то вважають, що відмінність середнього результату від дійсного (істинного) значення обумовлена лише випадковими похибками, а систематична похибка відсутня (або менша за величиною від випадкової).

Якщо розходження між дійсним (μ) і середнім значенням більше або дорівнює ширині довірчого інтервалу ($|\bar{x} - \mu| \geq |D\bar{x}|$), то можна говорити про наявність систематичної похибки. У цьому випадку необхідно з'ясувати причину появи систематичної похибки та усунути її.

Вираз $|\bar{x} - \mu| \geq |D\bar{x}|$ можна представити у вигляді:

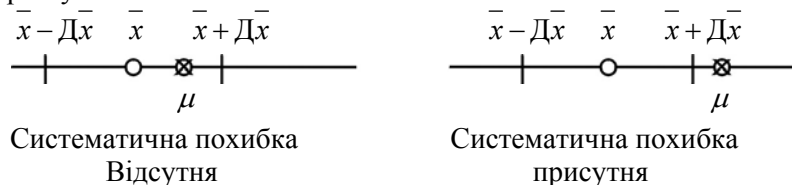
$$|\bar{x} - \mu| \geq \left| \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \right|.$$

Якщо існує надійне значення стандартного відхилення s , то можна його прийняти за генеральне стандартне відхилення σ і тоді в останньому виразі можна замінити s на σ , а коефіцієнт Стьюдента t на U (довірчий інтервал, виражений в одиницях генерального стандартного відхилення):

$$|\bar{x} - \mu| \geq \left| \frac{U \cdot \sigma}{\sqrt{n}} \right|.$$

Величину U знаходять з таблиці додатку 1. Наприклад, якщо $P = 0,95$, то функція Лапласа $\Theta = 0,475$, а $U \approx 1,96$.

Нижче схематично показано відсутність або наявність систематичної похибки у результатах аналізу стандартного зразку.



Приклад 2.5. При визначенні вмісту (мкг/дм³) купрум(II)-іонів у стандартному зразку, який аналізується, були одержані такі дані: 5,1; 5,5; 5,4; 5,8; 5,2; 7,1. Дійсне значення вмісту купрум(II)-іонів дорівнює 5,3 мкг/дм³. Провести статистичну обробку одержаних даних.

Розв'язування:

1. Перевіряємо наявність грубих похибок за Q -критерієм. Припускаємо, що значення 7,1 є грубою похибкою. Розраховуємо значення Q -критерію за результатами аналізів ($Q_{обч.}$):

$$Q_{обч.} = \frac{x_n - x_c}{x_{max} - x_{min}}; \quad Q_{обч.} = \frac{7,1 - 5,8}{7,1 - 5,1} = 0,65.$$

2. Знаходимо значення Q -критерію ($Q_{табл.}$) у таблиці додатку 4:

$$\text{при } n = 6 \text{ і } P = 0,95 \quad Q_{табл.} = 0,56.$$

3. Порівнюємо $Q_{обч.}$ з $Q_{табл.}$:

$$0,65 > 0,56.$$

$Q_{обч.} > Q_{табл.}$, тому значення 7,1 вважаємо недостовірним і виключаємо з числа величин, що статистично обробляються.

4. Обчислюємо середнє значення, стандартне відхилення⁷, довірчий інтервал і інтервальні значення для середнього (як у п. 2.4.1).
5. Результати статистичної обробки зводимо у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Результати статистичної обробки визначення вмісту купрум(II)-іонів у зразку

x_i	N	\bar{x}	s	$\frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$
5,1	5	5,4	0,27	0,3	5,1 ÷ 5,7
5,5					
5,4					
5,8					
5,2					



⁷ Доцільно стандартне відхилення s визначати у серії попередніх експериментів. У цьому випадку можна одержати величину s , наближену до теоретичної величини σ .

Встановивши з довірчою ймовірністю інтервальні значення для середнього результату $5,1 \div 5,7$, можна вважати, що у 95% випадків середнє значення результату не вийде за ці межі.

6. Використаний метод визначення купрум(II)-іонів не містить систематичної похибки, так як дійсний вміст ($\mu=5,3$ мг/дм³) купрум(II)-іонів у зразку, який аналізують, не виходить за межі інтервальних значень для середнього результату.
7. Знаходимо відносну похибку середнього результату з довірчою ймовірністю 0,95:

$$\pm \frac{\Delta \bar{x} \cdot 100}{\mu} = \pm \frac{0,3 \cdot 100}{5,3} = \pm 5,3\%.$$

Відповідь: $\bar{x}=5,4$ мг/дм³; $\bar{x} \pm \Delta \bar{x}=5,1 \div 5,7$; систематична похибка відсутня.

Якщо для зразка, який аналізується, дійсний вміст невідомий, то відносну похибку середнього результату

знаходять за формулою: $\pm \frac{\Delta \bar{x} \cdot 100}{\bar{x}}$.

Розглянувши основні приклади застосування розподілу Стюдента при обробці результатів хімічного аналізу, можна сформулювати основні кроки її виконання:

1. Перевірка результатів на наявність грубих похибок за Q -критерієм⁸ (п. 2.4.2);
2. Знаходження середнього значення (\bar{x}) із достовірних даних паралельних визначень (п. 2.3);
3. Знаходження дисперсії (V) результатів аналізів (п. 2.3);
4. Знаходження стандартного відхилення для одиничного результату (s) (п. 2.3);
5. Знаходження (при необхідності) відносного стандартного відхилення (s_r або $s_r(\%)$) (п. 2.3);
6. Знаходження табличного значення коефіцієнта Стюдента ($t_{P,f}$) при заданій довірчій ймовірності (P) та

⁸Перевірку результатів на наявність грубих похибок можна проводити за критерієм $3s$ після виконання кроків 2-4.

відомому числі ступенів вільності (f) (п. 2.4.1; додаток 2);

7. Знаходження ширини довірчого інтервалу для середнього значення ($\pm \Delta \bar{x}$) (ймовірна абсолютна похибка визначення) (п. 2.4.1);

8. Знаходження інтервальних меж середнього результату ($\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$) (п. 2.4.1);

9. Знаходження відносної похибки визначення середнього ($\pm \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$) (п. 2.4.1);

10. Перевірка наявності систематичної похибки у визначенні (п. 2.4.3).

2.5. Статистичні методи перевірки гіпотез

Більшість досліджень у хімії як і в інших науках засновані на перевірці гіпотез⁹. Для інтерпретації спостережень пропонується гіпотетична модель, на основі якої виконуються експерименти для перевірки її правильності. Якщо результати цих експериментів не підтверджують модель, її відкидають і пропонують нову. Якщо виявляється відповідність між експериментальними і очікуваними результатами, гіпотетична модель може бути основою для наступних експериментів. Якщо у подальшому гіпотеза підтверджується достатньою кількістю експериментальних даних, її визнають теорією до тих пір, поки інші експериментальні дані не спростують її.

Експериментальні дані рідко співпадають з даними теоретичної моделі, так як всі результати аналізу і всі похідні від них величини містять випадкову похибку. Тому досліднику часто необхідно розв'язувати питання: чи є це розходження ознакою помилковості гіпотези або результатом випадкових похибок вимірювань. При цьому корисними є **статистичні методи перевірки гіпотез**. При заданій статистичній надійності (довірчій ймовірності P) і відповідному їй ризику (**рівню значимості β**) статистичні методи перевірки гіпотез дозволяють дати об'єктивну інтерпретацію результатів аналізу.

⁹ Гіпотеза (грец. *hypothesis* – попереднє судження про закономірні (причинні) зв'язки явищ; гіпотеза є формою розвитку науки.

Якщо довірча ймовірність показує ймовірність потрапляння випадкової величини у заданий довірчий інтервал, то рівень значимості показує ймовірність виходу випадкової величини за межі довірчого інтервалу. Рівень значимості, виражений часткою від одиниці, знаходиться за формулою: $\beta = 1 - P$, якщо довірча ймовірність виражена у частках. Якщо довірча ймовірність виражена у відсотках, рівень значимості виражається також у відсотках і знаходиться за формулою: $\beta(\%) = 100 - P$. Рівень значимості, що виражений у відсотках, показує, скільки разів із 100 спостережень ми ризикуємо помилитися, визнавши дане спостереження невинуватим. 5% рівень значимості, який використовують найчастіше, допускає появу похибки у п'яти випадках із 100; 1% рівень значимості – в одному випадку із 100.

До таких статистичних перевірок відноситься **нуль-гіпотеза**, заснована на порівнянні числових значень двох різних величин, які гіпотетично вважають рівними. За законами статистики, використовуючи **розподіл Фішера** або **розподіл Стьюдента**, або інші розподіли, за результатами експерименту, які вважають вибірковими із генеральної сукупності, оцінюють ймовірність появи розходження внаслідок випадкових похибок або розраховують критичне значення деякої випадкової величини ($t_{крит.}$; $F_{крит.}$). Якщо розходження дорівнює або більше від розходження, яке могло б з'явитися 5 разів із 100 ($\beta = 0,05$), то розходження вважається значимим і нуль-гіпотеза не приймається. У залежності від достовірності судження можна вибрати інший рівень значимості, наприклад, $\beta = 0,01$.

Найчастіше хіміки проводять такі перевірки:

- порівняння дисперсій V_1 і V_2 двох серій паралельних вимірювань (аналізів);
- порівняння середніх результатів двох вибірок \bar{x}_1 та \bar{x}_2 ;
- порівняння стандартного відхилення s малої вибірки і стандартного відхилення σ великої вибірки;
- порівняння середнього результату аналізу \bar{x} і величини μ , що приймається за істинне значення. Даний випадок

розглядався у п. 2.4.3. При цьому нуль-гіпотеза ґрунтується на припущенні про незначимість відмінності між \bar{x} і μ .

Статистичне розв'язування деяких із перерахованих вище задач розглянуті у підрозділах 2.5.1 та 2.5.2.

2.5.1. Порівняння двох методів за відтворюваністю. Критерій Фішера

У практиці хімічного аналізу часто доводиться порівнювати методи за відтворюваністю. Наприклад, одна і та ж проба аналізувалась двома різними методами. Були одержані дві серії результатів (дві вибіркові сукупності), для яких були розраховані значення вибіркових дисперсій V_1 та V_2 . Очевидно, що вибіркові дисперсії не співпадають. Необхідно з'ясувати, чи є відмінність дисперсій значимою (невипадковою), тобто дійсно один із методів дає більш відтворювані результати, ніж інший, чи відмінність дисперсій має випадковий характер. Висловлюючись мовою математики, необхідно перевірити нуль-гіпотезу про рівність генеральних дисперсій σ_1^2 та σ_2^2 , якщо відомі вибіркові дисперсії s_1^2 та s_2^2 . Це завдання розв'язується за допомогою **F-критерію**. Критичні значення критерію Фішера ($F_{крит.}$)¹⁰ наведені у таблиці додатку 5 для рівня значимості $\beta = 0,05$. Часто також використовують рівень значимості $\beta = 0,01$.

F-критерій дозволяє при заданому рівні значимості (як правило, вибирають $\beta = 0,05$), визначити, чи є різниця двох дисперсій випадковою або значимою. Під час перевірки нуль-гіпотези про рівність генеральних дисперсій розраховують коефіцієнт $F_{експ}$ як відношення V_1/V_2 (умовно прийнято у чисельник ставити більше число, щоб величина $F_{експ.}$ була більше одиниці; при необхідності номери дисперсій змінюють,

¹⁰ Випадкові величини $F_{крит.}$ ($F_{крит.} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{V_1}{V_2}$) (відношення

випіркових дисперсій) підпорядковуються закону розподілу Фішера. Функція густини ймовірності $\varphi(F)$ має два параметри – f_1 і f_2 (числа ступенів вільності дисперсій s_1^2 і s_2^2 відповідно).

тобто присвоюють індекс 1 більшому значенню дисперсії, а індекс 2 – меншому).

$$F_{\text{експ.}} = \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{при } V_1 > V_2).$$

Одержане значення $F_{\text{експ.}}$ порівнюють з $F_{\text{табл.}}$ (тобто з $F_{\text{крит.}}$) при числі ступенів вільності $f_1 = n_1 - 1$ і $f_2 = n_2 - 1$. Відмітимо, що у таблиці додатку 5 число ступенів вільності більшої дисперсії наводиться у горизонтальному рядку, а меншої – у вертикальному. Якщо $F_{\text{експ.}} \geq F_{\text{табл.}}$, то відмінність двох дисперсій є значимою, тобто дійсно методи хімічного аналізу є різними за відтворюваністю.

Приклад 2.6. При визначенні масової частки (%) Хрому в однієї і тієї ж проби сталі двома різними методами хімічного аналізу були одержані такі результати:

Номер методу хімічного аналізу	Середнє \bar{x}	Число ступенів вільності $f = n - 1$	Дисперсія V
1	0,94	3	$4,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,92	4	$7,7 \cdot 10^{-4}$

Перевірити, чи є відмінність дисперсій значимою, якщо $\beta = 0,05$.

Розв'язування

1. Розраховуємо $F_{\text{експ.}}$:

$$F_{\text{експ.}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{4,2 \cdot 10^{-3}}{7,7 \cdot 10^{-4}} = 5,45.$$

2. Знаходимо $F_{\text{табл.}}$ для $f_1 = 3$ і $f_2 = 4$:

$$F_{\text{табл.}} = 6,6.$$

3. Порівнюємо $F_{\text{експ.}}$ і $F_{\text{табл.}}$:

$$5,45 < 6,6; \quad F_{\text{експ.}} < F_{\text{табл.}}$$

Отже, розходження між дисперсіями незначиме.

Відповідь: не можна стверджувати, що методи мають різну відтворюваність.

Абсолютно аналогічно можна порівнювати ефективність двох методик хімічного аналізу за відтворюваністю, порівнювати дисперсії результатів аналізу, одержаних у різних лабораторіях, на різних приладах, різними хіміками-аналітиками, виконаними у різний час.

2.5.2. Порівняння двох середніх результатів хімічного аналізу

Часто виникає необхідність порівнювати середнє значення двох вибірових сукупностей. Наприклад, є дві серії результатів аналізу одного і того ж зразка з числом паралельних аналізів n_1 і n_2 . За результатами аналізу знайдені середні значення \bar{x}_1 та \bar{x}_2 , які не співпадають. Чи зумовлена відмінність у середніх значеннях випадковими похибками або існуванням систематичної похибки, яка може бути присутня в одному середньому результаті (а то, навіть, і в двох середніх результатах)? Висловлюючись мовою математики, перевіряється нуль-гіпотеза: чи рівна нулю різниця $\mu_1 - \mu_2$, якщо $\bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$?

Досліджувані ситуації можуть бути різними: одна й та ж проба аналізується різними аналітиками, або в різних лабораторіях, або різними методами. Може бути й така ситуація: аналізуються різні проби, але передбачається, що вони ідентичні.

Ці завдання можна розв'язати за допомогою t -критерію Стьюдента, якщо є підставою передбачити, що:

- у кожному випадку результати розподілені нормально;
- дисперсії двох серій спостережень V_1 і V_2 не відрізняються значимо одна від одної.

Значимість відмінності дисперсій перевіряється за допомогою F -критерію, як це було показано у п. 2.5.1. Якщо відмінність дисперсій є значимою, то порівнювати середні значення не можна.

Якщо вказані вище дві умови виконуються, то розраховують середньозважену дисперсію (середнє зважене двох дисперсій) за такою формулою:

$$(\bar{s})^2 = \frac{f_1 V_1 + f_2 V_2}{f_1 + f_2} = \frac{(n_1 - 1)V_1 + (n_2 - 1)V_2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Потім розраховують коефіцієнт Стьюдента за формулою:

$$t_{\text{експ.}} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{(\bar{s})^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

Порівнюємо $t_{\text{експ.}}$ з $t_{\text{табл.}}$ для вибраної довірчої ймовірності (як правило, для $P=0,99$) при $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$. Якщо $t_{\text{експ.}} \geq t_{\text{табл.}}$, то розходження між двома середніми значиме (суттєве), вибірки не належать одній генеральній сукупності і $\mu_1 \neq \mu_2$. Якщо мова йде про ідентичність проб, то можна сказати, що проби не ідентичні. Якщо порівнювати два методи або роботу двох аналітиків, то можна сказати, що принаймні в одному з двох середніх значень, а, можливо, і в обох, є систематична похибка. Якщо $t_{\text{експ.}} < t_{\text{табл.}}$, то нуль-гіпотеза $\mu_1 - \mu_2 = 0$ приймається і можна всі дані розглядати як єдину вибірку сукупність у $(n_1 + n_2)$ результатів.

Приклад 2.7. Одна і та ж проба залізорудного концентрату проаналізована в двох лабораторіях одним і тим же методом на вміст Феруму. Одержані такі значення масової частки (%):

Номер лабораторії	Число паралельних визначень	Середнє арифметичне	Стандартне відхилення
№	n	\bar{x}	s
1	6	21,3	0,40
2	5	20,8	0,28

Чи сумісні результати однієї і тієї ж проби, що одержані у двох лабораторіях ($\beta=0,01$) ?

Розв'язування

1. Перевіряємо, чи є відмінність дисперсій значимою:

$$F_{\text{експ.}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{(0,40)^2}{(0,28)^2} = 2,04$$

$$F_{\text{табл.}} = 6,3 \text{ (для } f_1=5; f_2=4 \text{ і } \beta=0,05)$$

$$2,04 < 6,3; F_{\text{експ.}} < F_{\text{табл.}}$$

Отже, відмінність дисперсій є незначимою і можна перевіряти сумісність середніх значень.

2. Розраховуємо середньозважену дисперсію:

$$(\bar{s})^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{5 \cdot (0,40)^2 + 4 \cdot (0,28)^2}{6 + 5 - 2} = 0,12$$

3. Розраховуємо коефіцієнт Стьюдента:

$$t_{\text{експ.}} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\bar{s}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{(21,3 - 20,8)}{0,352} \cdot \sqrt{\frac{6 \cdot 5}{11}} = 2,35$$

4. Знаходимо із таблиці додатку 2 коефіцієнт Стьюдента:

$$t_{\text{табл.}} = 3,25 \text{ (при } P=0,99, f=9)$$

5. Порівнюємо $t_{\text{експ.}}$ з $t_{\text{табл.}}$:

$$2,35 < 3,25; t_{\text{експ.}} < t_{\text{табл.}}$$

Отже, розходження між середніми значеннями незначиме і обумовлено випадковими похибками. Можна визначати нове середнє (\bar{x}) єдиної вибіркової сукупності та дисперсію (V):

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n_1 + n_2}; \quad V = \frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n_1 + n_2 - 1}$$

Відповідь: нуль-гіпотеза приймається; результати сумісні.

Наведені приклади не вичерпують усіх випадків застосування статистичних методів у хімічному аналізі. У розділі 3 буде розглянуто також застосування математичної статистики для обробки параметрів градууювального графіка і для перевірки гіпотези лінійності.

Детальний і доступний виклад питань застосування математичної статистики до задач хімічного аналізу можна знайти у літературі, що рекомендується.

2.6. Обчислення сумарної випадкової похибки результату хімічного аналізу

При складних обчисленнях, які містять кілька послідовних арифметичних дій, наприклад, при обчисленнях за

формулами, випадкову похибку кінцевого результату хімічного аналізу можна оцінити через випадкові похибки його окремих етапів. Для оцінки випадкової похибки кінцевого результату найбільш зручно використовувати **абсолютне або відносне стандартне відхилення** (s), тому воно повинно бути відоме **для кожної метрологічної операції**¹¹, яка проведена при аналізі.

У загальній формі задачу можна сформулювати таким чином. Нехай y – результат непрямого хіміко-аналітичного визначення; x_1, x_2, \dots, x_n – аргументи, значення яких вимірюються в ході хімічного аналізу, а f – конкретна функціональна залежність, яка їх пов'язує:

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

Чому дорівнює випадкова похибка у визначенні величини y , якщо відомі випадкові похибки, які допускаються при вимірюванні окремих значень x_i ?

Для оцінки випадкових похибок **непрямих вимірювань** використовується математичний апарат диференціального числення. За його допомогою виведені правила для знаходження абсолютного і відносного стандартного відхилення для різних функцій. Розглянемо ці правила.

Правило 1. Для найпростіших функцій двох аргументів

$$y = x_1 + x_2 \quad \text{або} \quad y = x_1 - x_2 \quad \text{маємо:}$$

$$s_y = \sqrt{s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2}.$$

Абсолютне стандартне відхилення суми (або різниці) дорівнює квадратному кореню із суми квадратів **абсолютних** стандартних відхилень.

Правило 2. Для функції виду $y = x_1 \cdot x_2$ або $y = x_1/x_2$ маємо:

¹¹ Випадок, коли відомі стандартні відхилення всіх окремих метрологічних операцій досить рідко зустрічається при виконанні хімічного аналізу.

$$\left| \frac{s_y}{y} \right| = \sqrt{\left(\frac{s_{x_1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{s_{x_2}}{x_2} \right)^2}.$$

Відносне стандартне відхилення добутку (або частки від ділення) дорівнює кореню квадратному із суми квадратів **відносних** стандартних відхилень співмножників (або діленого та дільника)¹².

Для функції виду $y = (x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_k) / (x_l \cdot x_m \cdot x_n)$, яка часто зустрічається при розрахунках у титриметричному аналізі, маємо

$$\left| \frac{s_y}{y} \right| = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{s_{x_i}}{x_i} \right)^2}.$$

Правило 3. Для степеневі функції виду $y = x^n$, де n – число, яке не містить похибку, маємо:

$$\left| \frac{s_y}{y} \right| = \left| n \cdot \frac{s_x}{x} \right|.$$

Відносне стандартне відхилення степеневі функції дорівнює **відносному** стандартному відхиленню величини, яка підноситься до степеня, помноженому на показник степеня.

Правило 4. Для функції виду $y = \lg x$, маємо:

$$s_y = 0,4343 \cdot \left| \frac{s_x}{x} \right|.$$

¹² При обчисленні відносних стандартних відхилень замість невідомих істинних значень y і x_i використовують середні значення \bar{y} та \bar{x}_i .

Абсолютне стандартне відхилення логарифму (за основою 10) дорівнює **відносному** стандартному відхиленню величини, яка логарифмується, помноженому на 0,4343.

При обчисленні антилогарифму

$$x = \text{antlg } y$$

$$\left| \frac{s_x}{x} \right| = \frac{s_y}{0,4343}$$

Формули для знаходження сумарної випадкової похибки хімічного аналізу зведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Формули для знаходження сумарної випадкової похибки непрямих вимірювань

Функція	Формула
$y = x_1 + x_2$	$s_y = \sqrt{s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2}$
$y = x_1 - x_2$	$s_y = \sqrt{s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2}$
$y = x_1 \cdot x_2$	$\left \frac{s_y}{y} \right = \sqrt{\left(\frac{s_{x_1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{s_{x_2}}{x_2} \right)^2}$
$y = x_1/x_2$	$\left \frac{s_y}{y} \right = \sqrt{\left(\frac{s_{x_1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{s_{x_2}}{x_2} \right)^2}$
$y = x^n$	$\left \frac{s_y}{y} \right = \left n \cdot \frac{s_x}{x} \right $
$y = \ln x$	$s_y = \left \frac{s_x}{x} \right $
$y = \lg x$	$s_y = 0,4343 \cdot \left \frac{s_x}{x} \right $
$x = \text{antlg } y$	$\left \frac{s_x}{x} \right = \frac{s_y}{0,4343}$

Як видно з наведених правил, випадкова похибка суми або різниці визначається абсолютними величинами випадкових похибок. Похибка добутку, частки від ділення, піднесення до степеня – відносними величинами. Однак, визначивши відносну похибку кінцевого результату аналізу, можна при необхідності розрахувати його абсолютну похибку і, навпаки, знаючи абсолютну похибку, можна знайти відносну похибку.

Наведені правила використаємо при розв'язуванні конкретних прикладів.

Приклад 2.8. При визначенні масової частки (%) Феруму у руді на титрування п'яти однакових за об'ємом проб розчину, що містить Fe^{2+} -іони, витрачено розчин дикалій дихромату об'ємом (см^3): 6,60; 6,63; 6,61; 6,59; 6,64. Обчисліть масову частку (%) Феруму у руді та абсолютне стандартне відхилення результату аналізу, якщо об'єм піпетки $9,95(\pm 1 \cdot 10^{-2}) \text{ см}^3$; молярна концентрація речовини еквівалента дикалій дихромату $0,04959(\pm 9 \cdot 10^{-5})$ моль/ дм^3 ; об'єм колби $200,0(\pm 0,2) \text{ см}^3$, маса наважки $0,6601(\pm 4 \cdot 10^{-4}) \text{ г}$ (у дужках вказані абсолютні стандартні відхилення різних метрологічних операцій¹³).

Розв'язування

1. Яке середнє значення об'єму розчину дикалій дихромату?

$$\bar{V}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{6,60 + 6,63 + 6,61 + 6,59 + 6,69}{5} = 6,614 (\text{см}^3).$$

¹³ Стандартне відхилення з рівною ймовірністю може бути як додатнім, так і від'ємним, оскільки воно обчислюється як квадратний

корінь із дисперсії $s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$, тому значення стандартного відхилення записується зі знаком \pm .

2. Яке стандартне відхилення вимірювання об'єму бюреткою?

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

$$= \sqrt{\frac{(6,60 - 6,614)^2 + (6,63 - 6,614)^2 + 0 + (6,59 - 6,614)^2 + (6,64 - 6,614)^2}{5-1}} =$$

$$= 2,12 \cdot 10^{-2} \text{ (см}^3\text{)}.$$

3. Яка масова частка Феруму у руді?

Масову частку Феруму у руді розраховуємо за формулою:

$$w(\%)(\text{Fe}) = \frac{c(f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot M(f_{\text{екв.}}(\text{Fe})\text{Fe})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V^a(\text{Fe}^{2+})} \cdot \frac{100}{m(\text{руді})}.$$

$$f_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6; \quad f_{\text{екв.}}(\text{Fe}^{2+}) = 1; \quad M(\text{Fe}^{2+}) = 55,85 \text{ г/моль.}$$

$$w(\%)(\text{Fe}) = \frac{0,04959 \cdot 6,61 \cdot 55,85}{1000} \cdot \frac{200,0}{9,95} \cdot \frac{100}{0,6601} = 55,75.$$

4. Яке відносне стандартне відхилення результату аналізу?

Відносне стандартне відхилення результату аналізу розраховуємо за формулою:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{s_{x_i}}{x_i} \right)^2};$$

$$\frac{s_{w(\%)(\text{Fe})}}{w(\%)(\text{Fe})} =$$

$$= \sqrt{\left(\frac{s_{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}}{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \right)^2 + \left(\frac{s_{\bar{V}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}}{\bar{V}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \right)^2 + \left(\frac{s_{V_{\text{м.к.}}}}{V_{\text{м.к.}}} \right)^2 + \left(\frac{s_{m(\text{руді})}}{m(\text{руді})} \right)^2}$$

$$\frac{s_{w(\%)(\text{Fe})}}{w(\%)(\text{Fe})} = \sqrt{\left(\frac{9 \cdot 10^{-5}}{0,04959} \right)^2 + \left(\frac{2,12 \cdot 10^{-2}}{6,614} \right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 10^{-1}}{200,0} \right)^2 + \left(\frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,6601} \right)^2} =$$

$$= \sqrt{3,29 \cdot 10^{-6} + 10,27 \cdot 10^{-6} + 1 \cdot 10^{-6} + 0,367 \cdot 10^{-6}} = 3,86 \cdot 10^{-3}.$$

5. Яке абсолютне стандартне відхилення?

$$s_{w(\%)(\text{Fe})} = 3,86 \cdot 10^{-3} \cdot 55,75 = 0,22 \text{ (\%)}.$$

6. Яке значення результату аналізу?

$$w(\%)(\text{Fe}) \pm s_{w(\%)(\text{Fe})} = 55,75 \pm 0,22.$$

Число 0,22 показує, що випадкова похибка у визначенні масової частки Феруму у руді присутня вже у першому десятковому знаку після коми, тому результати заокруглюємо таким чином: $w(\%)(\text{Fe}) = 55,75 \pm 0,22$.

Відповідь: Абсолютне стандартне відхилення результату аналізу дорівнює 0,2%; масова частка (%) Феруму у руді становить $55,8 \pm 0,2$.

Приклад 2.9. Розчинність (S) аргентум хлориду у воді дорівнює $1,33 \pm (0,004) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Яка абсолютна випадкова похибка обчислення добутку розчинності? (У дужках вказано абсолютне стандартне відхилення розчинності).

Розв'язування

1. Яке значення добутку розчинності аргентум хлориду?

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2(\text{AgCl});$$

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) = (1,33 \cdot 10^{-5})^2 = 1,77 \cdot 10^{-10}.$$

2. Яке відносне стандартне відхилення результату?

$$\left| \frac{s_y}{y} \right| = \left| n \cdot \frac{s_x}{x} \right|; \quad \left| \frac{s_{\text{ДР}(\text{AgCl})}}{\text{ДР}(\text{AgCl})} \right| = \left| 2 \cdot \frac{s_{S(\text{AgCl})}}{S(\text{AgCl})} \right|.$$

$$\left| \frac{s_{\text{ДР}(\text{AgCl})}}{\text{ДР}(\text{AgCl})} \right| = \frac{2 \cdot 0,004 \cdot 10^{-5}}{1,33 \cdot 10^{-5}} = 6,0 \cdot 10^{-3}.$$

3. Яке абсолютне стандартне відхилення результату?

$$s_{\text{ДР}(\text{AgCl})} = 6,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,77 \cdot 10^{-10} = 0,01 \cdot 10^{-10}.$$

4. Яке значення результату?

$$\text{ДР}(\text{AgCl}) \pm s_{\text{ДР}(\text{AgCl})} = 1,77 \cdot 10^{-10} \pm 0,01 \cdot 10^{-10}.$$

Відповідь: Абсолютна випадкова похибка результату визначення ДР(AgCl) дорівнює $0,01 \cdot 10^{-10}$, а ДР(AgCl) = $(1,77 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$.

2.7. Статистична оцінка межі виявлення

Однією із основних проблем сучасної аналітичної хімії є визначення „слідових” кількостей домішок, які можуть суттєво впливати на властивості досліджуваного матеріалу (наприклад, при виробництві напівпровідникових приладів) або володіти токсичною дією.

При визначенні дуже низьких концентрацій заважаючий вплив спричиняють домішки у реактивах, що використовуються для аналізу. Хоча фактично вміст визначуваного мікрокомпоненту (x) у реактивах, що використовуються, повинен дорівнювати нулю, як правило, одержують значення аналітичного сигналу „холостого” експерименту (фону) (y_0) відмінним від нуля, наприклад, поглинання світла у фотометрії „холостим” розчином. Якщо досліджувати велике число (n_0) „холостих” проб (де x приблизно дорівнює нулю), то одержують відповідну кількість аналітичних сигналів „холостих” дослідів, які розсіюються біля середнього значення аналітичного сигналу „холостого” дослідів (\bar{y}_0) зі стандартним відхиленням аналітичного сигналу „холостого” дослідів s_0 . Необхідно знайти мінімальне значення аналітичного сигналу досліджуваної проби (\bar{y}_{\min}) (середнє із n паралельних вимірювань), щоб воно значимо відрізнялося від

середнього результату „холостого” дослідів (\bar{y}_0). Ця умова буде виконуватися тільки тоді, коли мінімальне значення аналітичного сигналу проби вийде за межі границь довірчого інтервалу аналітичного сигналу фону:

$$\bar{y}_{\min} > \bar{y}_0 + \Delta \bar{y}_0 \quad \text{або}$$

$$\bar{y}_{\min} > \bar{y}_0 + t_{p,f} \cdot \frac{s_0}{\sqrt{n_0}} \quad \text{або}$$

$$\bar{y}_{\min} > \bar{y}_0 + t_{p,f} \cdot s_{y_0}^-$$

де $s_{y_0}^-$ – стандартне відхилення для середнього значення аналітичного сигналу „холостого” дослідів.

Для одержання **результату аналізу** необхідно знайти вміст визначуваного компоненту \bar{x}_{\min} за значенням аналітичного сигналу \bar{y}_{\min} . Якщо між результатами аналізу (\bar{x}_i) і аналітичними сигналами (\bar{y}_i) спостерігається лінійна градувальна залежність (див. п. 3.1)

$$Y = a + bx,$$

де $a = \bar{y}_0$ (відрізок на осі ординат при $x = 0$, який відповідає середньому значенню аналітичного сигналу „холостого” дослідів);

b – інструментальний коефіцієнт чутливості (S) (чутливість методики аналізу), то одержимо

$$\bar{x}_{\min} > \frac{\bar{y}_{\min} - \bar{y}_0}{S} = \frac{t_{p,f} \cdot s_0}{S \cdot \sqrt{n_0}}.$$

*Найменше значення вмісту визначуваного компоненту ($m_{\min, p}$ – мінімальна маса або $c_{\min, p}$ – мінімальна концентрація тощо), при якому за даною методикою ще можна виявити присутність компоненту із заданою довірчою ймовірністю називається **межею виявлення**.*

Межа виявлення є **обов'язковою метрологічною характеристикою** методик кількісного визначення **мікрокомпонентів**.

Літературні дані показують, що обчислене значення межі виявлення для одного і того ж елементу при роботі за однією і тією ж методикою можуть коливатися у межах порядку і більше. Це обумовлено відсутністю єдиної думки про значення довірчої ймовірності, яке необхідно використовувати при обчисленні $m_{min, P}$ (або $c_{min, P}$), і про методику обчислення стандартного відхилення аналітичного сигналу „холостого” досліджу.

Якщо проводити досить велику кількість паралельних вимірювань аналітичного сигналу фону ($n \geq 20$), то коефіцієнт Стюдента ($t_{P,f}$) при довірчій ймовірності $P = 0,999$ приймає значення, близьке до 3, а при $P = 0,95$ – значення, близьке до 2. Тому формула для визначення межі виявлення приймає вигляд:

$$\bar{x}_{min} = \frac{3s_{y_0}}{S} \quad (\text{при } P = 0,999) \text{ або}$$

$$\bar{x}_{min} = \frac{2s_{y_0}}{S} \quad (\text{при } P = 0,95).$$

Існують інші способи обчислення межі виявлення, але формули, які приведені вище, використовують найчастіше.

Приклад 2.10. „Сліди” заліза у чистому алюмінію визначали фотометрично з сульфосаліциловою кислотою у кюветі з товщиною шару $\ell = 0,01$ м (молярний коефіцієнт світлопоглинання $\varepsilon = 5,6 \cdot 10^2$ м²/моль). Середнє значення оптичної густини „холостого” розчину дорівнює 0,08, стандартне відхилення для середнього значення аналітичного сигналу „холостого” досліджу $s_{y_0} = 0,02$ (при $n_0 = 20$). Обчислити межу виявлення.

Розв’язування

1. Яке значення коефіцієнта чутливості (S) ?

Із закону Бугера-Ламберта-Бера

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot \ell.$$

$$S = \frac{DA}{Dc} = \varepsilon \cdot \ell; \quad S = 5,6 \cdot 10^2 \cdot 0,01 = 5,6 \text{ (м}^2\text{/моль)}.$$

2. Яке значення межі виявлення ?

$$\bar{c}_{min} = \frac{3s_{y_0}}{S} \quad (\text{при } P = 0,999);$$

$$\bar{c}_{min} = \frac{3 \cdot 0,02}{5,6} = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/м}^3\text{)} \text{ або } 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Відповідь: межа виявлення $\bar{c}_{min} = 1,07 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Межу виявлення можна понизити:

- зменшуючи стандартне відхилення для середнього значення аналітичного сигналу „холостого” досліджу збільшенням числа паралельних визначень аналітичного сигналу фону;
- підвищуючи інструментальний коефіцієнт чутливості S .

2.8. Контрольні питання

1. Що таке генеральна сукупність і вибірка сукупність (вибірка) ?
2. У яких випадках вибірка сукупність наближується до генеральної ?
3. Що таке відтворюваність аналізу? Які критерії використовуються для оцінки відтворюваності? Дайте визначення дисперсії і стандартного відхилення.
4. Що таке число ступенів вільності (f)? Від чого воно залежить ?
5. Як позначаються та обчислюються дисперсія та стандартне відхилення для генеральної і вибіркової сукупності ?
6. Яка величина називається вибірковим середнім ?
7. Як пов’язані між собою дисперсія одиничних результатів і дисперсія середнього ?
8. Що називається відносним стандартним відхиленням, коефіцієнтом варіації ?

9. Що таке гістограма? Як провести перевірку нормальності розподілу результатів аналізу?
10. Що таке довірчий інтервал і межі довірчого інтервалу (інтервальне значення вимірюваної величини)?
11. За якою формулою розраховують довірчий інтервал для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього при заданій довірчій ймовірності для генеральної та вибіркової сукупності?
12. Доведено, що результати аналізу підпорядковуються закону нормального розподілу. Який розподіл і які таблиці ви будете використовувати при статистичній обробці, якщо число визначень дорівнює: а) 5; б) 25; в) 17; г) 50; д) 3?
13. Що показують нормовані коефіцієнти U і t , від яких факторів вони залежать?
14. У якому випадку довірчий інтервал вужчий (при одній і тій же довірчій ймовірності): при використанні розподілу Гаусса чи розподілу Стюдента (t -розподілу)?
15. Назвати критерії перевірки результатів на наявність грубих похибок (промахів).
16. Що таке розмах варіювання (діапазон вибірки)?
17. Як виявити систематичну похибку, користуючись істинним значенням і статистичними оцінками вибірки?
18. Що таке нуль-гіпотеза? Як формулюється нуль-гіпотеза для перевірки відсутності систематичної похибки у визначенні вмісту елементу?
19. Сформулювати алгоритм статистичної обробки результатів хімічного аналізу.
20. Які статистичні критерії можна використати для перевірки нуль-гіпотези?
21. Як проводиться статистична перевірка значимості розходження дисперсій двох методів?

22. Як проводиться статистична перевірка значимості відмінностей двох середніх результатів хімічного аналізу?
23. За якою формулою розраховують середньозважену дисперсію двох вибіроквих сукупностей?
24. Які закони розподілу випадкових величин вам відомі?
25. Сформулювати правила обчислення сумарної випадкової похибки непрямих вимірювань.
26. Що називається межею виявлення при хімічному аналізі слідових кількостей домішок?
27. Який статистичний критерій використовується при обчисленні межі виявлення?
28. Яке значення довірчої ймовірності використовують найчастіше при обчисленні межі виявлення?
29. За якою формулою обчислюють межу виявлення?

Розділ 3

СПОСОБИ ОЦІНКИ ВМІСТУ ВИЗНАЧУВАНОВОГО КОМПОНЕНТУ ЗА ГРАДУЮВАЛЬНИМ ГРАФІКОМ

У більшості фізико-хімічних і фізичних методів аналізу вміст компонента знаходять на основі *градувальної залежності*, наприклад, при фотоколориметричних, спектрофотометричних, полярографічних та інших визначеннях. При цьому у системі координат (x/y), де x – вміст компонента, y – аналітичний сигнал, будують графік з використанням стандартних зразків з різним і точно відомим вмістом визначуваного компонента (рис. 3.1.). Після вимірювання величини аналітичного сигналу у пробі, яку аналізують, знаходять вміст визначуваного компонента.

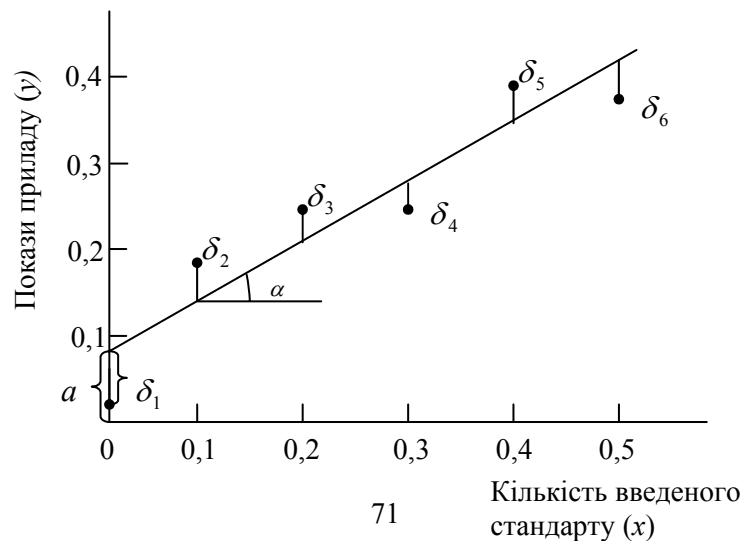


Рис 3.1. Типовий градувальний графік

Градувальний графік має, як правило, лінійний характер у досить широкому діапазоні вмісту визначуваного компонента.

При побудові градувального графіка може спостерігатися значне розсіювання результатів вимірювань, особливо при роботі з малими концентраціями речовин, що утруднює визначення правильного ходу градувального графіка. Якщо з теоретичних міркувань відомо, що величина y лінійно залежить від величини x , то для правильного проведення апроксимуючої прямої (найкраще можливої прямої), рівняння якої виражається залежністю

$$Y = a + bx, \quad (3.1)$$

необхідно, щоб різниця між вимірними величинами y_i і обчисленими значеннями Y_i за рівнянням (3.1) була якомога меншою. Ця різниця ($y_i - Y_i$) на рис. 3.1 позначена δ_i .

Найкращу можливу пряму можна знайти як графічним способом, так і аналітичним методом – методом найменших квадратів.

3.1. Графічний спосіб

При графічній побудові найкращої прямої точки, які є результатами вимірювань, наносять на координатну площину. Масштаб по осям треба вибирати таким чином, щоб графік займав приблизно квадратний простір, тобто відстань між крайніми точками по вісі абсцис і вісі ординат було б приблизно однаковим. У випадку лінійної залежності пряма буде мати кут нахилу приблизно 45° . Масштаб треба вибирати так, щоб з ним було зручно працювати. В ідеальному випадку кожній клітинці міліметрового паперу повинна відповідати одиниця (або десята, або сота) вимірюваної величини. Наприклад, якщо на осях відкладається вміст речовини (мкг): 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 тощо, то бажано, щоб інтервал в 10 мкг,

ділився на 10 частин і в кожній частині містилося би ціле число клітинок.

У цій множині точок за допомогою прозорої лінійки проводять пряму так, щоб окремі точки по можливості рівномірно розподілялися вище і нижче цієї прямої. Сталий параметр a в рівнянні (3.1) знаходять як відрізок на осі ординат при $x = 0$, а величина параметра b визначається як тангенс кута нахилу прямої ($b = \operatorname{tg} \alpha$) до додатного напрямку осі Ox . Відрізок a на осі Oy відповідає значенню “холостого” досліджуваного, а коефіцієнт b характеризує чутливість¹⁴ (S) даного способу аналізу (аналітичної методики), який також називається інструментальним коефіцієнтом чутливості ($S = \operatorname{tg} \alpha$).

Описана побудова градуовального графіка носить суб'єктивний характер і, якщо він не найкращим чином буде проходити через експериментальні точки, то це може привести до великих похибок кінцевого результату.

Вміст визначуваного компоненту (x) знаходять за одержаним градуовальним графіком або за рівнянням (3.1)

$$Y = a + bx,$$

параметри a і b якого вже будуть відомі.

3.2. Підбір параметрів a і b градуовального графіка методом найменших квадратів

3.2.1. Суть методу найменших квадратів

У практиці хімічних досліджень дуже часто зустрічається така задача. Залежність між змінними величинами виражається у вигляді таблиці, одержаної дослідним шляхом. Потрібно виразити цю залежність між змінними аналітично, тобто дати

¹⁴ **Чутливість аналітичної методики** – це величина, яка визначається як перша похідна градуовальної функції (залежності аналітичного сигналу від вмісту визначуваного компоненту)

$y'(x) = \frac{dy}{dx}$. Якщо градуовальна залежність лінійна то чутливістю

буде тангенс кута нахилу градуовальної прямої $S = \frac{Dy}{Dx} = \operatorname{tg} \alpha$.

формулу, яка зв'язує між собою відповідні значення змінних. Така формула представляє найбільш стислий вид зображення зв'язку між даними вимірювань і результатами аналізу і полегшує аналіз залежності, що розглядається. Формули, які служать для аналітичного представлення дослідних даних, називаються **емпіричними формулами (або рівняннями)**.

Задача визначення таких формул розбивається на два етапи. Спочатку необхідно встановити вид залежності $y = f(x)$, тобто вирішити, якою вона є: лінійною, квадратичною, показниковою, степеневою тощо. На другому етапі необхідно знайти невідомі параметри функції так, щоб функція $f(x)$ найкраще відповідала нашим експериментальним даним.

Поки що немає певного методу, за яким можна було б визначити тип найдоцільнішого рівняння для подання тих чи інших експериментальних даних. Найпоширеніший метод полягає у тому, що експериментальні дані наносять на графік у вигляді точок, проводять криву так, щоб вона проходила якомога ближче до всіх даних точок і щоб відхилення були як додатні, так і від'ємні, а потім, на основі досвіду і зразків поширених кривих, підбирають тип рівняння. Зразки поширених кривих та їх формули (рівняння) наведені у [8].

При знаходженні рівнянь часто можна виходити із припущення, що сукупність експериментальних точок описується однією із вже відомих теоретичних формул (рівнянь).

Перш ніж визначити числові значення коефіцієнтів у вибраному емпіричному рівнянні, необхідно перевірити можливість його використання **методом вирівнювання**, який полягає у перетворенні функції $y=f(x)$ у лінійну функцію. Це досягається шляхом заміни змінних x і y новими змінними, які підбираються так, щоб одержати рівняння прямої. Так, заміна величини $1/x$ на нову змінну z у рівнянні $y = a + b/x$ приводить його до виду $Y = a + bz$. Аналогічно у рівнянні $y = a + bx^n$ заміна x^n на нову змінну z перетворює степеневу залежність у лінійну $Y = a + bz$. При логарифмуванні показникова залежність $y = ax^n$ перетворюється у лінійну $\lg y = \lg a + n \cdot \lg x$. Будь-яка залежність, що має вид степеневого

двочлена $y = ax^m + bx^n$, введенням двох нових змінних $t = y/x^m$ і $V = x^{n-m}$ може бути зведена до лінійної $t = a + bV$.

Обчисливши за відомими значеннями x та y значення нових змінних, наносять їх на координатну площину. Якщо нанесені точки розміщуються на прямій лінії, то вибране емпіричне рівняння підходить для характеристики залежності $y=f(x)$.

Найчастіше при знаходженні невідомих параметрів a і b функції користуються так званим **принципом найменших квадратів**. Він полягає у тому, що із ряду формул виду $y = f(x, a, b, c, \dots)$, де a, b, c, \dots – невідомі параметри, найкраще наближує експериментальні дані та, для якої сума квадратів відхилень (SQ) ординат експериментальних точок від ординат відповідних точок апроксимуючої прямої є мінімальною, тобто

$$SQ = \sum_{i=1}^n \delta_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^n (f(x_i, a, b, c, \dots) - y_i)^2 \rightarrow \min. \quad (3.2)$$

Функція (3.2) $SQ = SQ(a, b, c, \dots)$ є функція змінних a, b, c, \dots , а x_i і y_i – сталі числа, що знайдені експериментально.

Значення параметрів a, b, c, \dots підбираються так, щоб функція $SQ(a, b, c, \dots)$ досягала мінімуму.

Необхідна умова екстремуму функції $SQ(a, b, c, \dots)$ – рівність нулю частинних похідних функції (3.2) по кожному із параметрів:

$$\frac{\partial SQ}{\partial a} = 0; \quad \frac{\partial SQ}{\partial b} = 0; \quad \frac{\partial SQ}{\partial c} = 0; \quad \dots$$

Із цієї системи рівнянь, яка називається **нормальною**, можна знайти невідомі параметри a, b, c, \dots .

Знаходження параметрів функції $y = f(x, a, b, c, \dots)$ за цим принципом називається **методом найменших квадратів**.

Необхідно пам'ятати, що метод найменших квадратів застосовується для підбору параметрів після того, як вид функції $y = f(x, a, b, c, \dots)$ визначений.

Отже, вибравши рівняння, методом найменших квадратів визначають його коефіцієнти і одержують емпіричну формулу,

яка представляє експериментальні дані в аналітичному вигляді (аналітично).

Для визначення параметрів емпіричної формули необхідно мати таблицю експериментальних даних залежності між x та y .

Метод найменших квадратів є основним методом розділу математики, що одержав назву **регресійний аналіз**. Якщо вважати **прямою задачею** – обчислення значень деякої функції, заданої в явному виді, за відомими значеннями її аргументу, то задачею регресійного аналізу є встановлення виду самої функції тобто значень параметрів рівняння за відомою сукупністю значень x_i, y_i . Ця задача **обернена** прямій задачі, звідки й назва розділу математики – регресійний аналіз (лат. *regredi* – йти назад).

3.2.2. Застосування методу найменших квадратів для оптимізації лінійних залежностей

Якщо заздалегідь відомо, що між вмістом визначуваного компоненту (x) та аналітичним сигналом (y) має місце **лінійна залежність**, то вибирають **лінійну аналітичну функцію** (3.1):

$$Y = a + bx.$$

В інших випадках перетворюють (лінеаризують) аналітичну функцію до лінійної залежності.

Розглянемо дуже важливий для практики випадок – лінійну залежність між вмістом визначуваного компоненту та аналітичним сигналом, яка часто спостерігається при використанні методу градувального графіка для визначення вмісту компоненту. Задача зводиться до знаходження параметрів (коефіцієнтів) a і b рівняння зв'язку двох змінних (парної лінійної регресії) (3.1).

Істинні значення цих параметрів знайти не можна, так як об'єм вибірки експериментальних даних обмежений, як правило, $n = 5-7$ (5-7 експериментальних точок). Тому розраховані значення параметрів a і b є тільки статистичними оцінками істинних параметрів.

Як вказано вище, рівняння (3.1) являє собою пряму, що перетинає вісь y (при $x = 0$) у точці a з тангенсом кута нахилу прямої до вісі абсцис, рівним b . Розрахунок параметрів a і b

дозволяє виконати метод найменших квадратів. При цьому повинні виконуватися такі умови:

1. Значення x задаються (або вимірюються) без похибок, або їх похибки набагато менші похибок вимірювання значень y , тобто похибками вимірювань значень x можна знехтувати.
2. Виміряні значення y_i , а також відхилення $\delta_{y_i} = y_i - Y_i$, тобто різниця між вимірним y_i та обчисленим Y_i значенням аналітичного сигналу при одному і тому ж вмісту визначуваного компонента (x_i), розподілені нормально.

У цьому випадку в якості найкращих значень параметрів a і b необхідно вибрати такі, для яких сума квадратів відхилень $\delta_{y_i}^2$ мінімальна. Аналітично задача методу найменших квадратів для лінійної залежності формулюється таким чином:

$$\sum_{i=1}^n \delta_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n [(a + bx_i) - y_i]^2 \rightarrow \min \quad (3.3)$$

Враховуючи позначення $\sum_{i=1}^n \delta_{y_i}^2$ як SQ , одержимо:

$$SQ = \sum (a + bx_i - y_i)^2 \quad (3.4)$$

Треба відмітити, що функція $SQ = SQ(a, b)$ є функція двох змінних a і b , а x_i і y_i – сталі числа, знайдені експериментально. Мінімум цієї функції визначається за правилами диференціального числення функції двох змінних з системи:

$$\begin{cases} SQ'_a = \frac{\partial SQ}{\partial a} = 0 \\ SQ'_b = \frac{\partial SQ}{\partial b} = 0 \end{cases}, \quad (3.5)$$

яка виражає необхідні умови екстремуму (SQ'_a і SQ'_b – частинні похідні першого порядку по змінних a і b відповідно).

Знайдемо SQ'_a і SQ'_b для функції $SQ = \sum (a + bx_i - y_i)^2$ і запишемо відповідну систему:

$$\begin{cases} SQ'_a = 2 \sum (a + bx_i - y_i) = 2(an + b \sum x_i - \sum y_i) \\ SQ'_b = 2 \sum (a + bx_i - y_i)x_i = 2(a \sum x_i + b \sum x_i^2 - \sum x_i y_i) \end{cases} \quad (3.6)$$

$$\begin{cases} 2(an + b \sum x_i - \sum y_i) = 0 \\ 2(a \sum x_i + b \sum x_i^2 - \sum x_i y_i) = 0 \end{cases} \quad (3.7)$$

або

$$\begin{cases} b \sum x_i^2 + a \sum x_i = \sum x_i y_i \\ b \sum x_i + an = \sum y_i \end{cases} \quad (3.8)$$

Система (3.7) називається нормальною системою або системою нормальних рівнянь.

Для знаходження параметрів a і b можна використати метод Крамера або Гаусса.

Ця система має єдиний розв'язок, так як її визначник (Δ) не дорівнює нулю:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum x_i^2 & \sum x_i \\ \sum x_i & n \end{vmatrix} = n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \neq 0 \quad (3.9)$$

(а точніше $\Delta > 0$, що можна довести методом математичної індукції при $n \geq 2$).

¹⁵ Надалі з метою спрощення символ суми $\sum_{i=1}^n$ будемо

позначати просто \sum .

Отже, $D = n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2$, тоді знайдемо Δ_1 і Δ_2 і за формулами Крамера знайдемо $a = \frac{\Delta_2}{\Delta}$ і $b = \frac{\Delta_1}{\Delta}$.

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} \sum x_i y_i & \sum x_i \\ \sum y_i & n \end{vmatrix} = n \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i \quad (3.10)$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} \sum x_i^2 & \sum x_i y_i \\ \sum x_i & \sum y_i \end{vmatrix} = \sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i \quad (3.11)$$

Формули для знаходження a і b мають вигляд:

$$a = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (3.12)$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (3.13)$$

Примітка. Використовуючи достатню умову екстремуму функції двох змінних, можна переконатись, що функція $SQ = SQ(a, b)$ має єдину точку мінімуму, визначену із системи нормальних рівнянь, і в цій точці функція має не тільки локальний мінімум, але і найменше значення (глобальний мінімум).

Визначивши параметри a і b , одержуємо рівняння $Y = a + bx$ з відомими значеннями a і b (емпіричне рівняння), яке використовують для знаходження вмісту визначуваного компоненту. Як правило, для наочності будують градувальний графік. Для цього підставляють у знайдене емпіричне рівняння вихідні значення x_i , знаходять обчислені (розраховані) значення Y_i^{16} , одержують точки (x_i, Y_i) , за якими будують градувальний графік. Одержана залежність буде відповідати прямій, яка найкращим чином апроксимує наявні експериментальні дані (рис. 3.1).

Зауважимо, що параметри a і b тим правильніше визначені, і, відповідно, теоретично розраховані Y_i , за якими

¹⁶ Якщо y_i – експериментальні значення вимірюваної величини, то Y_i – обчислені значення, за ними і будують градувальний графік.

будуємо градувальний графік, тим ближче до істинних значень, чим більше число експериментальних точок n (стандартних зразків з різним і точно відомим вмістом визначуваного компонента) взято для його побудови.

Побудований градувальний графік також можна використовувати для визначення вмісту визначуваного компоненту у досліджуваному зразку. Величину графіка рекомендується вибирати такою, щоб похибка у визначенні координат точки за графіком (розмір маленької клітини на міліметровому папері) приблизно відповідала б похибці вимірів. Однак, цю вимогу не у всіх випадках можна виконати практично. Тому **для розрахунку невідомої концентрації краще користуватися одержаним рівнянням (3.1) з відомими значеннями параметрів a і b (див. у розділі 3.2.4).**

3.2.3. Статистична обробка параметрів градувального графіка

Коли рівняння, що описує градувальний графік, знайдено, визначають метрологічні характеристики параметрів:

- дисперсію лінії регресії,
- дисперсії параметрів a і b ,
- значимість параметра a ,
- довірчі інтервали та інтервальні значення параметрів a і b .

Дисперсія лінії регресії s_0^2 характеризує розсіювання експериментальних точок (x_i, y_i) відносно прямої. Її обчислюють за формулою:

$$s_0^2 = \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{n - 2} \quad (3.14)$$

при числі ступенів вільності $f = n - 2$.

Оскільки параметри a і b є випадковими величинами, то необхідна оцінка їх довірчих інтервалів. Оцінка довірчих інтервалів констант a і b виконується на основі значень **стандартних відхилень** s_a і s_b , які зв'язані з дисперсіями параметрів a і b таким чином:

$$s_a = \sqrt{s_a^2}; \quad (3.15)$$

$$s_b = \sqrt{s_b^2}. \quad (3.16)$$

Дисперсії параметрів a і b (s_a^2 і s_b^2) можна визначити, знаючи дисперсію лінії регресії s_o^2 , за формулами:

$$s_a^2 = \frac{s_o^2 \cdot \sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{s_o^2 \cdot \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad (3.17)$$

$$s_b^2 = \frac{s_o^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{ns_o^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \quad (3.18)$$

У тому випадку, коли константа a (відрізок на осі ординат) мало відрізняється від нуля, перевіряють її **значимість**, тобто визначають, чи обумовлена відмінність a від 0 недостатньою відтворюваністю, чи у використаному методі визначення присутня систематична похибка.

Найпростіший метод **оцінки значимості a** – метод Юдена. При оцінці значимості a за методом Юдена обчислюють значення коефіцієнта Стьюдента:

$$t_{a \text{ обч.}} = \frac{|a|}{s_a}, \quad (3.19)$$

де s_a – стандартне відхилення параметра a .

Порівнюють $t_{a \text{ обч.}}$ з $t_{\text{табл.}}(P, f)$ (табличним значенням коефіцієнта Стьюдента). Значення $t_{\text{табл.}}$ знаходять за таблицею додатку 2 при довірчій ймовірності $P=0,95$ і числі степенів вільності $f=n-2$.

Якщо $t_{a \text{ обч.}} > t_{\text{табл.}}$, то a – значиме, величиною a не можна знехтувати. У цьому випадку вважають, що поява величини a за рахунок одних випадкових похибок малоймовірна, тобто метод містить систематичну похибку, що дорівнює a .

Якщо $t_{a \text{ обч.}} < t_{\text{табл.}}$, то a – незначиме, величиною a в рівнянні (3.1) можна знехтувати і заново знайти кутовий коефіцієнт b' прямої

$$Y' = b'x, \quad (3.20)$$

що проходить через початок координат, значення Y'_i і дисперсію параметра b' за формулами:

$$b' = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}; \quad (3.21)$$

$$s_{b'}^2 = \frac{s_o^2}{\sum x_i^2}. \quad (3.22)$$

Довірчі інтервали параметрів a і b розраховують за формулами:

$$\pm Da = t_{P, f} \cdot s_a; \quad (3.23)$$

$$\pm Db = t_{P, f} \cdot s_b. \quad (3.24)$$

Величину $t_{P, f}$ знаходять за таблицею додатку 2 при $P=0,95$ і $f=n-2$. Якщо $a=0$, то при визначенні довірчого інтервалу параметра b значення $t_{P, f}$ знаходять при $f=n-1$.

Інтервальні значення параметрів a і b знаходять за формулами:

$$a \pm Da = a \pm t_{P, f} \cdot s_a \quad (3.25)$$

$$b \pm Db = b \pm t_{P, f} \cdot s_b \quad (3.26)$$

При обчисленнях за формулами 3.14-3.26 всі розрахунки необхідно виконувати при великому числі знаків після коми, особливо при знаходженні різниці ($y_i - \bar{Y}$), так як це є різниця між близькими за величинами значеннями. Округлення у ході проміжних розрахунків приводять до більших похибок обчислювань. Число значущих цифр, що зберігається у кінцевому результаті при вказаних значеннях параметрів a і b , визначається величиною довірчого інтервалу параметрів a і b , тобто, знаючи Δa і Δb , визначають число необхідних знаків після коми для значень a і b .

Якщо при застосуванні методу найменших квадратів при побудові градувального графіка знехтувати статистичною обробкою параметрів лінійної залежності, то можна припуститися помилки у визначенні необхідної кількості значущих цифр для параметрів a і b і при розрахунку невідомої концентрації.

3.2.4. Знаходження вмісту визначуваного компонента за допомогою рівняння градуовального графіка

Знаючи рівняння градуовального графіка (рівняння лінійної регресії) і метрологічні характеристики параметрів a і b , можна перейти до розрахунку **результату аналізу (вмісту визначуваного компонента)** і його метрологічних характеристик. Обов'язковою умовою подальшого використання лінійної регресії у кількісному аналізі є те, що визначувана концентрація компонента повинна знаходитися в інтервалі концентрацій, для яких розраховано рівняння. При цих умовах вимірюють значення аналітичного сигналу досліджуваного розчину ($y_{\text{контр.}}$) і за рівнянням (3.27), утвореному з рівняння (3.1), знаходять вміст визначуваного компонента ($x_{\text{контр.}}$) у зразку:

$$x_{\text{контр.}} = \frac{y_{\text{контр.}} - a}{b}. \quad (3.27)$$

Проте значення аналітичного сигналу $y_{\text{контр.}}$ є випадковою величиною і для підвищення відтворюваності результатів аналізу частіше проводять m паралельних вимірювань значень аналітичного сигналу у контрольній пробі ($y_{\text{контр. 1}}, y_{\text{контр. 2}}, \dots, y_{\text{контр. m}}$) або проводять вимірювання аналітичних сигналів для m паралельних проб ($m \geq 3$), що аналізуються. Тоді

$$\bar{y}_{\text{контр.}} = \frac{\sum_{i=1}^m y_{i\text{контр.}}}{m} \quad (3.28)$$

$$\bar{x}_{\text{контр.}} = \frac{(\bar{y}_{\text{контр.}} - a)}{b}. \quad (3.29)$$

При знаходженні рівняння градуовального графіка за методом найменших квадратів похибки вмісту визначуваного компонента у стандартному зразку вважались незначними, а при знаходженні результату аналізу ($x_{\text{контр.}}$) по заданому значенню залежної випадкової величини $y_{\text{контр.}}$ (аналітичного сигналу) результат аналізу ($x_{\text{контр.}}$) є випадковою величиною і тому необхідно оцінити довірчий інтервал значення результату

аналізу ($\pm \Delta \bar{x}_{\text{контр.}}$). Для цього спочатку знаходимо стандартне відхилення (s) результату аналізу.

Стандартне відхилення (s) для результату аналізу ($x_{\text{контр.}}$) розраховується за формулою [9, с. 44]:

$$s_{x_{\text{контр.}}} = \frac{s_0}{b} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{n(\bar{y}_{\text{контр.}} - \bar{y})^2}{b^2 [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]} \right]^{1/2} \quad (3.30)$$

Формула (3.30) може бути перетворена до виду:

$$s_{x_{\text{контр.}}} = \frac{s_0}{b} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_{\text{контр.}} - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right]^{1/2} \quad \text{або} \quad (3.31)$$

$$s_{x_{\text{контр.}}} = \frac{s_0}{b} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_{\text{контр.}} - \bar{y})^2}{b^2 (\sum x_i^2 - n \bar{x}^2)} \right]^{1/2}, \quad (3.32)$$

де n – число точок при побудові градуовального графіка;
 m – число паралельних вимірювань аналітичного сигналу в контрольному (досліджуваному) розчині;
 x_i – значення вмісту визначуваного компонента у стандартному зразку;
 \bar{x} – середнє з n значень вмісту визначуваного компонента у стандартних зразках, взятих для побудови градуовального графіку;
 \bar{y} – середнє з n значень аналітичних сигналів стандартних зразків.

Довірчий інтервал для середнього значення результату аналізу ($\Delta \bar{x}_{\text{контр.}}$) розраховують за формулою:

$$\Delta \bar{x}_{\text{контр.}} = t_{p,f} \cdot s_{\bar{x}_{\text{контр.}}}, \quad (3.33)$$

де $s_{\bar{x}_{\text{контр.}}}$ обчислюють за однією з формул (3.30), (3.31),

(3.32);

$t_{p,f}$ – значення коефіцієнту Стюдента, його знаходять з

таблиці додатку 2 при числі ступенів вільності f , рівному $n - 2$, і, як правило, при довірчій ймовірності P , рівній 0,95.

Інтервальне значення вмісту визначуваного компоненту у зразку оцінюють за загальною формулою:

$$\bar{x}_{\text{контр.}} \pm D\bar{x}_{\text{контр.}} \quad (3.34)$$

Використовуючи вище наведені теоретичні відомості, розв'яжемо конкретну задачу.

3.2.5. Приклад розрахунку вмісту визначуваного компоненту за допомогою рівняння градувального графіка

Розрахувати середнє та інтервальне значення маси Zn^{2+} -іонів у контрольній пробі, а також відносну похибку за даними фотокolorиметричних визначень розчинів, що містять Zn^{2+} -іони, які представлені у таблиці 3.1

Таблиця 3.1

Дані фотометричного визначення Zn^{2+} іонів

$m(Zn^{2+})$, мкг (x_i)	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	$x_{\text{контр.}}$
A (y_i)	0,020	0,120	0,170	0,230	0,290	0,330	$y_{\text{контр.1}} = 0,255$ $y_{\text{контр.2}} = 0,260$ $y_{\text{контр.3}} = 0,265$

Розв'язування

При розрахунках параметрів градувального графіка рекомендується розташовувати матеріал так, як показано у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Вихідні дані та допоміжні розрахунки при оцінці параметрів градувального графіка фотометричного визначення Zn^{2+} -іонів

y_i	x_i	x_i^2	$x_i y_i$	Y_i
-------	-------	---------	-----------	-------

0,020	0,00	0,000	0,0	0,042
0,120	0,10	0,010	0,012	0,103
0,170	0,20	0,040	0,034	0,163
0,230	0,30	0,090	0,069	0,224
0,290	0,40	0,160	0,116	0,284
0,330	0,50	0,250	0,165	0,345
$\sum_1^n y_i =$ = 1,160	$\sum_1^n x_i =$ = 1,50	$\sum_1^n x_i^2 = 0,550$	$\sum_1^n x_i y_i = 0,396$	

$$a = \frac{\sum_1^n x_i^2 \cdot \sum_1^n y_i - \sum_1^n x_i \cdot \sum_1^n x_i y_i}{n \cdot \sum_1^n x_i^2 - \left(\sum_1^n x_i\right)^2};$$

$$a = \frac{0,550 \cdot 1,160 - 1,50 \cdot 0,396}{6 \cdot 0,550 - (1,50)^2} = 0,0419.$$

$$b = \frac{n \cdot \sum_1^n x_i y_i - \sum_1^n x_i \cdot \sum_1^n y_i}{n \cdot \sum_1^n x_i^2 - \left(\sum_1^n x_i\right)^2};$$

$$b = \frac{6 \cdot 0,396 - 1,50 \cdot 1,160}{6 \cdot 0,550 - (1,50)^2} = 0,606.$$

Одержуємо початкове рівняння градувального графіка:

$$Y = 0,0419 + 0,606x,$$

параметри якого статистично обробляємо (див. далі).

Розрахунок коефіцієнтів a і b рівняння градувального графіку $Y = a + bx$ (розрахунок лінії регресії) методом найменших квадратів звичайно виконується за допомогою калькулятора. Проте при використанні комп'ютерної програми «REGLIN» (регресія лінійна) ця робота значно спрощується. Текст програми для знаходження початкового рівняння градувального графіку знаходиться у додатку 6.

Статистична обробка параметрів градуувального графіка фотометричного визначення Zn^{2+} -іонів

1. Розраховуємо дисперсію лінії регресії s_0^2 за формулою:

$$s_0^2 = \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{n-2}.$$

$$s_0^2 = \frac{0,022^2 + 0,017^2 + 0,007^2 + 0,006^2 + 0,006^2 + 0,015^2}{4} = 2,8 \cdot 10^{-4}.$$

2. Розраховуємо дисперсії параметрів a і b (s_a^2 і s_b^2) за формулами:

$$s_a^2 = \frac{s_0^2 \cdot \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad s_a^2 = \frac{2,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,550}{6 \cdot 0,550 - (1,50)^2} = 1,5 \cdot 10^{-4}.$$

$$s_b^2 = \frac{n s_0^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad s_b^2 = \frac{6 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4}}{6 \cdot 0,550 - (1,50)^2} = 1,6 \cdot 10^{-3}.$$

3. Перевіряємо значимість параметра a

$$t_{a_{обч.}} = \frac{|a|}{s_a} = \frac{0,0419}{1,2 \cdot 10^{-2}} = 3,48; \quad t_{a_{табл.}} (P=0,95; f=4) = 2,78$$

$t_{a_{обч.}} > t_{табл.}$, виходить, що a значиме.

4. Розраховуємо довірчий інтервал параметрів a і b

$$\pm \Delta a = t_{P,f} \cdot s_a = 2,78 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} = 0,033;$$

$$\pm \Delta b = t_{P,f} \cdot s_b = 2,78 \cdot 4,0 \cdot 10^{-2} = 0,111.$$

Враховуючи, що похибка у визначенні параметра a буде у другому десятковому знаку після коми, а параметра b – у першому десятковому знаку після коми, значення параметра a (0,0419) заокруглюємо до 0,04, а значення параметра b (0,606) заокруглюємо до 0,6.

Отже, емпіричне рівняння прямої градуувального графіка фотометричного визначення Zn^{2+} -іонів по відношенню до початкового рівняння, можна записати у такому вигляді:

$$Y = 0,04 + 0,6x \quad \text{або} \quad A = 0,04 + 0,6 m(Zn^{2+}).$$

Експериментальні і обчислені значення оптичної густини розчину при відповідних значеннях маси Zn^{2+} -іонів представлені на рис. 3.2 графіком залежності $Y = 0,04 + 0,6x$.

Знаходження вмісту визначуваного компонента за допомогою рівняння градуувального графіка

Як зазначалося вище, розрахунок вмісту визначуваного компонента x можна провести графічно або за рівнянням (3.27) чи (3.29). Розглянемо розрахунок невідомої концентрації речовини за рівнянням (3.29).

$$\bar{y}_{контр.} = \frac{\sum_{i=1}^m y_{i_{контр.}}}{m}; \quad \bar{y}_{контр.} = \frac{0,255 + 0,260 + 0,265}{3} = 0,260.$$

$$\bar{x}_{контр.} = \frac{(\bar{y}_{контр.} - a)}{b}; \quad \bar{x}_{контр.} = \frac{0,260 - 0,042}{0,606} = 0,360 (\text{мкг}).$$

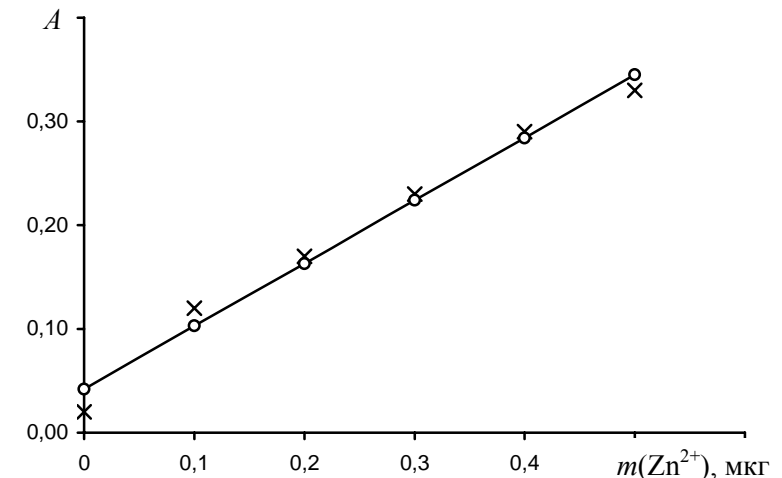


Рис. 3.2. Градуувальний графік фотометричного визначення Zn^{2+} -іонів
(\times – експериментальні точки; o – розраховані точки)

Статистична обробка результатів аналізу фотометричного визначення Zn^{2+} -іонів

1. Розраховуємо стандартне відхилення для результату аналізу:

$$S_{x_{контр.}} = \frac{s_0}{b} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{n(\bar{y}_{контр.} - \bar{y})^2}{b^2 [n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]} \right]^{1/2}$$

$$S_{\bar{x}_{контр.}} = \frac{\sqrt{2,8 \cdot 10^{-4}}}{0,606} \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{6(0,260 - 0,193)^2}{(0,606)^2 [6 \cdot 0,55 - (1,50)^2]} \right]^{1/2} = 0,02084.$$

2. Розраховуємо довірчий інтервал значення результату аналізу:

$$\Delta \bar{x}_{контр.} = t_{P, f} \cdot S_{\bar{x}_{контр.}}$$

$$\Delta \bar{x}_{контр.} = t_{0,95; 4} \cdot 2,084 \cdot 10^{-2};$$

$$\Delta \bar{x}_{контр.} = 2,78 \cdot 2,084 \cdot 10^{-2} \approx 0,06 \text{ (мкг)}.$$

3. Розраховуємо інтервальне значення вмісту визначуваного компоненту:

$$\bar{x}_{контр.} \pm \Delta \bar{x}_{контр.} = 0,36 \pm 0,06 = 0,30 \div 0,42 \text{ (мкг)}.$$

4. Розраховуємо відносну похибку результату аналізу (%):

$$\frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,06 \cdot 100}{0,36} = 16,7\%.$$

5. Одержані результати заносимо у таблицю (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Результати фотометричного визначення вмісту Zn^{2+} -іонів у контрольній пробі

$A_{контр.}$	\bar{A}	$\bar{m}(Zn^{2+})_{контр.}$, МКГ	$S_{\bar{x}_{контр.}}$, МКГ	$\pm \Delta m(Zn^{2+})$, МКГ	$\bar{m}(Zn^{2+})_{контр.} \pm \Delta m(Zn^{2+})$, МКГ
0,255	0,260	0,36	0,02	0,06	0,30÷0,42

0,260					
0,265					

Відповідь: при довірчій ймовірності 0,95 за відсутністю систематичних похибок дійсне значення маси Zn^{2+} -іонів у контрольній пробі знаходиться в інтервалі 0,30÷0,42 (мкг).

3.3. Перевірка гіпотези лінійності градуувального графіка

Лінійна залежність у від x при побудові градуувального графіка нерідко порушується. Тому доводиться перевіряти гіпотезу лінійності досліджуваної залежності. При цьому експеримент необхідно планувати так, щоб при знаходженні градуувальної залежності для кожного стандарту x_i було виконано m паралельних визначень аналітичного сигналу y_i і знайдено середнє значення \bar{y}_i із m паралельних визначень.

Гіпотеза лінійності перевіряється шляхом порівняння дисперсії (s_o^2) лінії регресії, яка обумовлена **розсіюванням** середніх значень (\bar{y}_i) аналітичного сигналу **відносно лінії регресії**, з дисперсією відтворюваності $s_{відтв.}^2$, яка обумовлена **розсіюванням результатів y_i паралельних визначень відносно середнього значення \bar{y}_i** .

Дисперсію s_o^2 знаходять за формулою:

$$s_o^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - Y_i)^2}{n - 2}, \quad (3.35)$$

де \bar{y}_i – середнє значення аналітичного сигналу для i -серії із m паралельних визначень;

Y_i – обчислене значення аналітичного сигналу для кожного окремого досліді i -серії (для кожної окремої точки градуувального графіка) (див. п.3.2.2);

n – число точок, які взяті для знаходження градувальної залежності (число серій вимірювань).

Дисперсію відтворюваності $s_{\text{відтв.}}^2$, обчислюють за формулою:

$$s_{\text{відтв.}}^2 = \frac{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_n^2}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n s_i^2 = \frac{1}{n} \cdot \frac{\sum_{j=1}^m (y_{1j} - \bar{y}_1)^2}{m-1} + \frac{1}{n} \cdot \frac{\sum_{j=1}^m (y_{2j} - \bar{y}_2)^2}{m-1} + \dots + \frac{1}{n} \cdot \frac{\sum_{j=1}^m (y_{nj} - \bar{y}_n)^2}{m-1} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n(m-1)}, \quad (3.36)$$

де $s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{m-1}$ – дисперсія i -серії;

$y_{1j}, y_{2j}, \dots, y_{nj}$ – j значення аналітичного сигналу відповідно у 1, 2, ..., n серії;

$\bar{y}_1, \bar{y}_2, \dots, \bar{y}_n$ – середнє значення аналітичного сигналу відповідно у 1, 2, ..., n серії вимірювань.

Очевидно, що значення дисперсій s_o^2 та $s_{\text{відтв.}}^2$ не співпадають. Необхідно з'ясувати, чи є відмінність дисперсій значимою (невипадковою), чи відмінність дисперсій має випадковий характер. Висловлюючись мовою математики, необхідно перевірити нуль-гіпотезу про рівність генеральних дисперсій σ_o^2 та $\sigma_{\text{відтв.}}^2$, якщо відомі вибіркові дисперсії s_o^2 та $s_{\text{відтв.}}^2$. Це завдання розв'язується за допомогою розподілу Фішера. Якщо нуль-гіпотеза вірна (розсіювання експериментальних точок градувального графіка відносно прямої того ж порядку, що й розсіювання результатів

паралельних визначень), то обчислене за експериментальними даними значення коефіцієнта Фішера

$$F_{\text{експ.}} = \frac{s_{(1)}^2}{s_{(2)}^2} \quad (17)$$

повинно бути менше, ніж $F_{\text{табл.}}$ ¹⁸ при числі ступенів вільності $f = n-2$ для дисперсії s_o^2 і $f = n(m-1)$ для дисперсії $s_{\text{відтв.}}^2$. При виконанні умови $\sigma_o^2 = \sigma_{\text{відтв.}}^2$ гіпотеза лінійності приймається.

Якщо $F_{\text{експ.}} > F_{\text{табл.}}$, то відмінність дисперсій s_o^2 і $s_{\text{відтв.}}^2$ не є випадковою і гіпотеза лінійності графіка не приймається.

Характер розташування експериментальних точок градувальної залежності часто вказує на те, що градувальний графік краще описується рівнянням параболи

$$Y = ax + bx^2, \quad (3.37)$$

що проходить через початок координат.

Для обчислення оптимальних значень параметрів a і b квадратичної градувальної залежності (3.37) метод найменших квадратів дає такі формули:

$$a = \frac{\sum x_i y_i \cdot \sum x_i^4 - \sum x_i^3 \cdot \sum x_i^2 y_i}{\sum x_i^4 \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i^3)^2}; \quad (3.38)$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 y_i \cdot \sum x_i^2 - \sum x_i y_i \cdot \sum x_i^3}{\sum x_i^4 \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i^3)^2}. \quad (3.39)$$

3.4. Контрольні питання

1. Якою залежністю найчастіше виражається рівняння градувального графіка ?
2. Що означають параметри a і b у рівнянні прямої $Y = a + bx$?
3. Які є способи побудови „найкращої” можливої прямої ?

¹⁷ Умовно прийнято у чисельник ставити більше число, щоб величина $F_{\text{експ.}}$ була більше одиниці.

¹⁸ Значення $F_{\text{табл.}}$ знаходимо в таблиці додатку 5.

30. Як знаходять довірчий інтервал для середнього значення результату аналізу та інтервальне значення вмісту визначуваного компоненту ?
31. Як формулюється нуль-гіпотеза для перевірки лінійності градуовального графіка ?
32. Як проводять перевірку гіпотези лінійності градуовального графіка ?

Розділ 4

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ НАЙМЕНШИХ КВАДРАТІВ ДЛЯ ОБРОБКИ НЕЛІНІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ

Розглянута нами раніше лінійна залежність

$$Y = a + bx$$

відноситься до числа найбільш розповсюджених залежностей в практиці хіміко-аналітичного дослідження. Однак, при фізико-хімічних дослідженнях частіше спостерігається **нелінійна функціональна залежність**. Для обробки багатьох нелінійних залежностей (для аналітичного представлення результатів спостережень і для перевірки теоретичних положень) також можливо застосовувати метод найменших квадратів.

Розглянемо теоретичні відомості, що стосуються визначення за методом найменших квадратів параметрів найпоширеніших емпіричних залежностей: квадратичної, показникової та ступеневі, а також конкретні приклади їх застосування .

4.1. Квадратична залежність

Аналітично задача методу найменших квадратів для квадратичної функції виду

$$Y = a + bx + cx^2 \quad (4.1)$$

формулюється таким чином:

$$\sum \delta_{y_i}^2 = \sum (Y_i - y_i)^2 = \sum [(a + bx_i + cx_i^2) - y_i]^2 \rightarrow \min \quad (4.2)$$

Враховуючи позначення $\sum \delta_{y_i}^2$ як SQ , одержимо:

$$SQ = \sum [(a + bx_i + cx_i^2) - y_i]^2. \quad (4.3)$$

Функція SQ – функція трьох змінних a , b і c , а x_i і y_i – сталі числа, знайдені експериментально. Аналогічно викладеному вище (п. 3.2), мінімум цієї функції визначається із системи нормальних рівнянь.

$$\begin{cases} SQ'_a = \frac{\partial SQ}{\partial a} = 0 \\ SQ'_b = \frac{\partial SQ}{\partial b} = 0 \\ SQ'_c = \frac{\partial SQ}{\partial c} = 0 \end{cases} \quad (4.4)$$

Знайдемо частинні похідні першого порядку для функції (4.3)

$$SQ = \sum [(a + bx_i + cx_i^2) - y_i]^2$$

по змінних a , b , c і запишемо систему рівнянь:

$$\begin{cases} SQ'_a = \frac{\partial SQ}{\partial a} = 2 \sum (a + bx_i + cx_i^2 - y_i) = 2(an + b \sum x_i + c \sum x_i^2 - \sum y_i) \\ SQ'_b = \frac{\partial SQ}{\partial b} = 2 \sum (a + bx_i + cx_i^2 - y_i) \cdot x_i = \\ = 2(a \sum x_i + b \sum x_i^2 + c \sum x_i^3 - \sum x_i y_i) \\ SQ'_c = \frac{\partial SQ}{\partial c} = 2 \sum (a + bx_i + cx_i^2 - y_i) \cdot x_i^2 = \\ = 2(a \sum x_i^2 + b \sum x_i^3 + c \sum x_i^4 - \sum x_i^2 y_i) \end{cases} \quad (4.5)$$

Після скорочення всіх рівнянь на 2 ця система нормальних рівнянь матиме вигляд:

$$\begin{cases} an + b \sum x_i + c \sum x_i^2 - \sum y_i = 0 \\ a \sum x_i + b \sum x_i^2 + c \sum x_i^3 - \sum x_i y_i = 0 \\ a \sum x_i^2 + b \sum x_i^3 + c \sum x_i^4 - \sum x_i^2 y_i = 0 \end{cases} \quad (4.6)$$

$$\text{або } \begin{cases} an + b \sum x_i + c \sum x_i^2 = \sum y_i \\ a \sum x_i + b \sum x_i^2 + c \sum x_i^3 = \sum x_i y_i \\ a \sum x_i^2 + b \sum x_i^3 + c \sum x_i^4 = \sum x_i^2 y_i \end{cases} \quad (4.7)$$

Систему (4.7) можна розв'язати за правилом Крамера або методом Гаусса у загальному вигляді і знайти a, b, c , але при розв'язуванні одержимо досить громіздкі вирази. Тому краще і простіше до конкретної задачі записати нормальну систему трьох рівнянь з трьома невідомими a, b, c , а зазначені у системі (4.7) суми будуть певними числами і тоді вже одержану систему розв'язуємо одним із запропонованих методів, звідки і знаходимо a, b, c .

Приклад 4.1. На підставі значень теплоємності метану при декількох температурах виразити емпіричним рівнянням залежність теплоємності метану від температури.

T, K	300	400	500	600	700	800	900	1000
$C_p^o, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	35,80	40,74	46,56	52,50	58,07	63,27	67,91	72,06

Розв'язування

Залежність теплоємності речовини від температури для органічних речовин виражається емпіричним рівнянням параболи

$$C_p^o = A + BT + CT^2, \quad (4.8)$$

де C_p^o – теплоємність речовини при сталому тиску у стандартних умовах.

Для визначення коефіцієнтів A, B, C застосовуємо метод найменших квадратів.

Позначимо:

$$C_p^o = Y; \quad \frac{T-300}{100} = x,$$

тоді одержимо квадратичну функцію вигляду:

$$Y = a + bx + cx^2. \quad (4.9)$$

Коефіцієнти a, b, c не дорівнюють коефіцієнтам A, B, C , так як за x позначено не T , а $\frac{T-300}{100}$ (для спрощення розрахунків).

У якості найкращих значень параметрів a, b, c варто вибрати такі, для яких сума квадратів відхилень експериментальних значень від обчислених ($\delta_{y_i}^2$) мінімальна.

Для знаходження сум, зазначених у системі (4.7), складемо таблицю (табл. 4.1)

Таблиця 4.1

Вихідні дані і допоміжні розрахунки при визначенні оптимальних параметрів a, b, c за методом найменших квадратів

T, K	$C_{P_i}^o = y_i$	x_i	x_i^2	x_i^3	x_i^4	$x_i y_i$	$x_i^2 y_i$	$C_{P_i}^o = Y_i$
300	35,80	0	0	0	0	0	0	35,28
400	40,74	1	1	1	1	40,74	40,74	41,25
500	46,56	2	4	8	16	93,12	186,24	46,99
600	52,50	3	9	27	81	157,50	472,50	52,52
700	58,07	4	16	64	256	232,28	929,12	57,82
800	63,27	5	25	125	625	316,35	1581,75	62,90
900	67,91	6	36	216	1296	407,46	2444,76	67,76
1000	72,06	7	49	343	2401	504,42	3530,94	72,39

$$\sum_{i=1}^8 y_i = 436,91; \quad \sum_{i=1}^8 x_i = 28; \quad \sum_{i=1}^8 x_i^2 = 140; \quad \sum_{i=1}^8 x_i^3 = 784;$$

$$\sum_{i=1}^8 x_i^4 = 4676; \quad \sum_{i=1}^8 x_i y_i = 1751,87; \quad \sum_{i=1}^8 x_i^2 y_i = 9186,05.$$

Підставляючи у рівняння системи (4.7) значення сум, одержимо:

$$\begin{cases} 8a + 28b + 140c = 436,91 & (a') \\ 28a + 140b + 784c = 1751,87 & (b') \\ 140a + 784b + 4676c = 9186,05 & (c') \end{cases} \quad (4.10)$$

Розв'яжемо систему рівнянь (4.10) за методом Гаусса. Для цього помножимо рівняння (4.10 a') на 7, а (4.10 b') на 2 і віднімемо з одержаного другого рівняння перше:

$$\begin{cases} 56a + 196b + 980c = 3058,37 \\ 56a + 280b + 1568c = 3503,74 \end{cases} \quad (4.11)$$

$$84b + 588c = 445,37 .$$

Аналогічно, помножимо рівняння (4.10 b') на 5 і одержане рівняння віднімемо від рівняння 4.10 c' :

$$\begin{cases} 140a + 700b + 3920c = 8759,35 \\ 140a + 784b + 4676c = 9186,05 \end{cases} \quad (4.12)$$

$$84b + 756c = 426,80 .$$

З одержаної системи рівнянь із двома невідомими знайдемо c :

$$\begin{cases} 84b + 588c = 445,37 \\ 84b + 756c = 426,80 \end{cases} \quad (4.13)$$

$$168c = -18,67 .$$

$$c = -0,1111 .$$

З першого рівняння системи (4.13) знаходимо b :

$$b = \frac{445,37 - 588(-0,1111)}{84} = 6,0797 .$$

Підставляючи одержані значення коефіцієнтів b і c у перше рівняння системи (4.11), знаходимо a .

$$a = \frac{3058,37 - 196 \cdot 6,0797 - 980 \cdot (-0,1111)}{56} = \frac{3058,37 - 1191,62 + 108,878}{56} = 35,2791 .$$

Початкове рівняння залежності теплоємності метану від температури має вигляд:

$$C_p^o = 35,2791 + 6,0797 \left(\frac{T-300}{100} \right) - 0,1111 \left(\frac{T-300}{100} \right)^2 . \quad (4.14)$$

Перетворюємо одержане рівняння і знаходимо коефіцієнти A , B і C та емпіричне рівняння залежності теплоємності метану від температури.

$$C_p^o = 35,2791 + 6,0797 \cdot 10^{-2} T - 18,2391 - 0,1111 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,6666 \cdot 10^{-2} T - 0,9999 = 16,040 + 67,463 \cdot 10^{-3} T - 11,11 \cdot 10^{-6} T^2 .$$

$$A = 16,040; \quad B = 67,463 \cdot 10^{-3}; \quad C = -11,11 \cdot 10^{-6} .$$

$$C_p^o = 16,040 + 67,463 \cdot 10^{-3} T - 11,11 \cdot 10^{-6} T^2 . \quad (4.15)$$

Значення C_p^o , обчислені за цією формулою ($C_{P_i}^o \text{ обч.}$) для восьми значень температури, дані в останньому стовпці табл. 4.1.

Це рівняння використовуємо потім для обчислення будь-яких проміжних значень теплоємності метану.

Графічно залежність теплоємності метану від температури у досліджуваному інтервалі температур виражається частиною параболи, показаної на рис. 4.1, побудованої за обчисленими значеннями ($C_{P_i}^o \text{ обч.}$).

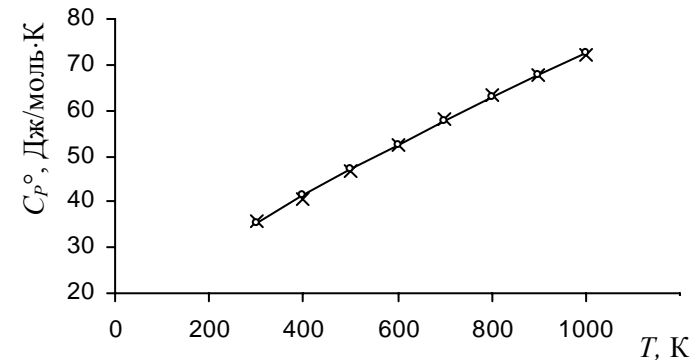


Рис. 4.1. Залежність теплоємності метану від температури (x – експериментальні значення; o – розраховані значення)

4.2. Показникові залежності

4.2.1. Показникова залежність $y = a \cdot e^{bx}$

Показникова залежність $y = a \cdot e^{bx}$ (4.16) часто зустрічається у хімічній практиці.

Знаходження параметрів показникової залежності методом найменших квадратів здійснюється таким чином.

Нехай ϵ показникова функція (4.16). Прологарифмуємо за основою 10 обидві частини формули (4.16). Тоді:

$$\lg y = \lg a + bx \cdot \lg e. \quad (4.17)$$

Позначимо $\lg e = M$ ($\lg e = 0,4343$); $\lg y = Y$, тоді

$$Y = \lg a + bxM. \quad (4.18)$$

Для даної функції (4.18) сума квадратів відхилень матиме вигляд:

$$\sum \delta_{y_i}^2 = \sum (Y_i - y_i)^2 = \sum (\lg a + bx_i M - y_i)^2,$$

де $\delta_{y_i} = \delta(a, b)$ – функція двох змінних;

x_i і y_i – сталі числа, знайдені експериментально.

Враховуючи позначення $\sum \delta_{y_i}^2$ як SQ , одержимо:

$$SQ = \sum (\lg a + bx_i M - y_i)^2.$$

Мінімум цієї функції визначається за правилами диференціального числення функції двох змінних з системи

$$\begin{cases} SQ'_a = \frac{\partial SQ}{\partial a} = 0 \\ SQ'_b = \frac{\partial SQ}{\partial b} = 0 \end{cases},$$

де SQ'_a і SQ'_b – частинні похідні першого порядку по змінних a і b , відповідно. Знайдемо SQ'_a і SQ'_b і запишемо нормальну систему, з якої знайдемо параметри a і b для рівняння (4.18).

$$\begin{aligned} SQ'_a &= 2 \sum (\lg a + bx_i M - y_i) \cdot \frac{1}{a} \cdot \lg e = 2 \sum (\lg a + bx_i M - y_i) \cdot \frac{1}{a} \cdot M = \\ &= 2 \left(\sum \lg a \cdot \frac{1}{a} \cdot M + bM^2 \cdot \frac{1}{a} \sum x_i - \sum \frac{1}{a} M y_i \right) = \\ &= 2 \left(\lg a \cdot \frac{1}{a} \cdot M \cdot n + \frac{b}{a} M^2 \sum x_i - \frac{1}{a} \cdot M \sum y_i \right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} SQ'_b &= 2 \sum (\lg a + bx_i M - y_i) \cdot x_i M = 2 \sum (\lg a x_i M + \sum b x_i^2 M^2 - \sum y_i x_i M) = \\ &= 2 \left(M \lg a \sum x_i + bM^2 \sum x_i^2 - M \sum x_i y_i \right). \end{aligned}$$

Нормальна система рівнянь матиме вигляд:

$$\begin{cases} \lg a \cdot \frac{1}{a} \cdot M \cdot n + \frac{b}{a} M^2 \sum x_i = \frac{1}{a} M \sum y_i \\ M \lg a \sum x_i + bM^2 \sum x_i^2 = M \sum x_i y_i \end{cases} \quad (4.19)$$

Так як $M \neq 0$ і $\frac{1}{a} \neq 0$, то, поділивши перше рівняння

системи (4.19) на $\frac{1}{a} \cdot M$, а друге – на M , одержимо систему:

$$\begin{cases} \lg a \cdot n + bM \sum x_i = \sum y_i \\ \lg a \sum x_i + bM \sum x_i^2 = \sum x_i y_i \end{cases} \quad (4.20)$$

$$\text{або} \quad \begin{cases} bM \sum x_i + \lg a \cdot n = \sum y_i \\ bM \sum x_i^2 + \lg a \sum x_i = \sum x_i y_i \end{cases} \quad (4.21)$$

Домножимо перше рівняння на $\sum x_i$, а друге – на n і віднімемо від другого рівняння перше.

$$\begin{cases} bM (\sum x_i)^2 + n \lg a \sum x_i = \sum x_i \sum y_i \\ \underline{bn \cdot M \sum x_i^2 + n \lg a \sum x_i = n \sum x_i y_i} \\ bM \sum x_i^2 - bM (\sum x_i)^2 = n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i \\ b[nM \sum x_i^2 - M (\sum x_i)^2] = n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i \end{cases}$$

Звідси знаходимо b :

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{M [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]} \quad (4.22)$$

Підставимо одержане значення b в перше рівняння системи (4.21) і визначимо $\lg a$.

$$\begin{aligned} n \lg a &= \sum y_i - bM \sum x_i; \\ n \lg a &= \sum y_i - \frac{(n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i)}{M [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]} \cdot M \sum x_i = \\ &= \frac{n \sum y_i \sum x_i^2 - \sum y_i (\sum x_i)^2 - n \sum x_i \sum x_i y_i + (\sum x_i)^2 \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \\ &= \frac{n \sum y_i \sum x_i^2 - n \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{n(\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \end{aligned}$$

Отже, $n \lg a = \frac{n(\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$, тоді

$$\begin{aligned} \lg a &= \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i y_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \text{ звідси} \\ a &= 10^{\frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i y_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad (4.23) \end{aligned}$$

Отже, для показникової функції $y = a \cdot e^{bx}$ параметри a і b обчислюються за формулами:

$$a = 10^{\frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i y_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}; \quad b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{0,4343 [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]}$$

Аналогічно до викладок для лінійної функції (п. 3.2.2) при даних значеннях a і b функція

$$SQ = \sum (\lg a + bx_i M - y_i)^2$$

набуває мінімального значення.

Нагадаємо, що при виведенні формул (4.22) і (4.23) за Y позначено $\lg y$ (логарифм за основою 10).

Приклад 4.2. Залежність константи швидкості реакції від абсолютної температури виражається показниковою функцією

виду: $k = A e^{-\frac{E}{RT}}$. Дослідним шляхом визначені константи швидкості реакції (k) при шести різних температурах (T):

T, K	673	725	766	801	834	877
k	3,23	7,80	15,43	24,21	37,95	60,09

Знайти найбільш ймовірні числові значення множника A , що стоїть перед експонентою, і E/R .

Розв'язування

Спосіб 1

Для розрахунку коефіцієнтів A і $\frac{E}{R}$ у вихідному

рівнянні Арреніуса $k = A e^{-\frac{E}{RT}}$ (4.24)

прологарифмуємо (за основою 10) обидві частини його. Тоді одержимо:

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \lg e, \text{ де } \lg e \approx 0,4343. \quad (4.25)$$

Позначимо $\lg k = Y$, $A = a$, $-\frac{E}{R} = b$, $\frac{1}{T} = x$

При цьому формула (4.25) матиме вид лінійної залежності.

$$Y = \lg a + bx \lg e;$$

коефіцієнти a і b якої визначаються за формулами (4.22, 4.23).

Вихідні дані і допоміжні розрахунки для визначення коефіцієнтів a і b зведемо у таблицю 4.2.

Таблиця 4.2

**Вихідні дані і допоміжні розрахунки
при визначенні оптимальних параметрів a і b
за методом найменших квадратів**

k_i	T_i	$\lg k_i = y_i$	$1/T_i = x_i$	x_i^2	$x_i y_i$	$k_{i \text{ обч.}}$
3,23	673	0,5092	$1,486 \cdot 10^{-3}$	$2,208 \cdot 10^{-6}$	$0,752 \cdot 10^{-3}$	3,35
7,80	725	0,8921	$1,379 \cdot 10^{-3}$	$1,902 \cdot 10^{-6}$	$1,230 \cdot 10^{-3}$	8,13
15,43	766	1,1884	$1,306 \cdot 10^{-3}$	$1,706 \cdot 10^{-6}$	$1,552 \cdot 10^{-3}$	15,03
24,21	801	1,3840	$1,248 \cdot 10^{-3}$	$1,558 \cdot 10^{-6}$	$1,727 \cdot 10^{-3}$	24,16
37,95	834	1,5792	$1,199 \cdot 10^{-3}$	$1,438 \cdot 10^{-6}$	$1,894 \cdot 10^{-3}$	36,44
60,09	877	1,7788	$1,140 \cdot 10^{-3}$	$1,300 \cdot 10^{-6}$	$2,028 \cdot 10^{-3}$	59,43

$$\sum y_i = 7,3318; \quad \sum x_i = 7,758 \cdot 10^{-3};$$

$$\sum x_i^2 = 10,112 \cdot 10^{-6}; \quad \sum x_i y_i = 9,1876 \cdot 10^{-3}.$$

$$a = 10 \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i y_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} =$$

$$= 10 \frac{10,112 \cdot 10^{-6} \cdot 7,3318 - 9,1876 \cdot 10^{-3} \cdot 7,758 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10,112 \cdot 10^{-6} - (7,758 \cdot 10^{-3})^2} =$$

$$= 10 \frac{2,8618 \cdot 10^{-6}}{0,4854 \cdot 10^{-6}} = 10^{5,89567} = 7,864 \cdot 10^5.$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{0,4343 [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]} =$$

$$= \frac{6 \cdot 9,1876 \cdot 10^{-3} - 7,758 \cdot 10^{-3} \cdot 7,3318}{0,4343 [6 \cdot 10,112 \cdot 10^{-6} - (7,758 \cdot 10^{-3})^2]} =$$

$$= - \frac{1,7545 \cdot 10^{-3}}{0,4343 \cdot 0,4854 \cdot 10^{-6}} = -8322,69 \approx -8323.$$

Знаходимо множник A , що стоїть перед експонентою, і $\frac{E}{R}$.

$$A = a = 7,864 \cdot 10^5;$$

$$-\frac{E}{R} = b = -8323; \quad \frac{E}{R} = 8323.$$

Таким чином, залежність константи швидкості досліджуваної реакції від температури виражається емпіричним рівнянням

$$k = 7,864 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{8323}{T}}.$$

Значення k , обчислені за цією формулою ($k_{\text{обч.}}$) для шести значень температури, дані в останньому стовпці табл. 4.2.

Залежність константи швидкості реакції від температури у досліджуваному інтервалі температур виражається частиною графіка експоненціальної функції, показаної на рис. 4.2, побудованої за обчисленими значеннями константи швидкості ($k_{\text{обч.}}$).

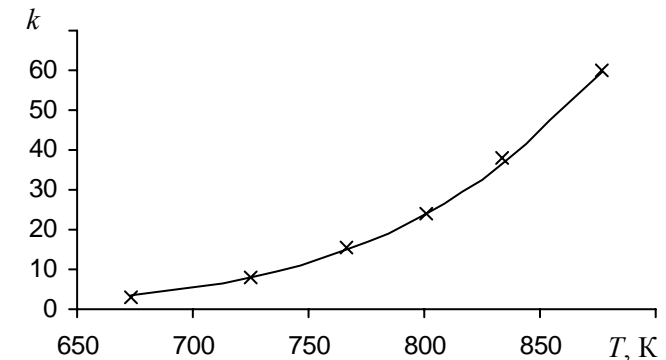


Рис. 4.2. Залежність константи швидкості реакції від температури (× – експериментальні значення)

Список 2

Потрібно відмітити, що не завжди доцільно використовувати відомі формули (4.22) і (4.23) для знаходження параметрів a і b показникової функції $y = ae^{bx}$.

Як відомо, при логарифмуванні даної залежності за основою 10, одержуємо формулу: $\lg y = \lg a + bx \cdot \lg e$. Тоді нормальна система (4.21) матиме вигляд:

$$\begin{cases} b \lg e \sum x_i + \lg a \cdot n = \sum \lg y_i \\ b \lg e \sum x_i^2 + \lg a \sum x_i = \sum x_i \lg y_i \end{cases} \quad (4.26)$$

Це є система двох лінійних рівнянь з двома невідомими a і b , яку необхідно скласти для конкретної задачі і розв'язати за методом Гаусса або за формулами Крамера.

Аналогічні міркування були запропоновані і для квадратичної функції (4.8).

Покажемо цей підхід на прикладі задачі, що розглядалася вище. Для рівняння (4.24)

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

використаємо позначення:

$$k = y^{19}, \quad A = a, \quad -\frac{E}{R} = b, \quad \frac{1}{T} = x.$$

Вихідні дані і допоміжні розрахунки для визначення коефіцієнтів a і b у системі (4.26) візьмемо із табл. 4.2. Тоді система рівнянь (4.26) матиме вигляд:

$$\begin{cases} b \lg e \cdot 7,758 \cdot 10^{-3} + 6 \lg a = 7,3318 \\ b \lg e \cdot 10,112 \cdot 10^{-6} + \lg a \cdot 7,758 \cdot 10^{-3} = 9,1876 \cdot 10^{-3} \end{cases} \quad (4.27)$$

Спростимо рівняння, помноживши перше – на 10^3 , а друге – на 10^6 . Одержимо систему:

$$\begin{cases} b \lg e \cdot 7,758 + 6 \cdot 10^3 \lg a = 7,3318 \cdot 10^3 \\ b \lg e \cdot 10,112 + \lg a \cdot 7,758 \cdot 10^3 = 9,1876 \cdot 10^3 \end{cases}$$

Оскільки $\lg e = 0,4343$, то одержимо:

$$\begin{cases} 0,4343 \cdot 7,758b + 6000 \lg a = 7331,8 \\ 0,4343 \cdot 10,112b + 7758 \lg a = 9187,6 \end{cases} \quad (4.28)$$

Домножимо перше рівняння системи (4.28) на $-10,112$, а друге – на $7,758$ і почленно додамо їх:

$$\begin{cases} -0,4343 \cdot 7,758 \cdot 10,112b - 6000 \cdot 10,112 \lg a = -7331,8 \cdot 10,112 \\ + \quad 0,4343 \cdot 10,112 \cdot 7,758b + 7758 \cdot 7,758 \lg a = 9187,6 \cdot 7,758 \end{cases}$$

Одержимо рівняння відносно однієї невідомої ($\lg a$):

$$7758 \cdot 7,758 \lg a - 10,112 \cdot 6000 \lg a = 9187,6 \cdot 7,758 - 7331,8 \cdot 10,112;$$

$$-485,436 \lg a = 2861,7608;$$

$$\lg a = 5,8953.$$

$$a = 10^{5,8953} = 7,858 \cdot 10^5.$$

З першого рівняння системи (4.28) маємо:

$$0,4343 \cdot 7,758b = 7331,8 - 6000 \lg a;$$

$$b = \frac{7331,8 - 5,8953 \cdot 6000}{0,4343 \cdot 7,758} = -8322.$$

$$\text{Знаходимо } A \text{ і } \frac{E}{R}. \quad A = 7,858 \cdot 10^5; \quad \frac{E}{R} = 8322.$$

Список 3

Враховуючи, що при логарифмуванні за основою 10 функції (4.16)

$$y = a \cdot e^{bx},$$

показникова залежність (4.16) перетворюється у лінійну (4.17)

$$\lg y = \lg a + bx \cdot \lg e,$$

оптимальні параметри $\lg a$ і $b \cdot \lg e$ можна знайти за допомогою стандартних формул (3.12), (3.13), виведених для лінійної функції $Y = a + bx$.

$$\text{Позначимо } \lg y = Y; \quad \lg a = a'; \quad b \cdot \lg e = b'.$$

Тоді рівняння (4.17) матиме вигляд:

$$Y = a' + b'x, \quad (4.29)$$

коефіцієнти a' і b' якої знаходимо за формулами:

¹⁹Дане позначення відрізняється від уведеного у способі 1, тому позначення сум мають також інший вигляд.

$$a' = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2};$$

$$b' = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}.$$

При розв'язуванні даним способом задачі, що розглядалася вище, вихідні дані і допоміжні розрахунки візьмемо з табл. 4.2. Одержимо:

$$a' = \frac{10,112 \cdot 10^{-6} \cdot 7,3318 - 9,1876 \cdot 10^{-3} \cdot 7,758 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10,112 \cdot 10^{-6} - (7,758 \cdot 10^{-3})^2} = 5,89567.$$

$$b' = \frac{6 \cdot 9,1876 \cdot 10^{-3} - 7,758 \cdot 10^{-3} \cdot 7,3318}{6 \cdot 10,112 \cdot 10^{-6} - (7,758 \cdot 10^{-3})^2} = -3,6145.$$

Оскільки $\lg a = a'$, звідси $a = 10^{5,89567} = 7,864 \cdot 10^5$;

$b \cdot \lg e = b'$, $\lg e = 0,4343$; звідси

$$b = -\frac{3,6145}{0,4343} = -8323.$$

Знаходимо A і $\frac{E}{R}$.

$$A = a = 7,864 \cdot 10^5; \quad -\frac{E}{R} = b = -8323; \quad \frac{E}{R} = 8323.$$

Список 4

Вирівнювання показникової кривої можна провести також шляхом логарифмування обох частин рівняння (4.24) *за основою e*. Одержимо:

$$k = A e^{\frac{E}{RT}} \quad (4.24); \quad \ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.30)$$

Позначимо $\ln k = Y$; $\ln A = a$; $-\frac{E}{R} = b$; $\frac{1}{T} = x$, тоді матимемо лінійну функцію $Y = a + bx$, коефіцієнти a і b якої знаходимо за виведеними у п. 3.2.2 формулами (3.12), (3.13).

Всі потрібні обчислення подані в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Вихідні дані і допоміжні розрахунки при визначенні оптимальних параметрів a і b за методом найменших квадратів

k_i	T_i	$\ln k_i = y_i$	$\frac{1}{T_i} \cdot 10^3 = x_i$	$x_i^2 \cdot 10^6$	$x_i y_i \cdot 10^3$	$k_{i \text{ обч.}}$	$\ln k_{i \text{ обч.}} = Y$
3,23	673	1,1725	1,486	2,208	1,742	3,35	1,2090
7,80	725	2,0541	1,379	1,902	2,833	8,13	2,0956
15,43	766	2,7363	1,306	1,706	3,574	15,03	2,7100
24,21	801	3,1868	1,248	1,558	3,977	24,16	3,1847
37,95	834	3,6363	1,199	1,438	4,360	36,44	3,5957
60,09	877	4,0958	1,140	1,300	4,669	59,43	4,0848

$$\sum y_i = 16,8818; \quad \sum x_i = 7,758 \cdot 10^{-3};$$

$$\sum x_i^2 = 10,112 \cdot 10^{-6}; \quad \sum x_i y_i = 21,155 \cdot 10^{-3}.$$

$$a = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} =$$

$$= \frac{10,112 \cdot 10^{-6} \cdot 16,8818 - 7,758 \cdot 10^{-3} \cdot 21,155 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10,112 \cdot 10^{-6} - (7,758 \cdot 10^{-3})^2} =$$

$$= \frac{6,5889 \cdot 10^{-6}}{0,4854 \cdot 10^{-6}} = 13,5728.$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} =$$

$$= \frac{6 \cdot 21,155 \cdot 10^{-3} - 7,758 \cdot 10^{-3} \cdot 16,8818}{0,4854 \cdot 10^{-6}} =$$

$$= -\frac{4,039 \cdot 10^{-3}}{0,4854 \cdot 10^{-6}} = -8320,97 \approx -8321.$$

Знаходимо A і $\frac{E}{R}$.

$$\ln A = a = 13,5728; \quad A = e^{13,5728} = 7,845 \cdot 10^5.$$

$$-\frac{E}{R} = b = -8321; \quad \frac{E}{R} = 8321.$$

Емпірична формула залежності константи швидкості досліджуваної реакції від температури має вигляд:

$$k = 7,845 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{8321}{T}}.$$

Значення k , обчислені за цією формулою ($k_{\text{обч}}$) для шести значень температури, і значення $\ln k_{\text{обч}}$ дані в останніх стовпцях табл. 4.3.

Лінеаризована залежність константи швидкості реакції від температури представлена на рис. 4.3 графіком, побудованим за обчисленими значеннями $\ln k_{\text{обч}}$.

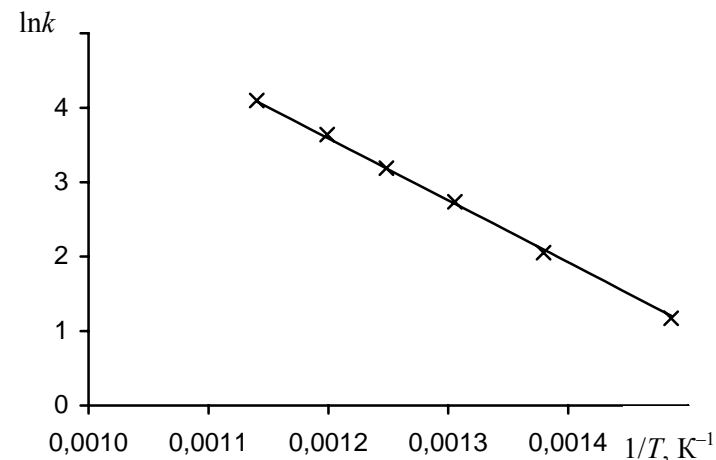


Рис.4.3 Графік лінеаризованої залежності константи швидкості реакції від температури
(\times – експериментальні значення)

Незначні розходження значень констант A і $\frac{E}{R}$ при розрахунках за способами 1-4 зв'язані з округленням результатів у проміжних розрахунках.

При обчисленнях всі розрахунки необхідно виконувати при великому числі знаків після коми. Округлення в ході проміжних розрахунків можуть привести до більших похибок обчислювань.

4.2.2. Показникова залежність $y = a \cdot b^x$

Поряд з показниковою функцією з основою e виду $y = a \cdot e^{bx}$ зустрічається й показникова функція з основою b виду $y = a \cdot b^x$.

У випадку, коли маємо показникову функцію з основою b виду $y = a \cdot b^x$, для вирівнювання показникової кривої

використовують також логарифмічне перетворення функції $y = a \cdot b^x$ до вигляду

$$\lg y = \lg a + x \lg b. \quad (4.31)$$

Ця формула виражає $\lg y$ як лінійну функцію від x за параметрами $\lg a$ і $\lg b$. Визначення цих параметрів пов'язується з знаходженням методом найменших квадратів мінімуму суми

$$SQ = \sum_{i=1}^n (x_i \lg b + \lg a - \lg y_i)^2 \quad \text{за умов}$$

$$\frac{\partial SQ}{\partial \lg a} = 0 \quad \text{і} \quad \frac{\partial SQ}{\partial \lg b} = 0.$$

Ці умови приводять до нормальної системи

$$\begin{cases} \lg b \sum x_i^2 + \lg a \sum x_i = \sum x_i \cdot \lg y_i \\ \lg b \sum x_i + n \cdot \lg a = \sum \lg y_i \end{cases}, \quad (4.32)$$

яка розв'язується методом Крамера або методом Гауса.

Із знайдених з цієї системи значень $\lg a$ і $\lg b$ знаходимо a і b .

Приклад 4.3. На підставі статистичних даних скласти емпіричну формулу росту випуску підприємством мінеральних добрив за 16 років з 1980 по 1995 р.р. у вигляді показникової функції $y = a \cdot b^x$, де x – порядковий номер року, y – випуск продукції (%). Випуск продукції у 1980 році прийняти за 100%.

№п/п року	Рік	Випуск продукції (%)	№п/п року	Рік	Випуск продукції (%)
1	1980	100	9	1988	229
2	1981	112	10	1989	247
3	1982	126	11	1990	267
4	1983	136	12	1991	284
5	1984	153	13	1992	300
6	1985	171	14	1993	312
7	1986	190	15	1994	341
8	1987	204	16	1995	364

Список 1

Як відомо, при логарифмуванні залежності $y = a \cdot b^x$ за основою 10 одержуємо формулу

$$\lg y = \lg a + x \lg b. \quad (4.31)$$

Нормальна система (4.32) матиме вигляд:

$$\begin{cases} \lg b \sum x_i^2 + \lg a \sum x_i = \sum x_i \cdot \lg y_i \\ \lg b \sum x_i + n \cdot \lg a = \sum \lg y_i \end{cases}, \quad (4.32)$$

Цю систему двох рівнянь з двома невідомими a і b розв'яжемо методом Гауса. Для знаходження сум, зазначених у системі (4.32), складемо таблицю 4.4.

Таблиця 4.4

Вихідні дані і допоміжні розрахунки при визначенні оптимальних параметрів a і b за методом найменших квадратів

x_i	x_i^2	y_i експ.	$\lg y_i$	$x_i \cdot \lg y_i$
1	1	100	2,0000	2,0000
2	4	112	2,0492	4,0984
3	9	126	2,1004	6,3011
4	16	136	2,1395	8,5342
5	25	153	2,1847	10,9235
6	36	171	2,2330	13,3980
7	49	190	2,2788	15,9513
8	64	204	2,3096	18,4770
9	81	229	2,3598	21,2385
10	100	247	2,3927	23,9270
11	121	267	2,4265	26,6915
12	144	284	2,4533	29,4398
13	169	300	2,4771	32,2026
14	196	312	2,4942	34,9182
15	225	341	2,5328	37,9913
16	256	364	2,5611	40,9776

$$\sum x_i = 136; \quad \sum x_i^2 = 1496;$$

$$\sum \lg y_i = 36,9867; \quad \sum x_i \lg y_i = 327,0699 .$$

Одержані суми підставимо у систему (4.32), Тоді нормальна система матиме вигляд:

$$\begin{cases} 1496 \cdot \lg b + 136 \lg a = 327,0699 \\ 136 \lg b + 16 \lg a = 36,9867 \end{cases} . \quad (4.33)$$

Поділимо перше рівняння системи (4.33) на 4, а друге – на 8. Одержимо систему:

$$\begin{cases} 374 \lg b + 34 \lg a = 81,767475 \\ 17 \lg b + 2 \lg a = 4,6233375 \end{cases} . \quad (4.34)$$

Помножимо друге рівняння системи (4.34) на -17 і додамо до першого.

$$\begin{cases} 374 \lg b + 34 \lg a = 81,767475 \\ + -289 \lg b - 34 \lg a = -78,5967375 \\ \hline 85 \lg b = 3,1707375 \\ \lg b = 0,0373028 . \\ \mathbf{b \approx 1,090 .} \end{cases}$$

Підставимо це значення b у друге рівняння системи (4.34) і знайдемо $\lg a$.

$$\lg a = \frac{4,6233375 - 17 \cdot 0,0373028}{2} = 1,994595 .$$

$$\mathbf{a \approx 98,763 .}$$

Отже, емпіричне рівняння росту випуску підприємством мінеральних добрив має вигляд:

$$\mathbf{y = 98,763 \cdot 1,090^x .}$$

Список 2

При логарифмуванні за основою 10 функції $y = a \cdot b^x$ показникова залежність $y = a \cdot b^x$ перетворюється у лінійну (4.31):

$$\lg y = \lg a + x \lg b .$$

Позначимо $\lg y = Y$; $\lg a = a'$; $\lg b = b'$. Тоді матимемо лінійну функцію

$$Y = a' + b'x ,$$

що дозволяє знайти оптимальні значення параметрів a' і b' за виведеними у п. 3.2.2 стандартними формулами (3.12), (3.13), враховуючи, що $\lg y = Y$. Необхідні суми для визначення коефіцієнтів a' і b' візьмемо із таблиці (табл. 4.5).

$$a' = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum \lg y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i \lg y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} ;$$

$$a' = \frac{1496 \cdot 36,9867 - 136 \cdot 327,0699}{16 \cdot 1496 - (136)^2} =$$

$$= \frac{55332,1032 - 44481,5064}{5440} = 1,994595 .$$

$$b' = \frac{n \sum x_i \lg y_i - \sum x_i \cdot \sum \lg y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} ;$$

$$b' = \frac{16 \cdot 327,0699 - 136 \cdot 36,9867}{16 \cdot 1496 - (136)^2} =$$

$$= \frac{5233,1184 - 5030,1912}{5440} = 0,03730 .$$

Знаходимо a і b .

$$\lg a = a' = 1,994595 ; \quad a = 98,763 .$$

$$\lg b = b' = 0,03730 ; \quad b = 1,090 .$$

Емпіричне рівняння росту випуску підприємством мінеральних добрив

$$y = 98,763 \cdot 1,090^x$$

має аналогічний вигляд. Це доводить вірність розв'язування задачі різними способами.

4.3. Степенева залежність

Якщо є степенева функція

$$y = a \cdot x^b , \quad (4.35)$$

то шляхом логарифмування за основою 10 степеневу залежність (4.35) перетворюємо у лінійну:

$$\lg y = \lg a + b \cdot \lg x . \quad (4.36)$$

Позначимо $\lg y = y'$; $\lg a = a'$; $\lg x = x'$ Тоді лінійна функція (4.36) має вигляд:

$$y' = a' + b \cdot x'. \quad (4.37)$$

Оптимальні значення параметрів a' і b знаходимо за стандартними формулами (3.12), (3.13) з урахуванням уведених позначень:

$$a' = \frac{\sum (x'_i)^2 \cdot \sum y'_i - \sum x'_i \cdot \sum x'_i y'_i}{n \sum (x'_i)^2 - (\sum x'_i)^2};$$

$$b = \frac{n \sum x'_i y'_i - \sum x'_i \cdot \sum y'_i}{n \sum (x'_i)^2 - (\sum x'_i)^2}.$$

Розглянемо приклад.

Приклад 4.4. Розчинність безводного амоній хлориду змінюється з температурою за степеневим законом $S = a \cdot T^b$, де S – розчинність солі (г) у воді масою 100 г, T – температура, К; a і b – константи.

T, K	273	283	288	293	313	333	353	373
$S, г$	29,4	33,3	35,2	37,2	45,8	55,2	65,6	77,3

Методом найменших квадратів за результатами спостережень визначити оптимальні значення коефіцієнтів a і b в емпіричній формулі $S = a \cdot T^b$.

Розв'язування

Константи a і b доцільніше визначити способом “спрямлення”, розглянутим раніше. Для цього прологарифмуємо (за основою 10) обидві частини рівняння

$$S = a T^b. \quad (4.38)$$

$$\text{Одержуємо: } \lg S = \lg a + b \lg T. \quad (4.39)$$

Позначимо

$$\lg S = Y; \quad \lg a = a'; \quad \lg T = x.$$

Тоді матимемо лінійну функцію

$$Y = a' + b x$$

і задачу зведемо до розглянутої у п. 3.2.2. Всі необхідні обчислення подані в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

Вихідні дані і допоміжні розрахунки при визначенні оптимальних значень параметрів a і b за методом найменших квадратів

T_i	$S_i,$ <small>експ</small>	$\lg T_i =$ $= x_i$	$\lg S_i$ експ $= y_i$	x_i^2	$x_i y_i$	$S_i,$ <small>обч</small>	$\lg S_i$ обч $= Y_i$
273	29,4	2,4362	1,4683	5,9349	3,5771	29,7	1,47
283	33,3	2,4518	1,5224	6,0113	3,7326	33,2	1,52
288	35,2	2,4594	1,5465	6,0486	3,8035	35,0	1,54
293	37,2	2,4669	1,5705	6,0854	3,8743	36,9	1,57
313	45,8	2,4955	1,6609	6,2277	4,1448	45,3	1,66
333	55,2	2,5224	1,7419	6,3627	4,3938	54,9	1,74
353	65,6	2,5478	1,8169	6,4912	4,6291	65,9	1,82
373	77,3	2,5717	1,8882	6,6137	4,8559	78,1	1,89

$$\sum_{i=1}^8 y_i = 13,2156; \quad \sum_{i=1}^8 x_i = 19,9517;$$

$$\sum_{i=1}^8 x_i^2 = 49,7755; \quad \sum_{i=1}^8 x_i y_i = 33,0111.$$

$$a' = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{\sum_{i=1}^8 x_i^2 \sum_{i=1}^8 y_i - \sum_{i=1}^8 x_i \sum_{i=1}^8 x_i y_i}{8 \sum_{i=1}^8 x_i^2 - (\sum_{i=1}^8 x_i)^2} =$$

$$= \frac{49,7755 \cdot 13,2156 - 19,9517 \cdot 33,0111}{8 \cdot 49,7755 - (19,9517)^2} = \frac{0,8145}{0,1337} = -6,0917.$$

За рівнянням $\lg a = a'$ знаходимо a :

$$a = 10^{-6,0917} = \mathbf{8,097 \cdot 10^{-7}}.$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{8 \sum_{i=1}^8 x_i y_i - \sum_{i=1}^8 x_i \sum_{i=1}^8 y_i}{8 \sum_{i=1}^8 x_i^2 - (\sum_{i=1}^8 x_i)^2} =$$

$$= \frac{8 \cdot 33,0111 - 19,9517 \cdot 13,2156}{8 \cdot 49,7755 - (19,9517)^2} = \frac{0,4151}{0,1337} = 3,105.$$

Отже, остаточно маємо емпіричне рівняння залежності розчинності амоній хлориду від температури

$$S = 8,097 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3,105}, \quad (4.40)$$

а у логарифмічному вигляді:

$$\lg S = -6,092 + 3,105 \cdot \lg T, \quad (4.41)$$

яке представляє лінійну залежність.

У табл. 4.5 представлені обчислені за емпіричною формулою (4.40) значення розчинності амоній хлориду (S_i *обч.*) для восьми значень температур. Ці результати можна порівняти з вихідними даними (S_i *експ.*). Експериментальні та обчислені значення розчинності при відповідних температурах представлені на рис. 4.4 частиною графіка залежності (4.40).

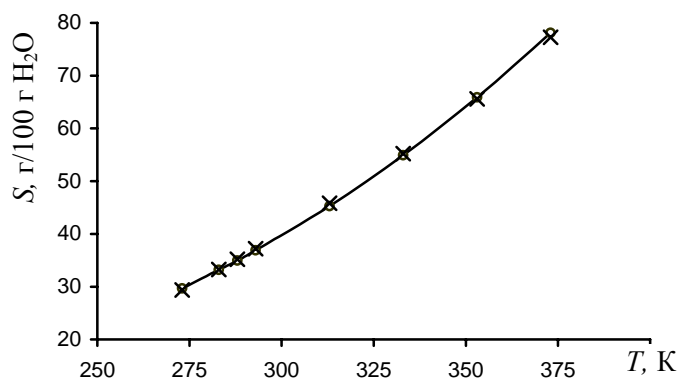


Рис. 4.4. Залежність розчинності амоній хлориду від температури
(× – експериментальні значення;
o – розраховані значення)

Лінеаризована залежність (4.41) представлена графіком на рис. 4.5²⁰.

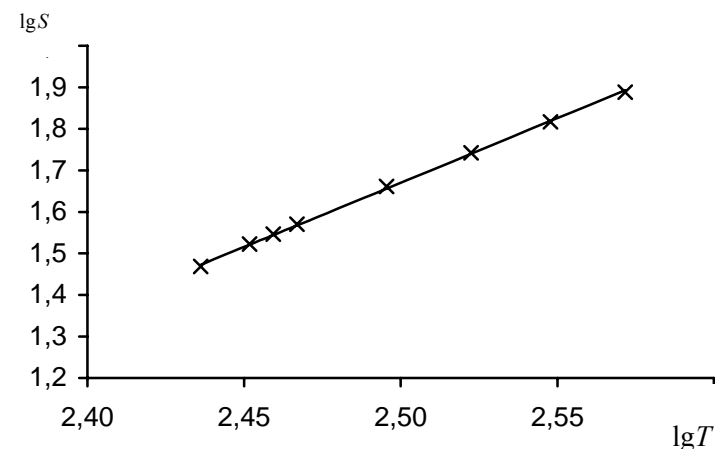


Рис. 4.5. Графік лінеаризованої залежності розчинності амоній хлориду від температури, розрахований за методом найменших квадратів
(× – експериментальні значення)

Емпірична формула $S = 8,097 \cdot 10^{-7} \cdot T^{3,105}$ дає можливість проводити **інтерполювання у межах даних табл. 4.5**. Наприклад, за температури 298 К (25 °С) розчинність безводного амоній хлориду дорівнює 39,74 г у воді масою 100 г.

Приклад 4.5. При розподілі саліцилової кислоти між бензеном і водою при температурі 298 К були одержані такі дані (c_1 – концентрація саліцилової кислоти у водному шарі (моль/дм³ або кмоль/м³); c_2 – її концентрація у бензеновому шарі (моль/дм³ або кмоль/м³):

²⁰ Точка перетину вісі абсцис і вісі ординат не обов'язково повинна мати координати (0,0). Щоб повніше використати координатну площину, початок координат можна переносити у довільну точку.

c_1 , моль/дм ³	c_2 , моль/дм ³	c_1 , моль/дм ³	c_2 , моль/дм ³
0,0363	0,0184	0,283	0,533
0,0668	0,0504	0,558	1,650
0,0940	0,0977	0,756	2,810
0,126	0,146	0,912	4,340
0,210	0,329	–	–

Використовуючи закон розподілу Нернста, скласти емпіричне рівняння розподілу саліцилової кислоти між бенzenом і водою.

Розв'язування

Згідно закону розподілу Нернста, для кожної температури відношення концентрацій третього компонента у двох рівноважних фазах є величина стала, яка не залежить від абсолютних кількостей усіх речовин, що беруть участь у розподілі.

$$\frac{c_1}{c_2} = K, \quad (4.42)$$

де c_1 – рівноважна концентрація речовини, що розподіляється, у водній фазі (моль/дм³);

c_2 – рівноважна концентрація речовини, що розподіляється, у другій (органічній) фазі;

K – константа (чи коефіцієнт) розподілу.

Обчислимо за рівнянням (4.42) значення K :

$$K = 1,97; 1,33; 0,96; 0,86; 0,64; 0,53; 0,34; 0,27; 0,21.$$

Оскільки відношення c_1/c_2 не залишається сталим, це означає, що при екстракції відбувається зміна молярної маси речовини, що екстрагується, внаслідок асоціації чи дисоціації її молекул. У таких випадках співвідношення (4.42) застосувати не можна, а закон розподілу набуває вигляду:

$$\frac{c_1^n}{c_2} = K, \quad (4.43)$$

де $n = \frac{M_2}{M_1}$ (M_1 – середня молярна маса речовини, що

розподіляється, у першій (водній) фазі; M_2 – середня молярна маса речовини, що розподіляється, у другій фазі (у нашому випадку в бензені)). Значення n по-

казує у скільки разів змінюється молярна маса речовини, що розподіляється між двома фазами, внаслідок утворення або руйнування асоціатів (дане число n не слід ототожнювати із числом паралельних визначень n).

Запишемо співвідношення (4.43) у вигляді степеневі залежності

$$c_2 = K^{-1} \cdot c_1^n. \quad (4.44)$$

Таким чином, задача зводиться до визначення методом найменших квадратів значень K і n степеневі залежності (4.44).

Список 1

Для „спрямлення” (вирівнювання) степеневі залежності прологарифмуємо (за основою 10) обидві частини рівняння (4.44):

$$c_2 = K^{-1} \cdot c_1^n.$$

$$\text{Одержимо: } \lg c_2 = -\lg K + n \lg c_1.$$

Позначимо $\lg c_2 = Y$; $-\lg K = a$; $n = b$; $\lg c_1 = x$, тоді матимемо лінійну функцію $Y = a + bx$ і задача зводиться до розглянутої у п. 3.2.2. Оптимальні значення параметрів a і b знаходимо за стандартними формулами (3.12) і (3.13).

Всі необхідні обчислення представлені у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6.

Вихідні дані і допоміжні розрахунки при визначенні оптимальних параметрів a і b за методом найменших квадратів

c_{1i}	$c_{2i \text{ експ}}$	$\lg c_{1i} = x_i$	$\lg c_{2i} = y_i$	x_i^2	$x_i y_i$	$c_{2i \text{ обч.}}$	$\lg c_{2i \text{ обч.}} = Y_i$
0,0363	0,0184	-1,4401	-1,7352	2,0739	2,4988	0,0184	-1,7352
0,0668	0,0504	-1,1752	-1,2976	1,3812	1,5249	0,0508	-1,2941
0,0940	0,0977	-1,0269	-1,0101	1,0545	1,0373	0,0896	-1,0477
0,1260	0,1460	-0,8996	-0,8356	0,8093	0,7517	0,1459	-0,8359
0,2100	0,3290	-0,6778	-0,4828	0,4594	0,3272	0,3411	-0,4671
0,2830	0,5330	-0,5482	-0,2733	0,3005	0,1498	0,5603	-0,2516
0,5580	1,6500	-0,2534	0,2175	0,0642	-0,0551	1,7324	0,2386
0,7560	2,8100	-0,1215	0,4487	0,0148	-0,0545	2,8705	0,4580
0,9120	4,3400	-0,0400	0,6375	0,0016	-0,0255	3,9213	0,5934

$$\sum_{i=1}^9 x_i = -6,1827; \quad \sum_{i=1}^9 y_i = -4,3309; \quad \sum_{i=1}^9 x_i^2 = 6,1594;$$

$$\sum_{i=1}^9 x_i y_i = 6,1546; \quad \left(\sum_{i=1}^9 x_i\right)^2 = 38,2258.$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2};$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^9 x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^9 y_i - \sum_{i=1}^9 x_i \cdot \sum_{i=1}^9 x_i y_i}{9 \sum_{i=1}^9 x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^9 x_i\right)^2} = \frac{6,1594 \cdot (-4,3309) - (-6,1827) \cdot 6,1546}{9 \cdot 6,1594 - 38,2258} = \frac{11,3763}{17,2088} = 0,6611.$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2};$$

$$b = \frac{9 \sum_{i=1}^9 x_i y_i - \sum_{i=1}^9 x_i \sum_{i=1}^9 y_i}{9 \sum_{i=1}^9 x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^9 x_i\right)^2} = \frac{9 \cdot 6,1546 - (-6,1827) \cdot (-4,3309)}{9 \cdot 6,1594 - 38,2258} = \frac{28,6147}{17,2088} = 1,6628.$$

Знаходимо коефіцієнт розподілу K і число n .
 $-\lg K = a = 0,6611$, звідси $K = 10^{-0,6611} = 0,2182$.
 $n = b = 1,6628$.

Значення $n = 1,6628$ показує, що у бенzenовому шарі саліцилова кислота **асоційована** (переважно у виді димерів).

Закон розподілу для даної системи виражається емпіричним рівнянням:

$$\frac{c_1^{1,6628}}{c_2} = 0,2182, \quad (4.45)$$

а у логарифмічному вигляді

$$\lg c_2 = 0,6611 + 1,6628 \cdot \lg c_1. \quad (4.46)$$

Значення концентрації саліцилової кислоти в бенzenовому шарі, обчислені за формулою (4.45) (c_2 обч.), і $\lg c_2$ обч., приведені в останніх стовпцях табл. 4.6.

Емпірична формула $\frac{c_1^{1,6628}}{c_2} = 0,2182$ дає можливість

проводити **інтерполявання у межах даних табл. 4.6**.

Експериментальні значення концентрації саліцилової кислоти у бенzenовому шарі в залежності від концентрації саліцилової кислоти у водному шарі відображені точками на рис. 4.6, а за обчисленими даними (c_2 обч.) проведена частина кривої залежності (4.45). Лінеаризована залежність (4.46) представлена графіком на рис. 4.7.

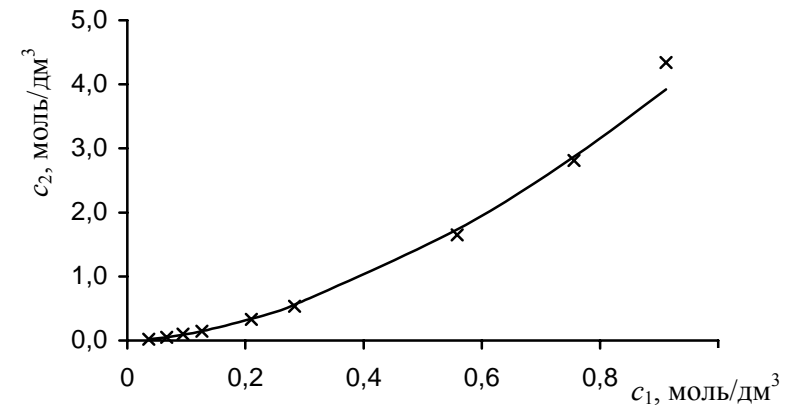


Рис. 4.6. Залежність концентрації саліцилової кислоти у бенzenовому шарі від концентрації саліцилової кислоти у водному шарі (× – експериментальні значення)

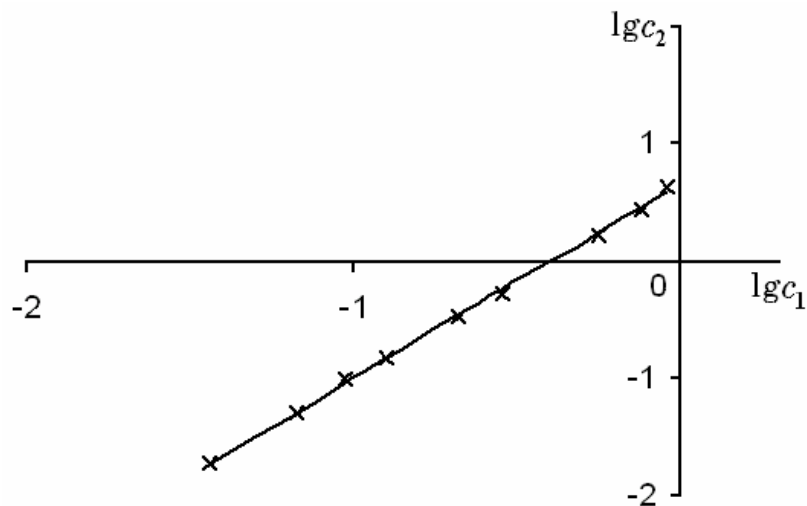


Рис. 4.7. Графік лінеаризованої залежності концентрації саліцилової кислоти у бензеновому шарі від концентрації саліцилової кислоти у водному шарі, розрахований за методом найменших квадратів (× – експериментальні значення)

Для степеневі функції $y = ax^b$ у даному посібнику не проводилось виведення формул для обчислення оптимальних значень параметрів a і b , як це проводилось для показникової функції $y = a \cdot e^{bx}$ (виведення цих формул аналогічне). Для розв'язування задачі нами надавалася перевага способу лінеаризації (вирівнювання) степеневі залежності і застосування стандартних формул (3.12) і (3.13) для знаходження оптимальних значень параметрів a і b одержаної лінійної залежності.

Можна запропонувати й інший спосіб розв'язування даної задачі, розглянутий вище (при розв'язуванні задач на квадратичну та показникову залежність). Як відомо, при логарифмуванні за основою 10 степеневі функції (4.35)

$$y = a \cdot x^b$$

одержимо лінійну залежність (4.36) вигляду

$$\lg y = \lg a + b \cdot \lg x,$$

для якої нормальна система матиме вигляд:

$$\begin{cases} b \sum (\lg x_i)^2 + \lg a \sum \lg x_i = \sum \lg x_i \cdot \lg y_i \\ b \sum \lg x_i + n \cdot \lg a = \sum \lg y_i \end{cases} \quad (4.47)$$

Дана система є системою двох лінійних рівнянь з двома невідомими, що розв'язується одним з відомих способів (Гаусса або Крамера).

Розв'яжемо таким способом розглянутий раніше приклад 2.

Спосіб 2

У співвідношенні $c_2 = K^{-1} c_1^n$, яке виражає розподіл саліцилової кислоти між бензеном і водою, позначимо²¹:

$$c_2 = y; \quad K^{-1} = a; \quad c_1 = x; \quad n = b.$$

Одержимо степеневу залежність

$$y = a \cdot x^b.$$

Вихідні дані і допоміжні розрахунки для визначення параметрів a і b із системи рівнянь (4.47) візьмемо з табл. 4.6.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^9 \lg x_i &= -6,1827; & \sum_{i=1}^9 (\lg x_i)^2 &= 6,1594; \\ \sum_{i=1}^9 \lg x_i \cdot \lg y_i &= 6,1546; & \sum_{i=1}^9 y_i &= -4,3309. \end{aligned}$$

Зазначені у системі (4.47) суми заміняємо відповідними числами і одержуємо систему двох лінійних рівнянь з двома невідомими, яку розв'яжемо методом Гаусса

$$\begin{cases} 6,1594b - 6,1827 \lg a = 6,1546 \\ -6,1827b + 9 \lg a = -4,3309 \end{cases} \quad (4.48)$$

Залишаємо перше рівняння цієї системи без зміни, а замість другого записуємо суму першого і другого рівнянь.

$$\begin{cases} 6,1594b - 6,1827 \lg a = 6,1546 \\ -0,0233b + 2,8173 \lg a = 1,8237 \end{cases} \quad (4.49)$$

Помножимо перше рівняння системи (4.49) на 0,0233, а друге – на 6,1594 і додамо.

²¹ Дані позначення відрізняються від введених в спосіб 1, тому позначення сум мають інший вигляд.

$$\begin{cases} 6,1594b - 6,1827 \lg a = 6,1546 & | & 0,0233 \\ -0,0233b + 2,8173 \lg a = 1,8237 & | & 6,1594 \end{cases} \quad (4.50)$$

Одержимо рівняння відносно однієї невідомої ($\lg a$):

$$6,1594b - 2,8173 \lg a - 6,1827 \cdot 0,0233 \lg a = \\ = 0,0233 \cdot 6,1546 + 1,8237 \cdot 6,1594 .$$

$$17,3588 - 0,1441 \lg a = 11,3763 ;$$

$$17,2088 \lg a = 11,3763 ;$$

$$\lg a = 0,6611 ;$$

$$a = 10^{0,6611} = 4,582474 .$$

Підставимо значення $\lg a$ у друге рівняння системи (4.48)

$$-6,1827b + 9 \lg a = -4,3309 .$$

Одержимо:

$$-6,1827b + 9 \cdot 0,6611 = -4,3309 ;$$

$$-6,1827b = -4,3309 - 5,9499 ;$$

$$-6,1827b = -10,2808 ;$$

$$b = \frac{10,2808}{6,1827} = 1,6628 .$$

Знаходимо значення константи розподілу K і числа n :

$$K^{-1} = a ; \text{ звідси } a = \frac{1}{K} = \frac{1}{4,582474} = 0,2182 .$$

$$n = b = 1,6628 .$$

Емпіричне рівняння закону розподілу саліцилової кислоти між бензеном і водою

$$\frac{c_1^{1,6628}}{c_2} = 0,2182 ,$$

має аналогічний вигляд. Це доводить вірність розв'язування задачі різними способами.

Потрібно відмітити, що запропонований спосіб розв'язування задачі шляхом підстановки в нормальну систему лінійних рівнянь конкретних значень для певної задачі раціонально використовувати тоді, коли коефіцієнти при невідомих параметрах a і b у системі рівнянь є однозначні або

двозначні числа, чи дробі з одним або двома знаками після коми. У цьому випадку обчислення спрощуються (наприклад, п. 4.1).

Як видно із розглянутих прикладів, при обробці багатьох нелінійних залежностей методом найменших квадратів найменш громіздким є спосіб перетворення нелінійної залежності у лінійну (лінеаризація, вирівнювання) і застосування стандартних формул (3.12) і (3.13) для знаходження за методом найменших квадратів оптимальних значень параметрів одержаної лінійної залежності. Нелінійні залежності, що перетворені у лінійні, досить часто зустрічаються у фізичній хімії. При цьому **параметри, одержаних лінійних функціональних залежностей визначають найважливіші фізико-хімічні величини, такі як зміну ентропії (ΔS), зміну ентальпії (ΔH), теплоту випаровування ($\Delta H_{\text{фаз. пер.}}$) та інші.** Розглянемо найбільш характерні приклади.

1. Залежність константи рівноваги реакції від температури для невеликого інтервалу температур має вигляд:

$$\lg K_p = \frac{\Delta S}{2,30259R} - \frac{\Delta H}{2,30259R} \cdot \frac{1}{T} . \quad (4.51)$$

Якщо проведемо заміну змінних і констант новими змінними и константами:

$$\lg K_p = Y; \quad \frac{\Delta S}{2,30259R} = a; \quad -\frac{\Delta H}{2,30259R} = b; \quad \frac{1}{T} = x,$$

то одержимо залежність (3.1)

$$Y = a + bx,$$

що обговорювалася раніше, і оптимальні значення параметрів a і b знайдемо за стандартними формулами (3.12) і (3.13). Таким чином, оптимізація за методом найменших квадратів залежності $\lg K_p = f(1/T)$ дозволяє оцінити зміну ентропії ΔS як $a \cdot 2,30259R$ і зміну ентальпії ΔH як $2,30259R \cdot b$.

2. Залежність тиску насиченої пари (P) рідини від температури для невеликого інтервалу температур виражається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса:

$$\lg P = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{фаз. пер.}}}{2,30259} \cdot \frac{1}{T}. \quad (4.52)$$

Якщо ввести позначення: $\lg P = Y$; $\text{const} = a$;

$$-\frac{\Delta H_{\text{фаз. пер.}}}{2,30259} = b; \quad \frac{1}{T} = x,$$

то стандартна обробка за методом найменших квадратів залежності $Y = a + bx$, дозволить знайти оптимальне значення теплоти випаровування ($\Delta H_{\text{фаз. пер.}}$) як $b \cdot 2,30259$.

3. Константа швидкості хімічної реакції першого порядку виражається рівнянням:

$$k_c = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_o}{c}, \quad (4.53)$$

де c_o – вихідна концентрація реагуючої речовини;

c – концентрація цієї речовини до моменту часу τ .

Формулу (4.53) можна перетворити до виду:

$$\ln c = \ln c_o - k_c \cdot \tau \quad (4.54)$$

$$\text{або } \lg c = \lg c_o - \frac{k_c}{2,30259} \cdot \tau. \quad (4.55)$$

Одержуючи експериментальним шляхом залежність $c = f(\tau)$, можна знайти за методом найменших квадратів оптимальне значення константи швидкості k_c як $(-b) \cdot 2,30259$.

4. Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kP}{1 + kP}, \quad (4.56)$$

може бути перетворено і матиме такий вигляд:

$$\frac{P}{\Gamma} = \frac{1}{k\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot P \quad (4.57)$$

де Γ – маса газу (г або мг), адсорбованого 1 г адсорбенту (або 1 см² його поверхні);

k і Γ_{∞} – сталі величини, які залежать від природи адсорбента і від природи речовини, що адсорбується.

Якщо ввести позначення $\frac{P}{\Gamma} = Y$; $\frac{1}{k\Gamma_{\infty}} = a$; $\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = b$; $P = x$,

то оптимальні значення параметрів a і b одержаної лінійної залежності $Y = a + bx$ знайдемо методом найменших квадратів за стандартними формулами (3.12) і (3.13). Константи k і Γ_{∞} знаходимо таким чином:

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = b; \quad \Gamma_{\infty} = \frac{1}{b}; \quad \frac{1}{k\Gamma_{\infty}} = a. \quad \text{Звідси } k = \frac{1}{a \cdot \Gamma_{\infty}}.$$

5. При адсорбції на межі розділу „тверде тіло–рідина” залежність кількості речовини, адсорбованої 1 г адсорбенту, від рівноважної концентрації речовини у розчині при постійній температурі виражається емпіричною формулою Фрейндліха:

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{1/n}, \quad (4.58)$$

де x – кількість речовини, що адсорбується, ммоль або моль;

m – маса адсорбента, г;

c – рівноважна концентрація речовини у розчині, ммоль/дм³ або моль/дм³;

a і $1/n$ – сталі величини, що визначаються дослідним шляхом.

Рівняння Фрейндліха логарифмуванням можна звести до вигляду:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg a + \frac{1}{n} \lg c. \quad (4.59)$$

Якщо ввести позначення $\lg \frac{x}{m} = Y$; $\lg a = a'$; $\frac{1}{n} = b$;

$\lg c = x$, одержимо лінійну залежність вигляду (3.1):

$$Y = a + bx.$$

Стандартна обробка цієї залежності за методом найменших квадратів дозволить знайти оптимальне значення константи a як $10^{a'}$ і $1/n$ як b .

4.4. Контрольні питання

1. Які нелінійні залежності зустрічаються у практиці фізико-хімічних досліджень?
2. Як формулюється аналітично задача методу найменших квадратів для квадратичної функції?
3. Як одержати для функції $SQ = \sum [(a + bx_i + cx_i^2) - y_i]^2$ нормальну систему рівнянь?
4. Якою є нормальна система рівнянь, що одержана для функції $SQ = \sum [(a + bx_i + cx_i^2) - y_i]^2$?
Відповідь: це є система ... лінійних рівнянь з ... невідомими a, b і c .
5. Які відомі методи можна використати для розв'язування даної системи?
6. Як розв'язати систему лінійних рівнянь за методом Гаусса?
7. Записати формули Крамера для системи трьох лінійних рівнянь з трьома невідомими.
8. Що означають суми $\sum x_i$, $\sum y_i$; $\sum x_i^2$; $\sum x_i y_i$; $\sum x_i^2 y_i$; $\sum x_i^3$; $\sum x_i^4$, які одержані при визначенні оптимальних параметрів a, b і c методом найменших квадратів для квадратичної функції виду $Y = a + bx + cx^2$?
9. Як записується показникова функція за основою e і у чому полягає операція вирівнювання (лінеаризації) показникової (експоненціальної) кривої?
10. До якої залежності зводиться показникова функція $y = a \cdot e^{bx}$ після вирівнювання?
11. Як записується сума квадратів відхилень для показникової функції $y = a \cdot e^{bx}$ після логарифмування її за основою 10?

12. Для функції $SQ = \sum (\lg a + bx_i M - y_i)^2$ записати нормальну систему рівнянь.
13. Записати формули для обчислення оптимальних параметрів a і b показникової функції $y = a \cdot e^{bx}$, що виведені за методом найменших квадратів.
14. Чому дорівнює число e ?
15. Якщо показникову функцію $y = a \cdot e^{bx}$ логарифмуванням за основою e звести до лінійної, то за якими формулами можна обчислити оптимальні параметри a і b ?
16. Якщо після логарифмування за основою 10 показникова функція $y = a \cdot e^{bx}$ набуває вигляду $\lg y = \lg a + b \cdot x \lg e$, то який вигляд має тоді нормальна система рівнянь і яким із відомих методів вона може бути розв'язана?
17. Як лінеаризувати показникову функцію $y = a \cdot b^x$ (основа b) і який вигляд вона матиме тоді?
18. Записати аналітично задачу методу найменших квадратів для функції $y = a \cdot b^x$ (основа b). З яких умов слідує її мінімум?
19. Записати систему нормальних рівнянь для функції $y = a \cdot b^x$ (основа b)?
20. Знайти a , якщо: $\lg a = 0,0325$; $\lg a = 1,289$; $\lg a = 2,3251$; $\lg a = 0,2530$; $\lg a = 3,0224$; $\lg a = 1,803$.
21. Якщо є степеневу функцію $y = a \cdot x^b$, то до якої функції вона зводиться шляхом логарифмування за основою 10? Чи є це також лінеаризація?
22. За якими формулами обчислюються оптимальні параметри a' і b лінійної функції $y' = a' + b \cdot x'$, одержаної шляхом логарифмування за основою 10 функції $y = a \cdot x^b$?
23. Як записується нормальна система рівнянь для степеневу функції $y = a \cdot x^b$ після її логарифмування?

24. Як відомо, при знаходженні всіх необхідних сум $(\sum_{i=1}^n)$ для

визначення оптимальних параметрів a і b методом найменших квадратів за експериментальними даними складають допоміжну таблицю (дивись розв'язані приклади). Чи потрібно змінювати цю таблицю після приведення показникової та степеневої функцій до лінійної залежності?

ЗАВДАННЯ ДЛЯ ТЕСТУВАННЯ²²

Варіант 1

1. За якою формулою розраховують вибіркве стандартне відхилення для одиничного визначення?

$$1. \Delta \bar{x} = \pm \frac{t_{f,p} \cdot s}{\sqrt{n}} \quad 2. s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100.$$

$$3. s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad 4. s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}.$$

2. Використовуючи Q -критерій, встановити чи є грубі похибки у результатах визначення масової частки (%) купрум(II)-іонів йодометричним методом: 18,05; 18,00; 18,20; 18,25 ($P=0,95$).

5. 18,00.

6. 18,25.

7. Всі результати

8. 18,00 і 18,25.

є достовірними.

3. Середнє арифметичне значення трьох вимірювань об'єму бюреткою із ціною поділки $0,1 \text{ см}^3$ дорівнює $12,12345 \text{ см}^3$. Скільки значущих цифр потрібно взяти в одержаному результаті?

9. 2.

10. 4.

11. 3.

12. 5.

4. Стандартне відхилення для одиничного визначення масової частки (%) динатрій карбонату в технічному препараті соди дорівнює $0,025\%$. Знайти ймовірну абсолютну похибку визначення середнього результату (довірчий інтервал для середнього) при $n = 4$ і $P = 0,95$.

13. $+ 0,040$.

14. $- 0,040$.

15. $\pm 0,040$.

16. $\pm 3,18$.

5. Дисперсії визначення двома методами масової частки (%) білка в рослинному продукті становлять відповідно $s_1^2 = 0,07532$ і $s_2^2 = 0,005232$, кількість паралельних визначень за кожним із методів $n = 4$. Використовуючи F -критерій, встановити, чи значимою є відмінність дисперсій цих методів ($P = 0,95$).

17. Дисперсії відрізняються значимо, методи характеризуються різною відтворюваністю.

18. Для оцінки відмінності двох дисперсій необхідний інший критерій.

19. Для висновку щодо відмінності двох дисперсій недостатньо даних.

20. Дисперсії відрізняються незначимо, методи характеризуються однаковою відтворюваністю.

Варіант 2

1. Масу компоненту X при прямому титриметричному визначенні знаходять за формулою:

$$m(X) = \frac{c(f_{екв}(A)A) \cdot V(A_{(p)}) \cdot M(f_{екв}(X)X)}{1000}.$$

Скільки значущих цифр потрібно взяти у результаті розрахунку маси компоненту X за формулою:

$$m(X) = \frac{0,01248 \cdot 12,05 \cdot 40,01}{1000} ?$$

²² Деякі завдання для тестового контролю запозичені з [10].

1. 2.
3. 3.

2. 5.
4. 4.

2. Вказати рівняння для розрахунку коефіцієнту варіації.

$$5. s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}.$$

$$6. s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100.$$

$$7. \Delta \bar{x} = \pm \frac{t_{f,P} \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

$$8. s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

3. Масова частка (%) гідроген хлориду у технічному препараті хлоридної кислоти за результатами п'яти паралельних визначень становить: 35,35; 35,68; 35,98; 35,74; 35,41. Використовуючи Q -критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення масової частки (%) НСІ ($P = 0,95$)?

9. 35,35.

10. 35,35 і 35,98.

11. 35,98.

12. Всі результати є достовірними.

4. Середнє арифметичне значення трьох вимірювань маси оксалатної кислоти у розчині дорівнює 0,3248 г, стандартне відхилення $s = 0,0015$ г. Встановити межі довірчого інтервалу для середнього значення маси $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ у розчині ($P = 0,95$).

13. $0,3248 \pm 0,0037$.

14. $0,3248 \pm 0,0028$.

15. $\pm 0,0037$.

16. $\pm 0,0028$.

5. Дисперсії визначення масової частки (%) гідроген хлориду у розчині методами алкаліметрії та йодометрії становлять відповідно 0,002732 і 0,03441. Обчислити $F_{\text{експ.}}$ -критерій і зробити висновок, чи значимою є розбіжність у значеннях дисперсій. Кількість паралельних визначень першим методом $n_1 = 3$, другим методом $n_2 = 4$ ($P = 0,95$).

17. 0,0794; розбіжність є незначимою.

18. 12,60; розбіжність є значимою.

19. 12,60; розбіжність є незначимою.

20. 0,0794; розбіжність є значимою.

Варіант 3

1. Як записати результат аналізу, розрахований за формулою

$$c(f_{\text{екс}}(X)X) = \frac{10,50 \cdot 0,01245}{5,12}, \text{ моль/дм}^3 ?$$

1. 0,02553.

2. 0,03.

3. 0,026.

4. 0,0255.

2. За якою формулою розраховують довірчий інтервал для середнього визначення?

$$5. \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

$$6. s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100.$$

$$7. \Delta \bar{x} = \pm \frac{t_{f,P} \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

$$8. s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}.$$

3. Результати паралельного визначення масової частки (%) бензойної кислоти в розчині становлять: 0,65; 0,63; 0,60; 0,61; 0,68. Перевірити одержані дані на наявність грубих похибок за Q -критерієм.

9. Всі результати

10. 0,60.

є достовірними.

11. 0,60 і 0,68.

12. 0,68.

4. Середнє арифметичне значення об'єму розчину калій перманганату, витраченого на титрування із мікробюретки чотирьох рівних об'ємів розчину Fe^{2+} -іонів, дорівнює $1,150 \text{ см}^3$, стандартне відхилення $s = 0,020 \text{ см}^3$. Знайти межі довірчого інтервалу для середнього при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

13. $1,150 \pm 0,032$.

14. $\pm 0,0278$.

15. $1,150 \pm 0,0278$.

16. $\pm 0,032$.

5. При визначенні маси оксалатної кислоти в розчині методами перманганометрії та алкаліметрії дисперсії визначення маси становили відповідно 0,0014 і 0,0025

($n_1 = n_2 = 3$). Обчислити $F_{\text{експ.}}$ -критерій і зробити висновок, чи значимою є розходження дисперсій двох методів ($P = 0,95$).

17. 0,56; розбіжність є значимою.
18. 1,79; розбіжність є значимою.
19. 0,56; розбіжність є незначимою.
20. 1,79; розбіжність є незначимою.

Варіант 4

1. За якою формулою розраховують коефіцієнт варіації?

$$1. \Delta x = \pm \frac{t_{f,P} \cdot S}{\sqrt{n}}. \quad 2. s_x = \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

$$3. s_r(\%) = \frac{S}{x} \cdot 100. \quad 4. s_r(\%) = \frac{S}{x} \cdot 100.$$

2. Середнє арифметичне значення чотирьох вимірювань об'єму бюреткою дорівнює $8,51238 \text{ см}^3$. Скільки значущих цифр потрібно взяти в одержаному результаті, якщо ціна поділки бюретки $0,1 \text{ см}^3$.

5. 5
6. 2
7. 3
8. 4

3. Використовуючи Q -критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення маси Fe^{2+} -іонів у контрольному розчині (мг): 0,2600; 0,2590; 0,2597; 0,2595; 0,2592.

9. Всі результати є достовірними.
10. 0,2590.
11. 0,2600 і 0,2590.
12. 0,2600.

4. Середнє арифметичне значення 5 визначень масової частки (%) Алюмінію в зразку комплексометричним методом дорівнює 20,50; ймовірна абсолютна похибка (довірчий інтервал для середнього) $\Delta x = \pm 0,05\%$ ($P = 0,95$). Обчислити відносну похибку визначення (%).

13. 0,24.
14. 0,0024.
15. 4,1.
16. 0,41.

5. Дисперсії визначення маси Ca^{2+} -іонів у вапняку методами протолітометрії та перманганатометрії після переведення кальцій карбонату у розчин становлять відповідно 0,0240 і 0,0350 (кількість паралельних визначень кожним із методів $n = 5$). Знайти $F_{\text{експ.}}$ -критерій і зробити висновок, чи значимою є розходження дисперсій двох методів

17. 1,46; розбіжність є значимою.
18. 1,46; розбіжність є незначимою.
19. 0,69; розбіжність є незначимою.
20. 0,69; розбіжність є значимою.

Варіант 5

1. Масу компоненту X знаходять за формулою:

$$m(X) = \frac{c(f_{\text{екв}}(A)A) \cdot V(A_{(p)}) \cdot M(f_{\text{екв}}(X)X)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}(X)}{V^a(X)}$$

Чому дорівнює результат визначення маси (г) ацетатної кислоти у розчині, розрахований за формулою:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,1321 \cdot 11,08 \cdot 60,054}{1000} \cdot \frac{200,00}{10,00} ?$$

1. 1,7580.
2. 1,75798.
3. 1,76.
4. 1,758.

2. Вказати формулу для розрахунку дисперсії вибірки.

$$5. s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}. \quad 6. s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

$$7. s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \quad 8. s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

3. Середнє арифметичне значення чотирьох визначень загальної твердості води дорівнює $4,23 \text{ ммоль/дм}^3$; стандартне

відхилення $s = 2,2 \cdot 10^{-2}$ ммоль/дм³. Знайти межі довірчого інтервалу для середнього значення загальної твердості води ($P = 0,95$).

9. $4,23 \pm 0,03$. 10. $4,23 \pm 0,22$.
11. $\pm 0,03$. 12. $\pm 0,22$.

4. При стандартизації розчину хлоридної кислоти за наважкою $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ були одержані такі значення молярної концентрації гідроген хлориду у розчині (моль/дм³): 0,1002; 0,0998; 0,1000; 0,0990. Перевірити одержані дані на наявність грубих похибок за Q -критерієм ($P = 0,95$).

13. Всі результати 14. 0,1002.
є достовірними.
15. 0,1002 і 0,0990. 16. 0,0990.

5. Дисперсії визначення масової частки (%) аскорбінової кислоти в технічному препараті методами алкаліметрії та йодометрії становлять відповідно 0,078 і 0,0052. Чи значимо відрізняються дисперсії двох методів ($F_{\text{табл.}} = 19,16$)?

17. Дисперсії відрізняються незначимо.
18. Для оцінки відмінності дисперсій необхідний інший критерій.
19. Дисперсії відрізняються значимо.
20. Для висновку щодо відмінності дисперсій недостатньо даних.

Варіант 6

1. Вказати формулу для розрахунку стандартного відхилення середнього результату визначень.

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

$$3. s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}. \quad 4. s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}.$$

2. Малу компоненту X знаходять за формулою:

$$m(X) = \frac{c(f_{\text{екв}}(A)A) \cdot V(A_{(p)}) \cdot M(f_{\text{екв}}(X)X)}{1000} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}(X)}{V^a(X)}.$$

Чому дорівнює результат розрахунку маси (г) натрій гідроксиду у пробі, розрахований за формулою:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{0,02000 \cdot 10,20 \cdot 40,05}{1000} \cdot \frac{200,00}{10,00} ?$$

5. 0,16. 6. 0,163.
7. 0,1634. 8. 0,16340.

3. За результатами чотирьох визначень масова частка (%) гідроген хлориду у розчині дорівнює 24,48. Стандартне відхилення $s = 5,80 \cdot 10^{-2}$ %. Знайти ймовірну абсолютну похибку визначення (довірчий інтервал для середнього) при $P = 0,95$.

9. $24,48 \pm 0,09$. 10. $\pm 0,11$.
11. $\pm 0,09$. 12. $24,48 \pm 0,11$.

4. Результати визначення масової частки (%) білка у продукті дитячого харчування становлять: 14,20; 14,42; 14,49; 14,53; 14,57. Використовуючи Q -критерій, встановити, чи є грубі похибки при визначенні масової частки (%) білка?

13. Всі результати можна використовувати при розрахунку.
14. Виключити 14,20 і 14,57.
15. Виключити 14,20.
16. Виключити 14,57.

5. Дисперсії комплексонометричного визначення Ca^{2+} -іонів у розчині в присутності мурексиду та еріохромового чорного Т становлять відповідно 0,0025 ($n = 5$) і 0,048 ($n = 4$). Використовуючи F -критерій, встановити, чи значимою є відмінність дисперсій результатів визначення із вказаними індикаторами ($P = 0,95$).

17. Дисперсії відрізняються значимо.
18. Для висновку щодо відмінності дисперсій недостатньо даних.

19. Дисперсії відрізняються незначимо.
 20. Для оцінки відмінності дисперсій необхідний інший критерій.

Варіант 7

1. Об'єми розчину, виміряні бюреткою місткістю $25,00 \text{ см}^3$ та мікробюреткою, становлять відповідно $3,25$ і $1,125 \text{ см}^3$. Обчислити відносну похибку вимірювань (%).

1. $0,31$ і $0,09$. 2. $0,30$ і $0,44$.
 3. $1,54$ і $0,44$. 4. $1,54$ і $0,09$.

2. Вказати формулу для розрахунку коефіцієнту варіації.

5. $\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n}$. 6. $s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100$.
 7. $s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}$. 8. $\Delta(\%) = \frac{\Delta\bar{x}}{x} \cdot 100$.

3. Межі довірчого інтервалу для середнього результату визначення масової частки (%) Нітрогену формальдегідним методом становлять $(3,2 \pm 0,05)\%$. Обчислити коефіцієнт варіації при $n = 5$ і $P = 0,95$.

9. $1,60$. 10. $1,26$.
 11. $1,72$. 12. $1,09$.

4. При визначенні маси форміатної кислоти у розчині на титрування п'яти паралельних проб були витрачені такі об'єми (см^3) стандартного розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією $0,1000 \text{ моль/дм}^3$: $8,52$; $8,34$; $8,40$; $8,45$; $8,30$. Використовуючи Q -критерій, перевірити результати титрування на наявність грубих похибок (промахів) при $P = 0,99$.

13. $8,52$. 14. Всі результати є достовірними.
 15. $8,30$. 16. $8,30$ і $8,52$.

5. При визначенні масової частки (%) дигідроген пероксиду методами перманганатометрії (1) та йодометрії (2) дисперсії становлять відповідно $0,084$ і $0,041$. Обчислити $F_{\text{експ}}$ -критерій і зробити висновок, чи значимою є розбіжність у результатах визначення методами (1) і (2); $n_1 = 5$, $n_2 = 4$ ($P = 0,95$).

17. $0,49$; розбіжність є незначимою.
 18. $0,49$; розбіжність є значимою.
 19. $2,05$; розбіжність є значимою.
 20. $2,05$; розбіжність є незначимою.

Варіант 8

1. Маса (г) наважок, що взяті на аналітичних і технохімічних терезах, становлять відповідно $1,2348$ і $1,235$. Знайти відносну похибку зважування (%).

1. $0,01$ і $0,08$. 2. $0,02$ і $0,08$.
 3. $0,02$ і $0,40$. 4. $0,01$ і $0,40$.

2. Вказати формулу для розрахунку ймовірної абсолютної похибки визначення середнього результату (довірчого інтервалу для середнього).

5. $\Delta(\%) = \frac{\Delta\bar{x}}{x} \cdot 100$. 6. $s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100$.
 7. $s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}$. 8. $\Delta\bar{x} = \pm \frac{t_{f,P} \cdot s}{\sqrt{n}}$.

3. Середнє арифметичне значення п'яти визначень масової частки (%) мальтози у розчині методом йодометрії дорівнює $25,08$, стандартне відхилення $s = 0,15\%$. Знайти межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки мальтози ($P = 0,95$).

9. $\pm 0,19$. 10. $\pm 0,21$.
 11. $25,08 \pm 0,21$. 12. $25,08 \pm 0,19$.

4. Використовуючи Q -критерій, оцінити придатність для статистичної обробки таких результатів визначення маси (мг) хлорид-іонів у розчині: 2,30; 2,25; 2,38; 2,29.

13. Всі результати є придатними для статистичної обробки.
14. Виключити 2,25.
15. Виключити 2,38 і 2,25.
16. Виключити 2,38.

5. Двоє студентів при визначенні масової частки (%) ацетатної кислоти в оцті одержали такі межі довірчого інтервалу: 1) $6,50 \pm 0,15$; 2) $7,05 \pm 0,25$. Відомо, що вміст CH_3COOH в оцті 6,25 %. Хто із студентів припустився систематичної похибки?

17. Систематичної похибки припустився перший студент.
18. Обидва студента припустились систематичної похибки
19. Систематичної похибки припустився другий студент.
20. Для висновку щодо наявності систематичної похибки недостатньо даних.

Варіант 9

1. Об'єм титранту, виміряний мікробюреткою, дорівнює $2,258 \text{ см}^3$. Знайти абсолютну (см^3) і відносну (%) похибку вимірювання об'єму.

1. 0,005 і 0,22.
2. 0,001 і 0,22.
3. 0,001 і 0,04.
4. 0,005 і 0,04.

2. Вказати формулу для розрахунку вибіркового стандартного відхилення для одиничного визначення.

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

$$6. \Delta \bar{x} = \pm \frac{t_{f,P} \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

$$7. s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100.$$

$$8. s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}.$$

3. Межі довірчого інтервалу для середнього значення при визначенні твердості води комплексометричним методом становлять $(5,35 \pm 0,04) \text{ ммоль/дм}^3$ ($n = 6$, $P = 0,95$). Обчислити дисперсію вибірки.

9. 0,07.
10. 0,0015.
11. 0,04.
12. 0,03.

4. Використовуючи Q -критерій, встановити придатність для статистичної обробки таких результатів визначення масової частки (%) Нітрогену за методом К'ельдаля: 32,31; 31,42; 32,13; 32,95.

13. 31,42 і 32,95.
14. 31,42.
15. Всі результати є достовірними.
16. 32,95.

5. Дисперсії визначення молярної концентрації хлорид-іонів методами Мора і Фольгарда становлять відповідно 0,0581 і 0,00245 ($n_1 = n_2 = 6$, $P = 0,95$). Порівнюючи експериментальне й табличне значення F -критерію, зробити висновок, чи значимою є розбіжність у результатах визначення.

17. $F_{\text{експ.}} > F_{\text{табл.}}$; розбіжність є значимою.
18. $F_{\text{експ.}} = F_{\text{табл.}}$; розбіжність є незначимою.
19. $F_{\text{експ.}} < F_{\text{табл.}}$; розбіжність є незначимою.
20. $F_{\text{експ.}} = F_{\text{табл.}}$; розбіжність є значимою.

Варіант 10

1. Вказати абсолютну (г) і відносну (%) недостовірності зважування наважки ($m(X) = 5,095 \text{ г}$) на технохімічних терезах.

1. 0,001 і 0,02;
2. 0,005 і 0,02;
3. 0,005 і 0,098;
4. 0,02 і 0,001.

2. За якою формулою обчислюють абсолютну похибку одиничного визначення?

$$5. \Delta x_i = x_i - x_{icm}. \quad 6. \Delta \bar{x} = \pm \frac{t_{f,P} \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

$$7. s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100. \quad 8. \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

3. Межі довірчого інтервалу для середнього значення при визначенні масової частки (%) купрум(II)-іонів у зразку методом йодометрії становлять $2,80 \pm 0,09$ ($n = 4$, $P = 0,95$). Обчислити коефіцієнт варіації.

9. 3,9. 10. 2,5.
11. 0,09. 12. 2,02.

4. Маса (г) кальцій-іонів у перерахунку на кальцій карбонат у п'яти паралельних пробах природної води становить: 0,2425; 0,2400; 0,2448; 0,2462; 0,2295. Використовуючи Q -критерій, перевірити наявність грубих похибок.

13. Всі результати є достовірними.
14. Виключити 0,2462.
15. Виключити 0,2295 і 0,2462.
16. Виключити 0,2295.

5. Дисперсії визначення масової частки (%) дигідроген пероксиду методами йодометрії та перманганатометрії становлять відповідно 0,0823 і 0,0045. Обчислити $F_{\text{експ.}}$ -критерій і зробити висновок, чи значимою є розбіжність у результатах визначення ($n_1 = 5$, $n_2 = 3$; $P = 0,95$).

17. 18,3; розбіжність є незначимою.
18. 0,055; розбіжність є незначимою.
19. 0,055; розбіжність є значимою.
20. 18,3; розбіжність є значимою.

Варіант 11

1. Вказати формулу для розрахунку вибіркового стандартного відхилення для одиничного визначення.

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

$$3. s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100. \quad 4. \Delta \bar{x} = \pm \frac{t_{f,P} \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

2. При чотирьох вимірюваннях об'єму розчину бюреткою було одержане його середнє арифметичне значення, рівне $8,11452 \text{ см}^3$. Скільки значущих цифр потрібно взяти у результаті визначення?

5. 2. 6. 4.
7. 3. 8. 5.

3. Межі довірчого інтервалу для середнього значення при визначенні масової частки (%) Нітрогену у зерні методом К'ельдаля становлять $1,32 \pm 0,04$ ($n = 5$, $P = 0,95$). Знайти коефіцієнт варіації.

9. 2,44. 10. 3,00.
11. 0,04. 12. 2,63.

4. При визначенні сульфат-іонів у пробі води за методом комплексонометрії одержані такі результати (ммоль/дм³): 15,54; 15,25; 15,50; 15,48; 15,92. Використовуючи Q -критерій, перевірити наявність грубих похибок ($P = 0,95$).

13. Виключити 15,25 і 15,92 14. Виключити 15,25
15. Всі результати є достовірними 16. Виключити 15,92

5. Дисперсії визначення масової частки (%) білка в молочному продукті двома методами становлять відповідно 0,02531 і 0,009530, кількість паралельних визначень за кожним із методів $n = 5$. Використовуючи F -критерій, встановити, чи значимою є відмінність дисперсій результатів визначення двома методами ($P = 0,95$).

17. Дисперсії відрізняються незначимо.
18. Дисперсії відрізняються значимо, методи характеризуються різною відтворюваністю.
19. Для висновку щодо відмінності двох дисперсій недостатньо даних.
20. Дисперсії відрізняються значимо, методи характеризуються однаковою відтворюваністю.

Варіант 12

1. За якою формулою розраховують стандартне відхилення середнього результату?

$$1. s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad 2. \Delta(\%) = \frac{\Delta x}{x} \cdot 100.$$

$$3. s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}. \quad 4. s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100.$$

2. Скільки значущих цифр потрібно взяти у результаті розрахунку рН розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією 0,0145 моль/дм³?

5. 2.
6. 4.
7. 3.
8. 1.

3. Межі довірчого інтервалу для середнього значення при визначенні масової частки (%) Нітрогену формальдегідним методом становлять $3,32 \pm 0,03$ ($n = 5$, $P = 0,95$). Обчислити дисперсію.

9. $6,76 \cdot 10^{-4}$.
10. $9,00 \cdot 10^{-4}$.
11. $5,82 \cdot 10^{-4}$.
12. 0,24.

4. Дисперсії визначення хлорид-іонів методами Мора і Фольгарда становлять відповідно 0,0078 і 0,0442. Використовуючи F -критерій, зробити висновок, чи значимою є розбіжність у результатах визначення двома методами ($n_1 = n_2 = 5$, $P = 0,95$).

13. $F_{\text{експ.}} > F_{\text{табл.}}$; розбіжність є значимою;
14. $F_{\text{експ.}} = F_{\text{табл.}}$; розбіжність є значимою;
15. $F_{\text{експ.}} < F_{\text{табл.}}$; розбіжність є незначимою;
16. $F_{\text{експ.}} = F_{\text{табл.}}$; розбіжність є незначимою.

5. На титрування п'яти паралельних проб розчину ацетатної кислоти з індикатором фенолфталеїном були витрачені такі об'єми (см³) розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією 0,1000 моль/дм³: 18,3; 18,0; 18,5; 18,4; 17,9. Використовуючи Q -критерій, встановити, чи є грубі похибки в результатах визначення ($P = 0,95$).

17. Всі результати є достовірними;
18. Груба похибка 17,9;
19. Грубі похибки 17,9 і 18,5;
20. Груба похибка 18,5.

Варіант 13

1. Вказати формулу для розрахунку ймовірної абсолютної похибки визначення середнього значення (довірчого інтервалу для середнього значення).

$$1. \Delta x = \pm \frac{t_{f,P} \cdot s}{\sqrt{n}}. \quad 2. \Delta(\%) = \frac{\Delta x}{x} \cdot 100.$$

$$3. s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad 4. s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100.$$

2. Масу (г) компоненту X при прямому титриметричному визначенні знаходять за формулою:

$$m(X) = \frac{c(f_{\text{екв}}(A)A) \cdot V(A_{(p)}) \cdot M(f_{\text{екв}}(X)X)}{1000}.$$

Скільки значущих цифр потрібно взяти у результаті розрахунку маси компоненту X за формулою:

$$m(X) = \frac{0,2002 \cdot 20,00 \cdot 28,04}{1000} ?$$

5. 2. 6. 4.
7. 3. 8. 5.

3. Межі довірчого інтервалу для середнього значення при визначенні карбонатної твердості води становлять $(4,66 \pm 0,02)$ ммоль/дм³. Знайти коефіцієнт варіації ($n = 4$, $P = 0,99$).

9. 1,44. 10. 0,61.
11. 0,07. 12. 0,15.

4. Масова частка (%) аскорбінової кислоти у технічному препараті за результатами 7 визначень становить: 81,7; 83,5; 80,0; 85,0; 84,5; 80,5; 79,0. Використовуючи Q -критерій, встановити, чи є грубі похибки в результатах визначення ($P = 0,95$).

13. Всі результати є достовірними 14. Виключити 79,0
15. Виключити 79,0 і 85,0 16. Виключити 85,0

5. Дисперсії визначення масової частки (%) дигідроген пероксиду методами перманганатометрії та йодометрії становлять відповідно 0,36 ($n = 5$) і 0,042 ($n = 6$). Обчислити $F_{\text{експ.}}$ -критерій і зробити висновок, чи значимою є розбіжність у результатах визначення H_2O_2 вказаними методами ($P = 0,95$).

17. 8,57; розбіжність є значимою;
18. 0,17; розбіжність є незначимою;
19. 8,57; розбіжність є незначимою;
20. 0,17; розбіжність є значимою.

Варіант 14

1. Вказати формулу для розрахунку дисперсії вибірки.

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

$$3. s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \quad 4. s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100.$$

2. Малу (г) компоненту X знаходять за формулою:

$$m(X) = \frac{T(A_{(p)}) \cdot V(A_{(p)}) \cdot M(f_{\text{екв.}}(X)X)}{M(f_{\text{екв.}}(A)A)}.$$

Чому дорівнює результат аналізу, одержаний за формулою:

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,004920 \cdot 0,663 \cdot 84,01}{49,04}?$$

5. 0,00559. 6. 0,006.
7. 0,0056. 8. 0,005588.

3. Середнє арифметичне п'яти результатів визначення маси формиатної кислоти в 1 дм³ розчину дорівнює 10,15 г. Стандартне відхилення $s = 0,0092$ г. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення маси НСOОН у розчині об'ємом 1 дм³ ($P = 0,95$).

9. 10,15 \pm 0,02. 10. 10,15 \pm 0,05.
11. 10,15 \pm 0,01. 12. 10,15 \pm 0,03.

4. Використовуючи Q -критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення масової частки (%) бензойної кислоти у технічному препараті ($P = 0,95$): 90,2; 90,5; 90,4; 89,9; 89,0; 90,1?

13. Виключити 90,5; 14. Виключити 89,0;
15. Виключити 90,5 і 89,0.
16. Всі результати є достовірними.

5. При визначенні масової частки (%) аскорбінової кислоти у технічному препараті методами алкаліметрії та йодометрії дисперсії становили відповідно 0,140 ($n = 5$) і 0,072 ($n = 4$). Використовуючи $F_{\text{експ.}}$ -критерій, зробити висновок, чи значимою є розбіжність у результатах визначення двома методами ($P = 0,95$).

17. $F_{\text{експ.}} > F_{\text{табл.}}$; розбіжність є значною.
18. $F_{\text{експ.}} < F_{\text{табл.}}$; розбіжність є незначною.
19. $F_{\text{експ.}} > F_{\text{табл.}}$; розбіжність є незначною.
20. $F_{\text{експ.}} < F_{\text{табл.}}$; розбіжність є значною.

Варіант 15

1. За якою формулою розраховують ймовірну абсолютну похибку визначення середнього значення (довірчий інтервал для середнього)?

$$1. \Delta \bar{x} = \pm \frac{t_{f,p} \cdot s}{\sqrt{n}}. \quad 2. \Delta(\%) = \frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100.$$

$$3. s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad 4. s_r(\%) = \frac{s}{x} \cdot 100.$$

2. Масу компоненту X знаходять за формулою:

$$m(X) = \frac{c(f_{екв}(A)A) \cdot V(A_{(p)}) \cdot M(f_{екв}(X)X)}{1000} \cdot \frac{V_{м.к.}(X)}{V^a(X)}.$$

Чому дорівнює результат визначення маси (г) ацетатної кислоти у розчині, обчислений за формулою:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,1140 \cdot 9,25 \cdot 60,054}{1000} \cdot \frac{200,00}{10,00} ?$$

5. 1,3.

6. 1,266.

7. 1,27.

8. 1,2665.

3. Стандартне відхилення окремого визначення масової частки (%) аскорбінової кислоти в яблучному соку дорівнює 0,012(%). Обчислити ймовірну абсолютну похибку визначення середнього значення (довірчий інтервал для середнього) при $n = 3$ і $P = 0,95$.

9. $\pm 0,07$.

10. $\pm 0,04$.

11. $\pm 0,02$.

12. $\pm 0,03$.

4. Використовуючи Q -критерій, встановити чи є грубі похибки у результатах визначення загальної твердості водопровідної води (ммоль/дм³): 5,10; 5,50; 5,40; 5,80; 5,20.

17. Грубі похибки 5,80 і 5,10.

18. Груба похибка 5,10.

19. Всі результати є достовірними.

20. Груба похибка 5,80.

5. Двоє студентів при визначенні масової частки (%) Нітрогену одержали такі межі довірчого інтервалу для середнього значення: 1) $14,00 \pm 0,05$; 2) $17,07 \pm 0,06$. Відомо, що масова частка (%) Нітрогену у продукті становить 15,10. Хто із студентів припустився систематичної похибки?

17. Систематичної похибки припустився перший студент.

18. Обидва студента припустились систематичної похибки

19. Систематичної похибки припустився другий студент.

20. Для висновку щодо наявності систематичної похибки недостатньо даних.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ

1. Скільки значущих цифр містить число ?

- 1) 0,0607; 2) 9966; 3) 0,0003644;
4) 7357027; 5) 9004; 6) 31814 .

2. Скільки значущих цифр містить число ?

- 1) 0,008614; 2) 684,5; 3) 5,647
4) 83,96; 5) 12,30; 6) $4,175 \cdot 10^{-6}$.

3. Додайте числа і виразіть результат необхідною кількістю значущих цифр: 90,173; 8,21; 1,1 .

4. Молярна концентрація гідроген-іонів у чистій воді при температурі 25°C дорівнює $1,00 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Як зміниться концентрація гідроген-іонів при додаванні до 1 дм³ води $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль гідроген нітрату HNO₃ і $4,0 \cdot 10^{-6}$ моль гідроген хлориду. Виразіть результат необхідною кількістю значущих цифр.

5. Наважку руди, що містить Купрум, масою 1,0000 г розчинили у кислоті і додали надлишок калій йодиду. На

титрування йоду, що виділився при взаємодії калій йодиду з Cu^{2+} -іонами, було витрачено стандартний розчин динатрій тіосульфат-води (1/5) об'ємом $4,00 \text{ см}^3$ з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,1000 \text{ моль/дм}^3$. Обчислити масову частку Купруму у руді і виразити результат необхідною кількістю значущих цифр. $M(\text{Cu}) = 63,54 \text{ г/моль}$.

6. Обчислити молярну концентрацію гідроген-іонів у розчині, якщо концентрація гідроксид-іонів дорівнює $2,00 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$. Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр. ($K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$)

7. Йонний добуток води дорівнює $1,008 \cdot 10^{-14}$. Обчислити молярну концентрацію гідроген-іонів у чистій воді. Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

8. Представте значення об'єму мірної колби ємністю 2000 см^3 необхідною кількістю значущих цифр, якщо гранична абсолютна похибка визначення об'єму мірної колби $0,6 \text{ см}^3$.

9. Яка молярна концентрація хлорид-іонів у розчині, що одержали при зливанні рівних об'ємів розчинів натрій хлориду з молярною концентрацією речовини NaCl $2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$, калій хлориду з молярною концентрацією речовини KCl $0,33 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, гідроген хлориду з молярною концентрацією речовини HCl $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$? Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

10. Наважку сплаву, що містить мідь, масою $0,2000 \text{ г}$ розчинили у кислоті об'ємом $100,0 \text{ см}^3$. До аліквоти цього розчину об'ємом $10,00 \text{ см}^3$ додали надлишок калій йодиду. На титрування йоду, що виділився при взаємодії калій йодиду з Cu^{2+} -іонами, було витрачено стандартний розчин динатрій тіосульфат-води (1/5) об'ємом $8,53 \text{ см}^3$ з молярною концентрацією речовини $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,0100 \text{ моль/дм}^3$. Обчислити масову частку міді у сплаві і виразити результат необхідною кількістю значущих цифр. $M(\text{Cu}) = 63,54 \text{ г/моль}$.

11. Обчислити результат:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,125}{1,25}$$

Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

12. Обчислити рН розчину нітратної кислоти з молярною концентрацією речовини гідроген нітрату $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$. Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

13. Обчислити молярну концентрацію хлорид-іонів у розчині, якщо $\text{pCl} = 5,12$. Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

14. Скільки значущих цифр містить число ?

- 1) 125,4; 2) 0,012; 3) 904
4) $2 \cdot 10^{-2}$; 5) $3,51 \cdot 10^3$; 6) $3,00 \cdot 10^{-4}$.

15. Скільки значущих цифр містить число ?

- 1) 325,45; 2) 0,00015; 3) $1,2 \cdot 10^{-11}$;
4) $1,20 \cdot 10^{-11}$; 5) $0,01500 \cdot 10^{-4}$; 6) 300,0.

16. Представити числа 10000 і 1200 у вигляді добутку числа, що містить тільки значущі цифри, на 10^n , враховуючи, що недостовірною є четверта значуща цифра.

17. Округлити числа, враховуючи, що недостовірною є третя значуща цифра: 10,13; 1,145; 0,3450; 0,3455.

18. Представити значення об'єму мірної колби ємністю 250 см^3 необхідною кількістю значущих цифр, якщо гранична абсолютна похибка визначення об'єму мірної колби $0,15 \text{ см}^3$.

19. Знайти суми і заокруглити результат:

- 1) $6,75 + 0,443 + 15,28$;
2) $0,10 + 0,1 + 10$;
3) $1,153 + 2,127 + 3,150$.

20. Знайти різниці і заокруглити результат:

- 1) $9,4514 - 9,0012$;
- 2) $1,1315 - 0,8355$;
- 3) $10,1412 - 10,0$.

21. Знайти суми і заокруглити результат:

- 1) $2,0 \cdot 10^{-5} + 0,2 \cdot 10^{-3}$;
- 2) $4,183 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-3} + 5,13 \cdot 10^{-5}$.

22. Обчислити молярну концентрацію бромід-іонів у розчині, що одержали при зливанні рівних об'ємів розчину калій броміду з молярною концентрацією речовини KBr $0,105 \text{ моль/дм}^3$ і розчину гідроген броміду з молярною концентрацією речовини HBr $2,03 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$. Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

23. Яка маса Cu^{2+} -іонів міститься у розчині об'ємом 1 дм^3 , що одержали при зливанні рівних об'ємів розчинів купрум(II) сульфату з молярними концентраціями речовини CuSO_4 $3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ та $4,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$? Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

24. Яка молярна концентрація гідроген-іонів міститься у розчині, що одержали при зливанні 3-х об'ємів розчину HCl з молярною концентрацією речовини HCl $0,1 \text{ моль/дм}^3$ та 1 об'єму гідроген нітрату з молярною концентрацією речовини HNO_3 $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$? Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

25. Скільки цифр треба залишити у результаті вимірювання сили струму $0,00576 \text{ А}$, якщо гранична абсолютна похибка вимірювання сили струму даним міліамперметром $1 \cdot 10^{-6} \text{ А}$?

26. Яка молярна концентрація гідроген-іонів міститься у розчині, що одержали при зливанні рівних об'ємів розчину натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини NaOH $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ та розчину калій гідроксиду з

молярною концентрацією речовини KOH $1,03 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$? Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

27. Знайти добуток і заокруглити результат:

- 1) $5,1 \cdot 12,00$;
- 2) $1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25$;
- 3) $0,975 \cdot 1,00$.

28. Наважку руди, що містить Ферум, масою $1,0000 \text{ г}$ розчинили у кислоті об'ємом $200,0 \text{ см}^3$. На титрування аліквоти цього розчину об'ємом $10,00 \text{ см}^3$ було витрачено стандартний розчин дикалій дихромату об'ємом $8,16 \text{ см}^3$ з молярною концентрацією речовини еквіваленту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,05010 \text{ моль/дм}^3$. Обчислити масову частку Феруму у руді і виразити результат необхідною кількістю значущих цифр. $M(\text{Fe}^{2+}) = 55,84 \text{ г/моль}$.

29. Яка молярна концентрація Ag^+ -іонів у насиченому розчині аргентум хлориду, якщо $\text{DP}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$. Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

30. Знайти рН розчину:

- 1) нітратної кислоти з молярною концентрацією речовини HNO_3 $0,01 \text{ моль/дм}^3$;
- 2) хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини HCl $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$;
- 3) натрій гідроксиду з молярною концентрацією речовини NaOH $0,0010 \text{ моль/дм}^3$.

Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

31. Знайти рВг у розчині, що одержали при зливанні рівних об'ємів розчину натрій броміду з молярною концентрацією речовини NaBr $1,01 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ та розчину гідроген броміду з молярною концентрацією речовини HBr $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$? Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

32. Знайти рН розчину, що одержали при зливанні рівних об'ємів розчину хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини HCl $2,01 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ та розчину

нітратної кислоти з молярною концентрацією речовини HNO_3 $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³? Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

33. Обчислити рН чистої води, якщо $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

34. Яка молярна концентрація гідроген-іонів у розчині, якщо рН = 5,40? Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

35. Обчислити результат:

1) $144 : 1250$; 2) $1,05 : 97,8$; 3) $1 \cdot 10^{-6} : 0,25 \cdot 10^{-4}$.

Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

36. Обчислити результат:

1) $(1,12 + 0,035) \cdot 15,2 + (0,035 - 0,01) \cdot 1,4$;

2) $\frac{(1,145 - 1,140) \cdot 14,81}{18,2}$.

Виразити результат необхідною кількістю значущих цифр.

37. Знайти абсолютну і відносну похибку при визначенні загальної маси трьох платинових тиглів, якщо при зважуванні їх були одержані такі значення маси (г): 6,07; 10,40; 8,33 з відповідними відносними похибками (%): 0,3; -0,5; 1,0.

38. Обчислити абсолютну і відносну похибку обчислень (у дужках вказані величини абсолютних і відносних похибок та їх знаки):

$$y = \frac{4,10(-0,02) \cdot 0,0050(+0,0001)}{1,97(-0,04)} .$$

39. Розрахувати абсолютну похибку при обчисленні результату (у дужках вказані величини абсолютних систематичних похибок та їх знаки):

$$y = 0,50(+0,02) + 4,10(-0,03) - 1,97(-0,05) .$$

40. Було виявлено, що метод визначення Броду в органічних сполуках має постійну похибку 0,20 мг Броду. Обчислити відносну похибку (%) результатів аналізу зразка, який містить приблизно 10% Вг, якщо взяти такі маси (мг) наважок: а) 10; б) 50; в) 100; г) 500; д) 1000.

41. Було виявлено, що при гравіметричному визначенні Селену втрати із-за розчинності складають 2,5 мг. Обчислити відносну похибку (%) результатів аналізу зразка, який містить приблизно 16% Se, якщо взяти такі маси (г) наважок: а) 1,00; б) 0,500; в) 0,250; г) 0,100.

42. Було виявлено, що при гравіметричному визначенні Кальцію втрати кальцій оксалату із-за розчинності складають 1,2 мг. Обчислити відносну похибку (%) результатів визначення Кальцію у вапняку, який містить приблизно 51,5% CaO, якщо маса (г) наважки складала 0,5500.

43. Систематична похибка при визначенні рН із-за неправильного налагодження рН-метра складає 0,1 одиниці рН. Яка абсолютна і відносна похибки при вимірюванні рН у розчині хлоридної кислоти з молярною концентрацією речовини HCl $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ?

44. При гравіметричному визначенні Барію у розчині барій дихлориду при перенесенні осаду на фільтр втрачено 2,1 мг осаду барій сульфату. Обчислити абсолютну і відносну похибку, якщо вихідна проба містить 0,3400 г Барію.

45. При визначенні молярної концентрації розчину хлоридної кислоти була допущена систематична похибка $-0,15 \text{ см}^3$ при відборі аліквоти розчину динатрій карбонату піпеткою ємністю $10,00 \text{ см}^3$. Молярна концентрація речовини еквівалента динатрій карбонату складає $(0,1000 \pm 0,0005) \text{ моль/дм}^3$. Обчислити абсолютну і відносну граничні похибки визначення концентрації розчину хлоридної кислоти, якщо на титрування аліквоти розчину динатрій карбонату з фенолфталеїном витрачено $9,50 \text{ см}^3$ кислоти.

46. Знайти абсолютну і відносну граничні похибки визначення маси наважки речовини і об'єму розчину бюреткою, якщо маса наважки дорівнює 3,8000 г та об'єм розчину 5,15 см³.

47. На титрування розчину наважки динатрій карбонату масою 0,2000 г з індикатором метиловим оранжевим витрачено 20,00 см³ розчину хлоридної кислоти. Абсолютна похибка зважування складає $\pm 0,1$ мг, вимірювання об'єму бюреткою – $\pm 0,05$ см³, визначення молярної маси речовини гідроген хлориду – $\pm 0,001$ г/моль, молярної маси речовини динатрій карбонату – $\pm 0,0005$ г/моль. Обчислити граничну відносну похибку при встановленні титру розчину хлоридної кислоти.

48. Абсолютна похибка вимірювання об'єму бюреткою складає $\pm 0,05$ см³. Обчислити граничну відносну похибку вимірювання таких об'ємів (см³) розчинів: 1; 10; 20.

49. Три аліквотні частини розчину динатрій карбонату об'ємом 15,00 см³ кожна були відтитровані розчином хлоридної кислоти. На титрування було витрачено об'єм (см³) розчину хлоридної кислоти 20,05, 20,12, 20,10. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення об'єму розчину хлоридної кислоти при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

50. У чотирьох однакових за об'ємом пробах розчину амоній хлориду визначені такі маси амоніаку (г): 0,1065; 0,1082; 0,1074; 0,1090. Розрахувати межі довірчого інтервалу середнього значення маси NH₃ при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

51. На титрування трьох однакових за об'ємом проб розчину фосфатної(V) кислоти витрачено розчин натрій гідроксиду об'ємом (см³) 10,05; 10,10; 10,03. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення об'єму розчину NaOH при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення об'єму лугу.

52. У трьох однакових за об'ємом пробах розчину, що містить суміш натрій гідроксиду і динатрій карбонату, за

результатами титрування їх розчином хлоридної кислоти з індикатором метиловим оранжевим обчислена загальна лужність, яка в перерахунку на масу (г) динатрій оксиду складає: 0,3100; 0,3075; 0,3095. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення маси Na₂O при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

53. У трьох однакових за об'ємом пробах розчину солі Купруму йодометричним методом визначена маса (мг) купрум(II)-іонів: 12,39; 12,85; 12,68. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення маси купрум(II)-іонів при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

54. У трьох однакових за об'ємом аліквотах розчину йодометричним методом визначена маса (г) діарсен триоксиду: 0,1270; 0,1289; 0,1282. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення маси As₂O₃ при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

55. У трьох паралельних пробах зразка сталі фотометричним методом визначена масова частка (%) Хрому: 1,15; 1,18; 1,07. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки (%) Сг при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

56. При визначенні масової частки (%) титан діоксиду у мінералі фотометричним методом для чотирьох паралельних проб мінералу, були одержані такі дані: 8,40; 8,25; 8,32; 8,46. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки TiO₂ при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

57. За результатами потенціометричного титрування у чотирьох паралельних пробах сталі визначена масова частка (%) Хрому: 7,70; 7,55; 7,48; 7,64. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки Сг при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

58. У трьох паралельних пробах зразка сталі фотометричним методом визначена масова частка (%)

Мангану: 1,13; 1,15; 1,08. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки Mn при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

59. При визначенні вмісту (мкг/дм^3) Телуру у чотирьох однакових за об'ємом пробах стічної води спектрофотометричним методом у вигляді йодидного комплексу були одержані такі значення: 6,0; 10,0; 7,0; і 9,0. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення вмісту Te при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

60. Аналіз трьох паралельних проб мідно-нікелевого сплаву спектрофотометричним методом дав такі значення масової частки (%) Феруму: 0,090; 0,095; 0,103. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки Fe при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

61. У трьох наважках легованої сталі спектрофотометричним методом визначали масову частку (%) Ванадію з дихлорхромотроповою кислотою. При цьому були одержані такі значення: 0,54; 0,48; 0,45. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення s і межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки (%) Ванадію при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

62. При визначенні масової частки (%) Хрому спектрофотометричним методом з дифенілкарбазидом у трьох наважках легованої сталі були одержані такі дані: 1,66; 1,72; 1,75. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки Cr при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

63. При стандартизації розчину хлоридної кислоти за наважкою динатрій карбонату були одержані такі значення концентрації розчину HCl (моль/дм^3): 0,1005; 0,1008; 0,1010; 0,1006. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

64. Масова частка (%) Ніколу у пробі зразка сталі за результатами аналізів складає: 1,22; 1,18; 1,22; 1,21. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення у пробі при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

65. При визначенні масової частки (%) Кальцію гравіметричним методом були одержані такі дані: 12,86; 12,90; 12,93; 12,84. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

66. У срібній монеті при аналізі шести паралельних проб були одержані такі значення масової частки (%) срібла: 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

67. При визначенні масової частки (%) стибію у сплаві були одержані такі дані: 11,95; 12,03; 11,98; 12,04. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

68. При фотометричному визначенні вмісту (г/дм^3) купрум(II)-іонів у розчині були одержані такі дані: $5,1 \cdot 10^{-3}$; $5,5 \cdot 10^{-3}$; $5,4 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,2 \cdot 10^{-3}$. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

69. При фотометричному визначенні молярної концентрації бісмут(III)-іонів у розчині були одержані такі дані (моль/дм^3): $8,35 \cdot 10^{-5}$; $8,00 \cdot 10^{-5}$; $8,50 \cdot 10^{-5}$; $8,45 \cdot 10^{-5}$; $8,05 \cdot 10^{-5}$; $7,90 \cdot 10^{-5}$; $8,17 \cdot 10^{-5}$. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

70. При визначенні масової частки (%) Мангану у ґрунті були одержані такі дані: $5,3 \cdot 10^{-2}$; $5,9 \cdot 10^{-2}$; $7,3 \cdot 10^{-2}$; $12,0 \cdot 10^{-2}$; $6,9 \cdot 10^{-2}$; $4,3 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-2}$; $6,3 \cdot 10^{-2}$; $10,0 \cdot 10^{-2}$; $4,8 \cdot 10^{-2}$. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення

і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

71. Студент при стандартизації розчину калій перманганату одержав такі значення молярної концентрації речовини еквівалента KMnO_4 (моль/дм³): 0,1013; 0,1012; 0,1012; 0,1014. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

72. Масова частка (%) Мангану у зразку феромангану за результатами аналізів складає: 21,34; 21,32; 21,31; 21,35. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

73. При визначенні масової частки (%) дистибій трисульфід у зразку сурм'яного блиску були одержані такі дані: 54,28; 54,52; 54,41; 54,35. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення s і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

74. При стандартизації розчину хлоридної кислоти за наважкою динатрій карбонату були одержані такі значення концентрації розчину HCl (моль/дм³): 0,1000; 0,0998; 0,0997; 0,1002. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

75. При визначенні масової частки (%) хлорид-іонів у восьми наважках проби були одержані такі дані: 59,83; 60,04; 60,45; 59,88; 60,33; 60,24; 60,28; 59,77. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки хлорид-іонів при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносне стандартне відхилення (%).

76. Масова частка (%) Ніколу у пробі зразка сталі за результатами аналізів складає: 2,01; 1,98; 2,02; 1,99. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення

і довірчий інтервал для середнього значення у пробі при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

77. У шести пробах, що були взяті з вагону з титановою рудою, визначили масову частку (%) титан діоксиду. Середнє значення масової частки TiO_2 становить 58,6%, стандартне відхилення $s = 0,7\%$. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки TiO_2 при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносне стандартне відхилення (%).

78. Масова частка (%) Мангану у зразку феромангану за результатами аналізів складає: 50,17; 50,14; 50,13; 50,16. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

79. При визначенні відносної атомної маси Карбону були одержані такі результати: 12,0080; 12,0095; 12,0097; 12,0101; 12,0102; 12,0106; 12,0111; 12,0113; 12,0118; 12,0120. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення відносної атомної маси Карбону при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносне стандартне відхилення (%).

80. При стандартизації розчину хлоридної кислоти за наважкою динатрій карбонату були одержані такі значення концентрації розчину HCl (моль/дм³): 0,0995; 0,0996; 0,0990; 0,0992. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

81. При аналізі проби вугілля на вміст Сульфуру були одержані такі значення масової частки (%): 3,17; 3,20; 3,14; 3,18; 3,12. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки Сульфуру при довірчій ймовірності $P = 0,95$ та відносне стандартне відхилення (%).

82. При визначенні масової частки (%) дистибій трисульфід у зразку сурм'яного блиску були одержані такі

дані: 67,59; 67,46; 67,66; 67,45. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення s і довірчий інтервал для середнього значення масової частки дистибій трисульфиду при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

83. При стандартизації розчину сульфатної кислоти на титрування чотирьох наважок динатрій тетраборат-води (1/10) масою (г) 0,4263; 0,4356; 0,4115; 0,4181 витрачено розчин сульфатної кислоти об'ємом (см³) відповідно: 22,35; 22,90; 21,95; 23,45. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення молярної концентрації речовини еквівалента H₂SO₄ при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

84. Масова частка (%) Ніколу у пробі зразка сталі за результатами аналізів складає: 3,25; 3,23; 3,22; 3,26. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення у пробі при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

85. При визначенні масової частки (%) кальцій оксиду у зразку одержані такі дані: 12,86; 12,90; 12,93; 12,80. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення та коефіцієнт варіації.

86. Студент при стандартизації розчину калій перманганату одержав такі значення молярної концентрації речовини еквівалента KMnO₄ (моль/дм³): 0,1015; 0,1012; 0,1012; 0,1013. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

87. На титрування шести однакових за об'ємом проб розчину оксалатної кислоти витрачено розчин калій перманганату об'ємом (см³): 25,20; 25,35; 25,30; 25,25; 25,32; 25,26. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення об'єму розчину калій перманганату при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

88. Методом йодометрії були одержані такі значення масової частки (%) аскорбінової кислоти в соку: 0,0059; 0,0061; 0,0055; 0,0055; 0,0061. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення s і довірчий інтервал для середнього значення масової частки аскорбінової кислоти при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

89. При визначенні загальної твердості природної води (ммоль/дм³) методом комплексометрії одержані такі дані: 8,55; 8,80; 8,75; 8,65; 8,55; 8,50. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення та межі довірчого інтервалу для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

90. Масова частка (%) Мангану у зразку феромангану за результатами аналізів складає: 65,57; 65,56; 65,59; 65,60. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

91. При визначенні масової частки (%) діамоній сульфату у зразку формальдегідним методом були одержані такі дані: 48,25; 49,10; 48,67; 48,92; 49,20; 48,00. Розрахувати відносну похибку середнього значення масової частки діамоній сульфату при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

92. Масова частка (%) Ніколу у пробі зразка сталі за результатами аналізів складає: 4,49; 4,47; 4,50; 4,46. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення у пробі при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

93. При стандартизації розчину калій перманганату за стандартним розчином оксалатної кислоти одержані такі значення молярної концентрації речовини еквівалента калій перманганату (моль/дм³): 0,1250; 0,1255; 0,1265; 0,1260; 0,1245. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення

молярної концентрації речовини еквівалента калій перманганату при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

94. При визначенні масової частки (%) дистибій трисульфиду у зразку сурм'яного блиску були одержані такі дані: 84,14; 83,93; 84,11; 83,98. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення s і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

95. При визначенні масової частки (%) дигідроген пероксиду у розчині методом йодометрії одержані такі дані: 20,50; 20,60; 20,55; 20,65; 20,70. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки (%) дигідроген пероксиду при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

96. Студент при стандартизації розчину калій перманганату одержав такі значення молярної концентрації речовини еквівалента KMnO_4 (моль/дм³): 0,1013; 0,1015; 0,1015; 0,1013. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

97. При стандартизації розчину аргентум нітрату методом Мора на титрування чотирьох наважок натрій хлориду масою (г) 0,0292; 0,0508; 0,0394, 0,0250 витрачено розчин аргентум нітрату об'ємом (см³) відповідно: 20,00; 40,50; 33,50; 21,50. Розрахувати молярну концентрацію розчину аргентум нітрату та межі довірчого інтервалу для середнього значення молярної концентрації речовини AgNO_3 при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

98. Масова частка (%) Мангану у зразку феромангану за результатами аналізів складає: 34,45; 34,41; 34,42; 34,43. Розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення і довірчий інтервал для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

99. На титрування чотирьох проб розчину аргентум нітрату об'ємом 10,00 см³ з молярною концентрацією речовини AgNO_3 0,0500 моль/дм³ витрачено розчин амоній тіоціанату об'ємом (см³): 12,22; 12,20; 12,18. 12,14. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення молярної концентрації речовини NH_4SCN при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

100. При визначенні масової частки (%) бензойної кислоти у зразку одержані такі дані: 0,077; 0,075; 0,074; 0,076. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ та відносну похибку визначення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

101. На титрування трьох проб розчину нітратної кислоти об'ємом 10,00 см³ витрачено розчин натрій гідроксиду з молярною концентрацією 0,1000 моль/дм³ об'ємом (см³): 12,03; 12,01; 12,02. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення молярної концентрації речовини HNO_3 при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

102. При визначенні масової частки (%) сірки у зразку одержані такі дані: 0,38; 0,36; 0,38; 0,34. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки сірки та відносну похибку визначення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

103. При визначенні масової частки (%) Барію у зразку барій дихлориду гравіметричним методом були одержані такі дані: 70,82; 70,89; 71,00; 71,02; 70,91; 70,85. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки Барію та відносну похибку визначення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

104. При визначенні масової частки (%) Фосфору у зразку одержані такі дані: 35,3; 35,4; 35,2; 35,5; 35,4; 35,3. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення

масової частки Фосфору та відносну похибку визначення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

105. При визначенні масової частки (%) Меркурію у зразку з риби атомно-абсорбційним методом були одержані такі дані: $2,06 \cdot 10^{-4}$; $1,93 \cdot 10^{-4}$; $2,12 \cdot 10^{-4}$; $2,16 \cdot 10^{-4}$; $1,89 \cdot 10^{-4}$. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки Меркурію при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

106. При визначенні масової частки (%) алкоголю у крові одержані такі дані: 0,84; 0,79; 0,89. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки C_2H_5OH при довірчій ймовірності $P = 0,95$, припустивши, що:

1) про відтворюваність методу нічого не відомо і її необхідно розрахувати за результатами аналізів;

2) на основі попередніх дослідів відоме значення стандартного відхилення $s = 0,0025\%$ C_2H_5OH , яке приймається за генеральне стандартне відхилення σ .

107. При визначенні масової частки (%) Бору у двох зразках сополімеру титруванням боратної кислоти розчином луку були одержані такі дані:

1 зразок: 0,095; 0,100; 0,110; 0,096; 0,100; 0,096;
0,100; 0,100;

2 зразок: 0,0059; 0,0061; 0,0055; 0,0055; 0,0061.

Встановити, як залежить коефіцієнт варіації від вмісту визначуваного компонента ($P = 0,95$).

108. При визначенні масової частки (%) Мангану у двох зразках піролюзиту методом перманганатометрії були одержані такі дані:

1 зразок: 20,15; 20,41; 20,52; 20,28;

2 зразок: 15,20; 15,30; 15,40; 15,50.

Встановити, як залежить коефіцієнт варіації від вмісту визначуваного компонента ($P = 0,95$).

109. При визначенні масової частки (%) Калію у трьох зразках перхлоратним методом були одержані такі дані:

1 зразок: 15,01; 15,03; 15,00; 15,02;

2 зразок: 40,00; 40,03; 40,04; 40,02;

3 зразок: 50,01; 50,03; 50,04; 50,03.

Встановити, як залежить коефіцієнт варіації від вмісту визначуваного компонента ($P = 0,95$).

110. При 10-кратному визначенні масової частки (%) Купруму у зразку було одержано значення, яке становить 0,87%. Сума квадратів відхилень від середнього дорівнює 0,15. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення масової частки Купруму при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

111. На титрування чотирьох однакових проб розчину луку витрачено розчин кислоти об'ємом (cm^3): 2,25; 2,56; 2,43; 2,35. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення об'єму розчину кислоти при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

112. При визначенні масової частки (%) кальцій оксиду у пробі зразка вапняку були одержані такі дані: 50,5; 50,3; 50,9; 50,7; 50,3; 51,4; 49,2; 49,90; 50,4; 50,6. Розрахувати довірчий інтервал для середнього значення масової частки кальцій оксиду у пробі при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

113. На титрування десяти однакових проб води з металохромним індикатором кислотним хром темно-синім витрачено розчин ЕДТА об'ємом (cm^3): 22,25; 22,30; 22,35; 22,35; 22,40; 22,35; 22,40; 22,45; 22,40; 22,25. Розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення об'єму розчину ЕДТА при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

114. Оцінити за Q -критерієм придатність для статистичної обробки результатів вибірки: 7,310; 7,300; 7,284; 7,380; 7,292. ($P = 0,95$)

115. На титрування п'яти проб розчину динатрій оксалату об'ємом $10,00 \text{ см}^3$ кожна витрачено розчин калій перманганату об'ємом (см^3): 15, 10; 15,25; 15,05; 15,00; 15,15. Оцінити за Q -критерієм придатність результатів титрування для статистичної обробки. Для достовірних даних розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення об'єму розчину KMnO_4 при довірчій імовірності $P = 0,95$.

116. При стандартизації розчину динатрій тіосульфату за наважкою дикалій дихромату на титрування йоду, що виділився при взаємодії дикалій дихромату з калій йодидом у кислому середовищі, було витрачено розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ об'ємом (см^3): 12,45; 12,75; 12,80; 12,90; 12,70. Оцінити за Q -критерієм придатність результатів титрування для статистичної обробки. Для достовірних даних розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення об'єму розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при довірчій імовірності $P = 0,95$.

117. На титрування п'яти проб розчину динатрій оксалату об'ємом $10,00 \text{ см}^3$ кожна витрачено розчин калій перманганату об'ємом (см^3): 14,50; 15,00; 15,10; 15,05; 14,95. Оцінити за Q -критерієм придатність результатів титрування для статистичної обробки. Для достовірних даних розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення об'єму розчину KMnO_4 при довірчій імовірності $P = 0,95$ та відносну похибку визначення.

118. Оцінити за Q -критерієм придатність для статистичної обробки результатів вибірки: 41,50; 41,37; 41,61; 41,84; 41,70 ($P = 0,95$).

119. При визначенні масової частки (%) сульфат-іонів у сухому зразку гравіметричним методом були одержані такі дані: 45,51; 45,45; 45,57; 46,15; 45,70. Встановити, чи містять результати визначення грубі похибки?

120. При дослідженні розчину були одержані такі значення його рН: 8,32; 8,48; 8,55; 8,20; 8,40. Встановити, чи містять результати визначення грубі похибки?

121. При визначенні масової частки (%) алюміній оксиду в топазі були одержані такі дані: 53,96; 54,15; 54,05; 54,03; 54,32. Встановити, чи є останній результат грубою похибкою?

122. При визначенні масової частки (%) дифосфор пентаоксиду в апатиті були одержані такі дані: 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Встановити, чи є останній результат грубою похибкою?

123. При визначенні масової частки (%) сульфат-іонів гравіметричним методом були одержані такі дані: 15,51; 15,45; 15,48; 15,53; 16,21. Встановити, чи є останній результат грубою похибкою?

124. При дослідженні розчину були одержані такі значення його рН: 5,48; 5,45; 5,30; 5,40; 5,55. Встановити, чи є останній результат грубою похибкою?

125. При визначенні масової частки (%) Ніколу гравіметричним методом були одержані такі дані: 4,06; 4,04; 4,07; 4,08; 4,01. Встановити, чи є останній результат грубою похибкою?

126. При визначенні масової частки (%) Купруму у магнієвих сплавах йодометричним методом були одержані такі дані: 0,17; 0,19; 0,16; 0,17; 0,15. Встановити, чи є останній результат грубою похибкою?

127. При визначенні масової частки (%) Магнію у зразку мергелю комплексонометричним методом були одержані такі дані: 14,30; 14,45; 14,50; 14,51; 14,98. Встановити, чи є останній результат грубою похибкою?

128. При визначенні масової частки (%) ацетатної кислоти у розчині методом кислотно-основного титрування були одержані такі дані: 5,12; 6,82; 6,12; 6,32; 6,22; 6,32; 6,02. Використовуючи Q -критерій, встановити чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

129. При визначенні масової частки (%) Нітрогену у білку одержані такі дані: 15,25; 15,05; 15,00; 15,10; 15,15. Використовуючи *Q*-критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

130. На титрування однакових за об'ємом проб розчину аскорбінової кислоти витрачено розчин йоду у калій йодиді об'ємом (см³) 10,12; 10,15; 10,16; 10,15; 10,17. Використовуючи *Q*-критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

131. При визначенні масової частки (%) дигідроген пероксиду у розчині методом перманганатометрії одержані такі дані: 7,30; 7,28; 7,38; 7,28; 7,25. Використовуючи *Q*-критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

132. При визначенні константи йонізації ацетатної кислоти одержані такі дані: $1,74 \cdot 10^{-5}$, $1,70 \cdot 10^{-5}$, $1,80 \cdot 10^{-5}$, $1,65 \cdot 10^{-5}$; $1,68 \cdot 10^{-5}$. Використовуючи *Q*-критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

133. На титрування однакових за об'ємом проб розчину бурштинової (янтарної) кислоти витрачено розчин натрій гідроксиду об'ємом (см³) 40,12; 40,15; 40,25; 40,05; 40,10. Використовуючи *Q*-критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

134. На титрування однакових за об'ємом проб розчину натрій гідроксиду витрачено розчин гідроген хлориду об'ємом (см³) 10,00; 10,10; 10,22; 10,35; 10,15. Встановити, чи є результат 10,35 грубою похибкою при $P = 0,90$ та при $P = 0,95$?

135. Наважку динарій карбонату масою 0,2353 г розчинили в мірній колбі об'ємом 100,00 см³. На титрування п'яти аліквот об'ємом 20,00 см³ у присутності метилового оранжевого витрачено такі об'єми розчину гідроген хлориду:

4,33; 4,34; 4,35; 4,34; 4,37. Використовуючи *Q*-критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах титрування ($P = 0,95$). Розрахувати середнє значення молярної концентрації розчину HCl.

136. При стандартизації розчину хлоридної кислоти одержані такі значення молярної концентрації речовини HCl (моль/дм³): 0,2131; 0,2134; 0,2130; 0,2133; 0,2122. Використовуючи *Q*-критерій, встановити чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$). Для достовірних даних розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення молярної концентрації речовини HCl.

137. При визначенні масової частки (%) нітратної кислоти у розчині одержані такі значення: 36,3; 36,8; 36,0; 37,0; 37,8. Використовуючи *Q*-критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

138. При визначенні масової частки (%) міді у латуні одержані такі дані: 12,32; 12,29; 12,24; 12,48; 12,20. Використовуючи *Q*-критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

139. При стандартизації розчину хлоридної кислоти одержані такі значення молярної концентрації речовини HCl (моль/дм³): 0,1003; 0,1004; 0,1003; 0,1005; 0,1008. Використовуючи *Q*-критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$). Для достовірних даних розрахувати межі довірчого інтервалу середнього значення молярної концентрації речовини HCl.

140. При визначенні константи йонізації кислоти одержані такі дані: $4,27 \cdot 10^{-4}$; $4,63 \cdot 10^{-4}$; $4,37 \cdot 10^{-4}$; $4,25 \cdot 10^{-4}$; $4,18 \cdot 10^{-4}$. Використовуючи *Q*-критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

141. При визначенні Цирконію у пробі спектрофотометричним методом з реагентом арсеназо III були одержані такі

результати (мкг): 2,4; 2,7; 2,5; 2,6; 2,5; 3,2. Встановити, чи є останній результат грубою похибкою?

142. При визначенні масової частки (%) диферум триоксиду гравіметричним методом були одержані такі дані: 38,71; 38,90; 38,62; 38,74; 38,98. Встановити, чи є останній результат грубою похибкою?

143. При визначенні константи йонізації амоній гідроксиду одержані такі значення: $1,76 \cdot 10^{-5}$; $1,63 \cdot 10^{-5}$; $1,70 \cdot 10^{-5}$; $1,85 \cdot 10^{-5}$; $1,60 \cdot 10^{-5}$. Використовуючи Q -критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

144. Оцінити за Q -критерієм придатність для статистичної обробки результатів вибірки: 40,13; 40,15; 40,55; 40,20; 40,28 ($P = 0,95$).

145. Оцінити за Q -критерієм придатність для статистичної обробки результатів вибірки: 5,12; 6,82; 6,12; 6,32; 6,22; 6,32; 6,02 ($P = 0,95$).

146. Оцінити за Q -критерієм придатність для статистичної обробки результатів визначення масової частки (%) Нітрогену у зразку: 5,71; 4,00; 4,97; 5,23; 5,20; 5,17 ($P = 0,95$).

147. Оцінити за Q -критерієм придатність для статистичної обробки результатів визначення масової частки (%) Арсену у зразку: 10,00; 10,10; 11,00; 10,20 ($P = 0,95$).

148. При визначенні масової частки (%) свинцю у сплаві були одержані такі дані: 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,49. Оцінити за Q -критерієм придатність для статистичної обробки результатів визначення масової частки (%) свинцю у сплаві. Для достовірних даних розрахувати стандартне відхилення для одиничного визначення та межі довірчого інтервалу для середнього значення при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

149. При визначенні масової частки (%) кальцій оксиду у кальциті були одержані такі дані: 55,95; 56,0; 56,04; 56,08;

56,23. Використовуючи Q -критерій, встановити, чи є грубі похибки у результатах визначення ($P = 0,95$).

150. На титрування п'яти проб розчину лугу об'ємом $10,00 \text{ см}^3$ кожна витрачено розчин кислоти об'ємом (см^3): 2,84; 2,25; 2,56; 2,35; 2,43. Оцінити за Q -критерієм придатність результатів титрування для статистичної обробки. Для достовірних даних розрахувати межі довірчого інтервалу для середнього значення об'єму розчину кислоти при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

151. При визначенні масової частки (%) Берилію у зразку сплаву спектральним методом були одержані такі дані: 0,54; 0,49; 0,53; 0,56; 0,55. Оцінити за Q -критерієм придатність результатів аналізу для статистичної обробки ($P = 0,95$).

152. Чи є систематична похибка у визначенні масової частки (%) Платини новим методом, якщо при аналізі стандартного зразка платинової руди з відомим значенням масової частки, рівним 85,97%, були одержані такі дані: 85,97; 85,71; 85,84; 85,79 ?

153. При титруванні стандартного розчину сульфатної кислоти з відомою молярною концентрацією речовини еквівалента H_2SO_4 , що дорівнює $0,1285 \text{ моль/дм}^3$, розчином натрій гідроксиду були одержані такі значення молярної концентрації речовини еквівалента H_2SO_4 : 0,1274; 0,1278; 0,1280; 0,1275. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні концентрації сульфатної кислоти?

154. При визначенні маси (мг) Цинку методом амперометричного титрування двоє студентів при титруванні однакової проби одержали такі дані:

1) 15,10; 15,05; 14,97; 2) 14,00; 13,50; 13,00.

Дійсне значення маси Цинку у пробі дорівнює 15,00 мг. Встановити, чи є систематична похибка в одержаних результатах?

155. При визначенні масової частки (%) Хрому у пробах стандартного зразку сталі двоє студентів одержали такі дані:

1) 13,50; 14,00; 14,50; 2) 17,00; 16,00; 18,20.

Дійсне значення маси Хрому у пробі дорівнює 15,10%. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні масової частки (%) Хрому?

156. При визначенні константи йонізації фенолового червоного одержані такі результати: $3,60 \cdot 10^{-8}$; $3,02 \cdot 10^{-8}$; $2,24 \cdot 10^{-8}$. Дійсне значення константи йонізації фенолового червоного дорівнює $2,50 \cdot 10^{-8}$. Чи допущена систематична похибка у визначенні константи йонізації?

157. При визначенні константи йонізації амоній гідроксиду одержані такі результати: $1,74 \cdot 10^{-5}$; $1,76 \cdot 10^{-5}$; $1,82 \cdot 10^{-5}$. Дійсне значення константи йонізації амоній гідроксиду дорівнює $1,75 \cdot 10^{-5}$. Чи допущена систематична похибка у визначенні константи йонізації ($P = 0,95$) ?

158. У стандартному зразку вапняку масова частка Кальцію становить 30,10%. При аналізі цього зразку були одержані такі значення масової частки (%): 29,30; 29,41; 29,90; 30,00. Чи допущена систематична похибка у визначенні масової частки Кальцію у зразку ($P = 0,95$) ?

159. Студент, визначаючи молярну концентрацію (моль/дм³) речовини HCl у розчині хлоридної кислоти, одержав такі результати: 0,1113; 0,1112; 0,1109; 0,1111; 0,1110. Чи допущена систематична похибка, якщо істинна молярна концентрація гідроген хлориду дорівнює 0,1110 моль/дм³ ($P = 0,95$) ?

160. При визначенні масової частки (%) міді у стандартному зразку латуні електрогравіметричним методом одержані такі дані: 58,02; 58,22; 57,94; 58,30; 58,10. Дійсне значення масової частки міді у зразку дорівнює 58,10%. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні масової частки міді ($P = 0,95$) ?

161. При визначенні масової частки (%) Берилію у стандартному зразку бронзи фотометричним методом одержані такі дані: 2,16; 2,12; 2,18; 2,19; 2,25. Дійсне значення масової частки Берилію у зразку дорівнює 2,11%. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні масової частки Берилію ($P = 0,95$) ?

162. Масова частка (%) активного хлору у хлорному вапні за результатами аналізів складає: 37,11; 37,18; 37,23; 37,15. Дійсне значення масової частки активного хлору дорівнює 37,20. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні масової частки (%) активного хлору.

163. Масова частка (%) Нітрогену в амоніачній селітрі за результатами аналізів складає: 34,52; 34,72; 34,68; 34,64. Дійсне значення масової частки Нітрогену дорівнює 34,80. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні масової частки (%) Нітрогену.

164. У стандартному зразку масова частка (%) Аргентуму дорівнює 1,47. При аналізі цього зразка були одержані такі значення масової частки (%): 1,31; 1,45; 1,42; 1,32; 1,30. Чи допущена систематична похибка у визначенні масової частки Аргентуму у зразку ($P = 0,95$) ?

165. Чи є систематична похибка у визначенні масової частки (%) Сульфуру у гасі за новою методикою, якщо при аналізі зразка з відомим значенням масової частки (%) Сульфуру рівним 0,123, були одержані такі дані: 0,112; 0,118; 0,115; 0,119 ?

166. При визначенні молярної маси (г/моль) тіоколу одержані такі дані: 2254; 2247; 2242; 2263; 2257. Дійсне значення молярної маси тіоколу становить 2262 г/моль. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні ?

167. При аналізі органічної сполуки були одержані такі значення показника заломлення: 1,1252; 1,1248; 1,1253; 1,1240;

1,1260. Дійсне значення показника заломлення 1,1240. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні ?

168. При визначенні масової частки (%) калій оксиду у стандартному зразку були одержані такі дані:

перший хімік: 15,00; 15,23; 15,18; 14,91;

другий хімік: 14,91; 15,01; 14,73; 17,78.

Дійсне значення масової частки (%) калій оксиду у стандартному зразку становить 15,09. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні ?

169. При визначенні масової частки (%) ферум(III) оксиду у стандартному зразку були одержані такі дані: 38,76; 38,85; 38,64; 38,72. Дійсне значення масової частки (%) ферум(III) оксиду у стандартному зразку становить 38,84. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні ?

170. При визначенні масової частки (%) Мангану у стандартному зразку були одержані такі дані: 30,41; 30,68; 30,35; 30,15. Дійсне значення масової частки (%) Мангану у стандартному зразку становить 30,60. Встановити, чи є систематична похибка у визначенні ?

171. При визначенні масової частки (%) Цинку у зразку бронзи за однаковою методикою у двох лабораторіях були одержані такі дані:

лабораторія 1 ($n_1=5$): 21,6; 21,1; 21,4; 21,7; 21,9;

лабораторія 2 ($n_2=8$): 22,0; 20,6; 21,3; 20,4; 21,1; 21,5;
21,4; 20,9.

Чи можна вважати, що дисперсії результатів визначення масової частки (%) Цинку відрізняються незначимо ?

172. Для вивчення відтворюваності вимірювань за допомогою рН-метра проведені вимірювання рН в шести порціях буферного розчину 1 у кислій області та у шести порціях буферного розчину 2 у лужній області. Одержані такі результати:

рН розчину 1 ($n_1=6$): 3,82; 3,86; 3,83; 3,80; 3,81; 3,86;

рН розчину 2 ($n_2=6$): 9,18; 9,13; 9,15; 9,18; 9,16; 9,14.

Чи можна вважати, що дисперсії результатів вимірювань в області рН 3-9 відрізняються незначимо, тобто відтворюваність в області рН 3-9 є стійкою характеристикою ?

173. Для вивчення відтворюваності результатів визначень методом комплексонометрії з новими металохромними індикаторами на титрування десяти однакових за об'ємом проб розчину Cu^{2+} -іонів витрачено розчин ЕДТА об'ємом (см^3):

індикатор 1: 22,50; 22,70; 22,80; 22,60; 22,80; 22,60;
22,80; 22,50; 22,30; 22,40;

індикатор 2: 20,60; 22,00; 22,35; 21,75; 21,95; 22,20;
24,25; 21,80; 22,35; 21,65.

Чи можна вважати, що дисперсії результатів титрування з індикаторами 1 і 2 відрізняються незначимо ?

174. При визначенні масової частки (%) Берилію у зразку сплаву однаковим методом двома хіміками-аналітиками були одержані такі середні результати:

	1	2
n (кількість паралельних визначень)	5	4
\bar{w} (%) (Be) (середнє значення):	7,32	7,44
s (%) (вибіркове стандартне відхилення)	0,130	0,105

Чи можна вважати, що середні значення масової частки (%) Берилію у зразку, одержані двома хіміками-аналітиками, відрізняються незначимо ?

175. При визначенні маси тигля на одних аналітичних терезах двома групами студентів були одержані такі середні результати:

	1	2
n (кількість паралельних визначень)	11	8
\bar{m} (г) (тигль) (середнє значення):	18,2463	18,2466
s (г) (вибіркове стандартне відхилення)	0,0003	0,0003

Чи можна вважати, що середні значення маси тигля, одержані двома групами студентів, відрізняються незначимо ($t_{P=0,95; f=17} = 2,11$) ?

176. Склад фарби, сліди якої виявлені на одязі потерпілого в автомобільній катастрофі, порівняли зі складом фарби на автомобілі, водія якого підозрюють як винуватця нещасного випадку. Чи можна вважати, що середні значення спектроскопічного визначення масової частки (%) титану у фарбі відрізняються незначимо? Стандартне відхилення σ становить 0,35%.

	$w(\%)(\text{Ti})$
Фарба з одязі ($n_1=2$):	4,0; 4,6.
Фарба з автомобіля ($n_2=5$):	4,5; 5,3; 5,5; 5,0; 4,9.

177. Вино з двох бочок проаналізували на вміст алкоголю, щоб з'ясувати, чи з одного джерела воно. Одержані такі результати середнього значення масової частки (%) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

	вино з бочки 1 ($n_1=6$)	вино з бочки 2 ($n_2=4$)
$\bar{w}(\%)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:	12,61	12,53

Стандартне відхилення σ становить 0,070% за результатами десяти аналізів. Чи вказують ці дані, що вина з бочок різні?

178. При визначенні масової частки (%) Феруму двома методами одержані такі дані:

	$\bar{w}(\%)(\text{Fe})$	$s(\%)$
Гравіметричний метод ($n_1=6$):	46,20	0,08
Титриметричний метод ($n_2=4$):	46,02	0,08

Чи можна вважати, що середні результати масової частки (%) Феруму, одержані двома методами, відрізняються незначимо?

179. При титруванні рівних об'ємів розчину Cu^{2+} -іонів з різними металохромними індикаторами розчином ЕДТА одержані такі результати:

	$\bar{V}(\text{ЕДТА})(\text{см}^3)$	$s(\text{см}^3)$
індикатор 1 ($n_1=10$):	22,35	0,07
індикатор 2 ($n_2=10$):	22,15	0,07

З'ясуйте, чи значимою є відмінність результатів титрування, одержаних з різними індикаторами ($t_{P=0,95; f=18}=2,10$)?

180. При визначенні масової частки (%) Феруму у залізородному концентраті двома різними методами були одержані такі дані:

	$w(\%)(\text{Fe})$
метод 1 ($n_1=5$):	26,50; 27,18; 28,05; 27,14; 26,93
метод 2 ($n_2=5$):	25,34; 29,40; 29,05; 27,24; 26,15

Чи значимою є відмінність результатів, одержаних цими методами ($P = 0,95$)?

181. При визначенні масової частки (%) Берилію у одному і тому ж еталонному зразку за допомогою двох різних спектрографів були одержані такі дані:

	$w(\%)(\text{Be})$
прилад 1 ($n_1=5$):	0,56; 0,58; 0,55; 0,54; 0,53
прилад 2 ($n_2=5$):	0,54; 0,54; 0,56; 0,56; 0,55

Чи значимою є відмінність результатів, одержаних за допомогою цих приладів ($P = 0,95$)?

182. При визначенні масової частки (%) Титану в ільменітовому концентраті двома різними методами були одержані такі дані:

	$w(\%)(\text{Ti})$
метод 1 ($n_1=5$):	16,34; 17,25; 18,03; 17,14; 16,93
метод 2 ($n_2=5$):	17,34; 17,40; 17,05; 17,24; 16,95

Чи значимою є відмінність результатів, одержаних цими методами ($P = 0,95$)?

183. При визначенні масової частки (%) олова у одному і тому ж еталонному зразку сплаву за допомогою двох різних спектрографів були одержані такі дані:

	$w(\%)(\text{Sn})$
прилад 1 ($n_1=5$):	5,36; 5,38; 5,45; 5,34; 5,37
прилад 2 ($n_2=5$):	5,45; 5,40; 5,43; 5,47; 5,55

Чи значимою є відмінність результатів, одержаних за допомогою цих приладів ($P = 0,95$)?

184. При визначенні масової частки (%) Мангану у сталі двома методами одержані такі дані:

$w(\%)(\text{Mn})$

фотометричний метод: 0,80; 0,81; 0,78; 0,83;
емісійно-спектральний метод: 0,76; 0,70; 0,74.

Чи можна вважати, що дисперсії результатів, одержаних двома методами, відрізняються незначимо ($P = 0,95$) ?

185. При визначенні масової частки (%) води у двох зразках мідного купоросу методом відгонки були одержані такі дані:

$w(\%)(\text{Cu})$

зразок 1: 36,40; 36,54; 36,71;
зразок 2: 35,90; 35,95; 36,08.

Чи можна вважати, що зразки мідного купоросу відрізняються незначимо ($P = 0,95$) ?

186. При стандартизації розчину хлоридної кислоти два студента одержали такі результати молярної концентрації речовини HCl (моль/дм³):

студент 1: 0,1113; 0,1112; 0,1109; 0,1111;
студент 2: 0,1106; 0,1103; 0,1107; 0,1105.

Чи значимою є відмінність результатів, одержаних двома студентами ($P = 0,95$) ?

187. При визначенні вмісту (мкг/см³) Кальцію у сировотці крові двома методами одержані такі результати:

комплексонометричний метод: 104; 103; 108; 107;
атомно-абсорбційний метод: 111; 109; 111.

Чи значимою є відмінність результатів, одержаних цими методами ($P = 0,95$) ?

188. При визначенні масової частки (%) цирконію в магній-цирконієвому сплаві двома методами одержані такі дані:

$w(\%)(\text{Zr})$

спектрофотометричний метод: 15,0; 12,0; 13,0; 16,0; 17,0;
полярографічний метод: 17,0; 16,5; 19,0; 15,5; 18,0; 15,6.

Чи значимою є відмінність результатів, одержаних цими методами ($P = 0,95$) ?

189. При визначенні масової частки (%) Магнію у доломіті двома методами одержані такі дані:

гравіметричний метод ($n_1=5$): 10,21;
комплексонометричний метод ($n_2=3$): 10,40.

Дисперсія s^2 становить $3,6 \cdot 10^{-3}$. Чи значимою є відмінність середніх результатів, одержаних цими методами ($P = 0,95$) ?

190. Знайти результат обчислювань і граничне стандартне відхилення результату. Заокруглити результат до відповідного числа значущих цифр. (У дужках указані абсолютні стандартні відхилення окремих результатів вимірювань).

1. $y = 0,50(\pm 0,02) + 4,10(\pm 0,03) - 1,97(\pm 0,05)$;

2. $y = \frac{[4,10(\pm 0,02)][0,0050(\pm 0,0001)]}{1,97 \pm 0,04}$;

3. $y = \frac{[14,3(\pm 0,2) - 11,6(\pm 0,2)] \cdot 50,0(\pm 0,1)}{42,3(\pm 0,4)}$;

4. $y = \lg [2,00(\pm 0,02) \cdot 10^{-3}]$;

5. $x = \text{antlg} [1,200(\pm 0,003)]$;

6. $x = \text{antlg} [45,4(\pm 0,3)]$;

7. $y = 6,75(\pm 0,03) + 0,843(\pm 0,001) - 7,021(\pm 0,001)$;

8. $y = 19,97(\pm 0,04) + 0,0030(\pm 0,0001) + 1,29(\pm 0,08)$;

9. $y = 67,1(\pm 0,3) \cdot 1,03(\pm 0,02) \cdot 10^{-17}$;

10. $243(\pm 1) \cdot \frac{760(\pm 2)}{1,006(\pm 0,006)}$;

11. $\frac{143(\pm 6) - 64(\pm 3)}{1249(\pm 1) + 77(\pm 8)}$;

12. $y = \frac{1,97(\pm 0,01)}{243(\pm 3)}$;

13. $y = [9,6(\pm 0,2)]^3$;
14. $y = [1,03(\pm 0,04) \cdot 10^{-16}]^{1/3}$;
15. $y = \lg [1,73(\pm 0,030)]$;
16. $y = \lg [0,0432(\pm 0,004)]$;
17. $y = \lg [6,02(\pm 0,02) \cdot 10^{23}]$;
18. $x = \text{antlg} [-3,47(\pm 0,05)]$;
19. $x = \text{antlg} [5,7(\pm 0,5)]$;
20. $x = \text{antlg} [0,99(\pm 0,05)]$;
21. $y = \lg [6,54(\pm 0,06)]$;
22. $y = \lg [0,0022(\pm 0,0001)]$;
23. $y = \lg [96494(\pm 2)]$;
24. $x = \text{antlg} [-6,02(\pm 0,02)]$;
25. $x = \text{antlg} [9,83(\pm 0,07)]$;
26. $x = \text{antlg} [0,863(\pm 0,08)]$;
27. $y = -1,02(\pm 0,02) \cdot 10^{-7} - 3,54(\pm 0,2) \cdot 10^{-8}$;
28. $y = 100,20(\pm 0,08) - 99,62(\pm 0,06) + 0,200(\pm 0,004)$;
29. $y = 0,0010(\pm 0,0005) \cdot 18,10(\pm 0,02) \cdot 200(\pm 1)$;
30. $y = [33,33(\pm 0,03)]^3$;
31. $y = \frac{1,73(\pm 0,03) \cdot 10^{-14}}{1,63(\pm 0,04) \cdot 10^{-16}}$;
32. $y = \frac{100(\pm 1)}{2(\pm 1)}$;
33. $y = \frac{1,43(\pm 0,02) \cdot 10^{-2} - 4,76(\pm 0,06) \cdot 10^{-3}}{24,3(\pm 0,7) + 8,06(\pm 0,08)}$;
34. $y = [17,2(\pm 0,6)]^{1/4}$.

191. Для побудови градуювального графіка при визначенні вмісту мангану у сплаві використовували розчин його солі з молярною концентрацією речовини Mn^{2+} -іону $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, аліквотні частини якого розбавляли буферним розчином до 25,00 см³ і полярографували. Були одержані такі дані:

$V^a(\text{Mn}^{2+})$, см³: 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00;
 h , мм: 9,0; 16,0; 26,5 35,0 41,0; 54,0.

Наважку сплаву масою 0,5000 г, що містить манган, розчинили у нітратній кислоті об'ємом 100,00 см³. Аліквоту цього розчину об'ємом 5,00 см³ розбавили тим же буферним розчином до об'єму 25,00 см³. При полярографуванні одержали хвилю висотою 32,7 мм. Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуювального графіка, де $x - m(\text{Mn}^{2+})$ (мг), y – висота хвилі (h) (мм) та обчислити масову частку (%) мангану у сплаві.

192. Для побудови градуювального графіка при визначенні вмісту Паладію у розчині використовували стандартний розчин його солі з молярною концентрацією речовини Pd $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, аліквотні частини якого (V^a) розбавляли буферним розчином до 50,00 см³ і полярографували. Були одержані такі дані:

$V^a(\text{Pd}^{2+})$, см³: 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 12,00; 16,00; 20,00; 24,00;
 h , мм: 7,0; 13,0; 19,0; 25,0; 37,0; 42,0; 56,0; 63,0.

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуювального графіка (де $x - n(\text{Pd}^{2+})$, ммоль; y – висота хвилі (h), мм) і визначити молярну концентрацію речовини Паладію у досліджуваному розчині, якщо аліквоту досліджуваного розчину об'ємом 10,00 см³ розбавили тим же буферним розчином до об'єму 50,00 см³ і при полярографуванні його одержали хвилю висотою 31,0 мм.

193. Для побудови градуювального графіка при визначенні вмісту цинку у сплаві використовували розчин його солі з молярною концентрацією речовини Zn^{2+} -іонів $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, аліквотні частини якого розбавляли

амоніачним буферним розчином до об'єму 25,00 см³ і полярографували. Були одержані такі дані:

$V^a(\text{Zn}^{2+})$, см³: 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00;
 h , мм: 9,0; 16,0; 26,5 35,0 41,0; 54,0.

Наважку сплаву масою 1,0000 г, що містить цинк, розчинили у суміші кислот об'ємом 250,00 см³. Аліквоту цього розчину об'ємом 5,00 см³ розбавили тим же буферним розчином до об'єму 25,00 см³. При полярографуванні одержали хвилю висотою 32,7 мм. Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де $x - m(\text{Zn}^{2+})$, мг у аліквотному об'ємі (V^a); y – висота хвилі (h), мм) та обчислити масову частку (%) цинку у сплаві.

194. Знайдіть методом найменших квадратів лінійну залежність, що відповідає таким результатам спектрофотометричного аналізу:

$m(\text{Cu}^{2+})$, мкг	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
A	0,077	0,126	0,176	0,230	0,280

195. Наважку сплаву, що містить кобальт, масою 0,1000 г розчинили у суміші кислот і розбавили водою до 100,00 см³. Для полярографічного визначення відібрали досліджуваний розчин об'ємом 10,00 см³, розбавили його фоном до 20,00 см³. Висота полярографічної хвилі (h) становить 35,0 мм.

Для побудови градуовального графіка приготували розчин солі Кобальту з молярною концентрацією речовини $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Аліквотні частини цього розчину (V^a) розбавляли тим же фоном до 20,00 см³ і полярографічно визначали висоту хвилі. Були одержані такі дані:

V^a , см ³ :	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
h , мм:	10,0	22,0	29,0	43,0	49,0

Знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка методом найменших квадратів, де $x - m(\text{Co}^{2+})$ (мг) в аліквотному об'ємі V^a , y – висота хвилі (h) (мм) і визначити масову частку (%) кобальту у сплаві.

196. Для побудови градуовального графіка при визначенні Ніколу методом пікової осаджувальної

хроматографії на папері, просоченому розчином осаджувача (диметилгліоксиму), приготували три стандартних розчини. Для цього з наважки масою m (г) кристалічного нікол дихлорид-води (1/6) приготували водний розчин у мірній колбі об'ємом 50,00 см³. Аліквоти цього розчину об'ємом (см³) 5,00; 10,00 і 20,00 помістили у мірні колби об'ємом (см³) 50,00 і довели розчини водою до мітки. Досліджуваний розчин об'ємом (см³) 10,00 також розбавили водою у мірній колбі об'ємом (см³) 50,00. Для трьох стандартних розчинів і для досліджуваного розчину на папері одержали осаджувальні хроматограми [11, с. 315].

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де $x - m(\text{Ni}^{2+})$, мг у 50 см³ хроматографуемого розчину; y – висота хроматографічного піку (h), мм) та обчислити вміст Ніколу (мг) в 1 дм³ досліджуваного розчину.

№ варіанту	$m(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	Висота піків, мм			
		h_1	h_2	h_3	h_x
1.	0,2000	20,5	36,0	66,4	33,0
2.	0,2040	21,0	38,5	72,3	43,3
3.	0,2820	29,0	42,0	68,0	47
4.	0,2946	30,0	45,0	78,0	54,0
5.	0,2480	25,5	37,5	61,3	49,0
6.	0,2284	23,5	31,5	47,2	37,5
7.	0,1950	20,0	35,0	65,0	53,0
8.	0,3720	38,0	50,5	76,0	59,0
9.	0,2200	22,5	39,0	71,5	65,0
10.	0,2780	28,5	42,5	70,0	47,5

197. Для визначення масової частки (%) заліза у сплаві наважку сплаву масою 0,2500 г розчинили у кислоті і розбавили водою до 100,00 см³. Для полярографічного визначення відібрали досліджуваний розчин об'ємом 5,00 см³ і розбавили його фоном до об'єму 25,00 см³. Висота полярографічної хвилі (h) становить 18,0 мм.

Для побудови градуовального графіка використовували розчин солі Fe(II) з молярною концентрацією речовини Fe²⁺

$1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аліквотні частини цього розчину (V^a) розбавляли тим же фоном до об'єму 25,00 см³ і полярографічно визначали висоту хвилі. Були одержані такі дані:

$V^a(\text{Fe}^{2+})$, см³: 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00;
 h , мм: 9,0; 16,0; 26,5 35,0 41,0; 54,0

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуувального графіка (де x – $m(\text{Fe}^{2+})$, мг у аліквотному об'ємі (V^a); y – висота хвилі (h), мм) та обчислити масову частку (%) заліза у сплаві.

198. Для визначення масової частки (%) титану у сплаві наважку сплаву масою 0,2000 г розчинили у кислоті і розбавили водою до 50,00 см³. Для полярографічного визначення відібрали досліджуваний розчин об'ємом 5,00 см³ і розбавили його буферним розчином до об'єму 25,00 см³. Висота полярографічної хвилі (h) становить 10,8 мм.

Для побудови градуувального графіка використовували розчин солі Титану з молярною концентрацією речовини Титану $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аліквотні частини цього розчину (V^a) розбавляли тим же фоном до об'єму 25,00 см³ і полярографічно визначали висоту хвилі. Були одержані такі дані:

V^a , см³: 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00;
 h , мм: 9,0; 16,0; 26,5 35,0 41,0; 54,0

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуувального графіка (де x – маса Титану, мг у аліквотному об'ємі (V^a); y – висота хвилі (h), мм) та обчислити масову частку (%) Титану у сплаві.

199. Для визначення масової частки (%) нікелю у сплаві наважку сплаву масою 0,2500 г розчинили у суміші кислот і розбавили водою до 50,00 см³. Для полярографічного визначення відібрали аліквоту досліджуваного розчину об'ємом 5,00 см³ і розбавили його амоніачним буферним розчином до об'єму 25,00 см³. Висота полярографічної хвилі (h) становить 22,7 мм.

Для побудови градуувального графіка використовували розчин солі Ніколу з молярною концентрацією речовини Ніколу $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Аліквотні частини цього розчину (V^a) розбавляли тим же буферним розчином до об'єму 25,00 см³ і полярографічно визначали висоту хвилі. Були одержані такі дані:

$V^a(\text{Ni}^{2+})$, см³: 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00;
 h , мм: 9,0; 16,0; 26,5 35,0 41,0; 54,0

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуувального графіка (де x – $m(\text{Ni}^{2+})$, мг у аліквотному об'ємі (V^a); y – висота хвилі (h), мм) та обчислити масову частку (%) нікелю у сплаві.

200. Для визначення масової частки (%) молібдену у сталі наважку сталі масою 1,2000 г розчинили у кислоті і розбавили водою до об'єму 50,00 см³. Для фотометричного визначення відібрали аліквоту досліджуваного розчину об'ємом 5,00 см³ і після відповідної обробки одержали забарвлений розчин об'ємом 100,0 см³. Оптична густина цього розчину становить 0,12.

Для побудови градуувального графіка використовували розчин молібденової кислоти, що містить 0,1124 г $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у розчині об'ємом 100,0 см³. Аліквотні частини цього розчину (V^a) після обробки фенілгідразином розбавляли до об'єму 100,0 см³ і вимірювали оптичну густину (A) одержаних забарвлених стандартних розчинів. Були одержані такі дані:

V^a , см³: 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00;
 A : 0,05; 0,11; 0,16 0,21 0,250.

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуувального графіка (де x – $m(\text{Mo})$, мг у аліквотному об'ємі (V^a); y – оптична густина (A)) та обчислити масову частку (%) молібдену у сталі.

201. Для визначення масової частки (%) молібден(VI) оксиду у мінералі наважку його масою 0,2400 г розчинили у кислоті і розбавили водою до об'єму 100,00 см³. Для фотометричного визначення відібрали аліквоту

досліджуваного розчину об'ємом $10,00 \text{ см}^3$, обробили реактивом дитіолом, розбавили водою і одержали забарвлений розчин об'ємом $50,00 \text{ см}^3$. Оптична густина цього розчину становить $0,510$.

Для побудови градуовального графіка використовували стандартний розчин діамоній молібдату, що містить $0,1000 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ у розчині об'ємом $500,0 \text{ см}^3$. Аліквотні частини цього розчину (V^a) після обробки відповідним реактивом розбавляли до об'єму $50,00 \text{ см}^3$ і вимірювали оптичну густина (A) одержаних забарвлених стандартних розчинів. Були одержані такі дані:

$V^a, \text{ см}^3$:	0,50;	1,00;	1,50;	2,00;
A :	0,231;	0,465;	0,690	0,940.

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де $x - m(\text{MoO}_3)$, мг у аліквотному об'ємі (V^a); $y -$ оптична густина (A)) та обчислити масову частку (%) молібден(VI) оксиду у мінералі.

202. Для визначення масової частки (%) мангану в алюмінії методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії наважку зразку масою $0,2000 \text{ г}$ розчинили у суміші кислот і розбавили водою до об'єму $100,00 \text{ см}^3$. Атомне поглинання (A) цього розчину при $\lambda = 279,5 \text{ нм}$ складає 23 поділки шкали.

Градуовальний графік був побудований за такими даними:

$m(\text{Mn})$, мкг у 1 см^3	0,50	1,00	1,50	2,00;
A , поділки шкали	12	25	37	49.

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де $x - m(\text{Mn})$, мкг у стандартному розчині; $y -$ атомне поглинання (A), поділки шкали) та обчислити масову частку (%) мангану в алюмінії.

203. Для визначення масової частки (%) цинку в алюмінії методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії наважку зразку масою $0,5000 \text{ г}$ розчинили у суміші кислот і розбавили

водою до об'єму $50,00 \text{ см}^3$. Атомне поглинання (A) цього розчину при $\lambda = 213,9 \text{ нм}$ складає 15 поділок шкали.

Градуовальний графік був побудований за такими даними:

$m(\text{Zn})$, мкг у 1 см^3	0,30	0,50	0,80	1,00;
A , поділки шкали	7,5	11,5	16,3	21,5.

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де $x - m(\text{Zn})$, мкг у стандартному розчині; $y -$ атомне поглинання (A), поділки шкали) та обчислити масову частку (%) цинку в алюмінії.

204. Для визначення масової частки (%) магнію у сплаві методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії наважку зразку масою $0,1000 \text{ г}$ розчинили у суміші кислот і розбавили водою до об'єму $200,0 \text{ см}^3$. Перед аналізом розчин розбавили водою у 20 разів. Атомне поглинання (A) цього розчину при $\lambda = 285,2 \text{ нм}$ складає 30 поділок шкали.

Градуовальний графік був побудований за такими даними:

$m(\text{Mg})$, мкг у 1 см^3	0,5	1,0	1,5
A , поділки шкали	19,5	36,0	55,0

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де $x - m(\text{Mg})$, мкг у стандартному розчині; $y -$ атомне поглинання (A), поділки шкали) та обчислити масову частку (%) магнію у сплаві.

205. Для визначення масової частки (%) мангану у сплаві методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії наважку зразка масою $0,2500 \text{ г}$ розчинили у суміші нітратної та сульфатної кислот і розбавили водою до об'єму $500,0 \text{ см}^3$. Атомне поглинання (A) цього розчину при $\lambda = 279,5 \text{ нм}$ складає 25 поділок шкали.

Градуовальний графік був побудований за такими даними:

$m(\text{Mn})$, мкг у 1 см^3	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0;
A , поділки шкали	10	20	30	40	50.

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b

рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де $x - m(\text{Mn})$, мкг у стандартному розчині; $y -$ атомне поглинання (A), поділки шкали) та обчислити масову частку (%) мангану у сплаві.

206. Для визначення масової частки (%) свинцю у сплаві методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії наважку зразка масою 0,5000 г розчинили у суміші хлоридної та нітратної кислот і розбавили водою до об'єму 250,0 см³. Перед аналізом розчин розбавили водою у 20 разів. Атомне поглинання (A) цього розчину при $\lambda = 283,3$ нм складає 0,500.

Градуовальний графік був побудований за такими даними:

$m(\text{Pb})$, мкг у 1 см ³	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0;
A	0,160	0,320	0,480	0,640	0,800.

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де $x - m(\text{Pb})$, мкг у стандартному розчині; $y -$ атомне поглинання (A)), та обчислити масову частку (%) свинцю у сплаві.

207. Для визначення вмісту Паладію в електроліті (г/дм³) методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії електроліт розбавили водою у 100 разів. Атомне поглинання (A) цього розчину при $\lambda = 244,79$ нм складає 0,440.

Градуовальний графік був побудований за такими даними:

$m(\text{Pd})$, мкг у 1 см ³	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0;
A	0,165	0,340	0,500	0,680	0,920.

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де $x - m(\text{Pd})$, мкг у стандартному розчині; $y -$ атомне поглинання (A)) та обчислити вміст Паладію в електроліті (г/дм³).

208. Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка за такими даними значень оптичної густини і відповідних ним концентрацій стандартних розчинів:

$c(X)$, мкг/дм ³	0,1	0,2	0,4	0,8	1,0	1,2;
A	0,050	0,106	0,198	0,402	0,512	0,620

209. Знайдіть методом найменших квадратів лінійну залежність, що відповідає таким результатам спектрофотометричного аналізу:

$m(\text{Zn}^{2+})$, мкг	0,2	2,0	4,0	7,0	10,0	15,0;
A	0,120	0,260	0,440	0,760	1,080	1,560

210. Для нефелометричного визначення вмісту (мг/дм³) сульфат-іонів у розчині досліджуваний розчин об'ємом 50,00 см³ розбавили водою у мірній колбі об'ємом 100,0 см³. 20,00 см³ цього розчину перенесли у мірну колбу об'ємом 100,0 см³, приготували в ній суспензію барій сульфату і довели водою до мітки. Позірна оптична густина цього розчину дорівнює 0,72.

Для побудови градуовального графіка 25,00 см³ розчину сульфатної кислоти, що містив 0,215 мг/см³ сульфат-іонів помістили у мірну колбу об'ємом 100,0 см³ і довели водою до мітки. У мірних колбах об'ємами 100,0 см³, що містять 20,0; 15,0; 10,0; 6,00 і 2,00 см³ цього розчину, приготували суспензії барій сульфату і виміряли їх позірну оптичну густина:

$V^a(\text{H}_2\text{SO}_4)$, см ³	20,0	15,0	10,0	6,00	2,00;
$A(\text{поз.})$	0,51	0,62	0,80	0,98	1,22.

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де $x - m(\text{SO}_4^{2-})$, мг у аліквоті (V^a) стандартного розчину; $y -$ позірна оптична густина) та обчислити вміст (мг/дм³) сульфат-іонів у досліджуваному розчині.

211. Для нефелометричного визначення масової частки (%) Сульфур у наважку кам'яного вугілля масою 0,1348 г перевели у розчин, який розбавили водою до об'єму 1000,0 см³. 20,00 см³ цього розчину після відповідної обробки помістили у мірну колбу об'ємом 250,0 см³, приготували в ній суспензію барій сульфату і довели водою до мітки. Позірна оптична густина цього розчину дорівнює 0,46. Для побудови градуовального графіка 2,50 см³ розчину сульфатної кислоти з молярною концентрацією речовини еквівалента 0,01000 моль/дм³ помістили у мірну колбу об'ємом 1000,0 см³ і довели водою до мітки. У мірних колбах об'ємами 100,0 см³,

що містять 20,0; 15,0; 12,0; 8,00; 4,00 і 2,00 см³ цього розчину, приготували суспензії барій сульфату і виміряли їх позірну оптичну густину:

$V^a(\text{H}_2\text{SO}_4)$, см ³	20,0	15,0	12,0	8,00	4,00	2,00;
$A(\text{ноз.})$	0,21	0,33	0,42	0,60	0,80	0,92.

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де x – $m(\text{SO}_4^{2-})$, мг у аліквоті (V^a) стандартного розчину; y – позірна оптична густина) та обчислити масову частку (%) сірки у кам'яному вугіллі.

212. Для нефелометричного визначення вмісту (мг/дм³) хлорид-іонів у розчині досліджуваний розчин об'ємом 25,00 см³ розбавили водою у мірній колбі об'ємом 100,0 см³. 5,00 см³ цього розчину перенесли у мірну колбу об'ємом 50,0 см³, приготували в ній суспензію аргентум хлориду і довели водою до мітки. Позірна оптична густина цього розчину дорівнює 0,29.

Для побудови градуовального графіка 20,00 см³ розчину калій хлориду, що містив 0,5 мг/см³ хлорид-іонів, помістили у мірну колбу об'ємом 100,0 см³ і довели водою до мітки. У мірних колбах об'ємами 50,0 см³, що містять 8,00; 6,00; 4,00; і 2,00 см³ цього розчину, приготували суспензії аргентум хлориду і виміряли їх позірну оптичну густину:

$V^a(\text{KCl})$, см ³	8,00	6,00	4,00	2,00;
$A(\text{ноз.})$	0,12	0,22	0,39	0,66 .

Методом найменших квадратів знайти параметри a і b рівняння прямої $Y = a + bx$ градуовального графіка (де x – $m(\text{Cl}^-)$, мг у аліквоті (V^a) стандартного розчину; y – позірна оптична густина) та обчислити вміст (мг/дм³) хлорид-іонів у досліджуваному розчині.

213. Залежність тиску пари від температури в однокомпонентних системах виражається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса:

$$\lg P = \text{const} - \frac{DH_{\text{фаз. пер.}}}{2,30259} \cdot \frac{1}{T}.$$

Методом найменших квадратів знайти середню теплоту випаровування метану в інтервалі температур від 88,2 до 112,2 К, використовуючи такі дані:

T , К	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
P , Н/м ²	$8,00 \cdot 10^3$	$13,31 \cdot 10^3$	$26,62 \cdot 10^3$	$53,24 \cdot 10^3$	$101,3 \cdot 10^3$

214. При адсорбції аргону на коксовому вугіллі при температурі 194,7 К одержані такі дані:

P , Н/м ²	$31,9 \cdot 10^3$	$130,5 \cdot 10^3$	$290,0 \cdot 10^3$	$350,0 \cdot 10^3$
Γ , мг/г	5,0	15,4	24,0	26,0

Використовуючи метод найменших квадратів, розрахувати константи k і Γ_∞ у рівнянні Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{kP}{1 + kP},$$

де Γ – кількість газу, адсорбованого 1 г адсорбента (або 1 см² його поверхні);

P – тиск газу в стані рівноваги, Н/м²;

k і Γ_∞ – константи, які залежать від природи адсорбенту і речовини, що адсорбується

215. При дослідженні адсорбції бензойної кислоти вугіллям із розчину її у бензені одержали такі дані:

c , ммоль/см ³	0,006	0,025	0,053	0,118
$\frac{x}{m}$, ммоль/г	0,44	0,78	1,04	1,44

Методом найменших квадратів обчислити константи a і $1/n$ рівняння Фрейндліха

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{1/n},$$

де x – кількість речовини, що адсорбується, ммоль або моль;

m – маса адсорбента, г;

c – рівноважна концентрація речовини у розчині, ммоль/дм³, або моль/дм³, або ммоль/см³;

a і $1/n$ – сталі величини, що визначаються дослідним шляхом.

216. При дослідженні адсорбції ацетатної кислоти вугіллям одержали такі дані:

c , ммоль/см ³	0,018	0,031	0,062	0,126
$\frac{x}{m}$, ммоль/г	0,461	0,624	0,801	1,11

Методом найменших квадратів обчислити константи a і $1/n$ рівняння Фрейндліха

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{1/n},$$

де x – кількість речовини, що адсорбується, ммоль або моль;

m – маса адсорбента, г;

c – рівноважна концентрація речовини у розчині, ммоль/дм³, або моль/дм³, або ммоль/см³;

a і $1/n$ – сталі величини, що визначаються дослідним шляхом.

217. При дослідженні адсорбції ацетону (диметилкетону) деревним активованим вугіллям одержали такі дані:

c , ммоль/дм ³	2,34	14,65	88,62	177,69	268,97
$\frac{x}{m}$, ммоль/г	0,208	0,618	1,50	2,08	2,88

Методом найменших квадратів обчислити константи a і $1/n$ рівняння Фрейндліха

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{1/n},$$

де x – кількість речовини, що адсорбується, ммоль або моль;

m – маса адсорбента, г;

c – рівноважна концентрація речовини у розчині, ммоль/дм³ або моль/дм³;

a і $1/n$ – сталі величини, що визначаються дослідним шляхом.

Обчислити кількість ацетону, що адсорбує вугілля масою 1 г за рівноважною концентрацією ацетону 125 ммоль/дм³.

218. При вивченні швидкості хімічної реакції одержали такі дані (τ – час від початку досліду, хв; $m(X)$ – маса речовини X у реакційній суміші до моменту τ):

τ , хв	0	7	12	17	22	27	32	37
$m(X)$, г	100,0	83,7	72,9	63,2	54,7	47,5	41,4	36,3

Використовуючи метод найменших квадратів, скласти емпіричну формулу залежності маси речовини, що залишилася у системі, від часу τ , яка має вигляд:

$$m(X) = a + b\tau + c\tau^2.$$

219. У таблиці наведено дані про кількість внесених добрив і урожайність цукрового буряка на 1 га посівної площі:

Рік	1998	1999	2000	2001	2002
m (мін. добр.), ц на 1 га	4	5	6	8	9
m (цукр. б.), т з 1 га	20	24	29	35	50

Передбачаючи лінійну залежність урожайності від кількості внесених добрив $Y = a + bx$, методом найменших квадратів знайти оптимальні значення параметрів a і b .

220. При розподілі ацетатної кислоти між розчином карбон тетрахлориду (CCl₄) і водою одержані такі дані (c_1 – концентрація ацетатної кислоти у водному шарі (г/дм³); c_2 – її концентрація у шарі CCl₄ (г/дм³):

c_1 , г/дм ³	48,7	54,2	76,4	93,0	107,0
c_2 , г/дм ³	2,92	3,63	7,25	10,7	14,1

Використовуючи закон розподілу Нернста, скласти емпіричне рівняння розподілу ацетатної кислоти між розчином карбон тетрахлориду і водою. Обчислити відносну молекулярну масу ацетатної кислоти у розчині карбон тетрахлориду, якщо відомо, що у водному розчині молекули ацетатної кислоти не асоційовані.

221. При промиванні осаду барій сульфату зміна концентрації хлорид-іонів у часі у рідині, що стікає з фільтру з постійною швидкістю, характеризується такими даними:

τ , хв	1	2	3	4	5	6	7	8
$c(\text{Cl}^-)$, г/дм ³	6,6	4,7	3,3	2,3	1,7	1,15	0,78	0,56

Припускаючи, що залежність концентрації хлорид-іонів у фільтраті від часу, може бути виражена показниковою функцією

$$c(\text{Cl}^{1-}) = c_0(\text{Cl}^{1-}) \cdot e^{b\tau},$$

методом найменших квадратів обчислити значення $c_0(\text{Cl}^{1-})$ і b .

222. При вивченні швидкості хімічної реакції одержали такі дані (τ – час від початку досліду, хв; $m(X)$ – маса речовини X у реакційній суміші до моменту τ):

τ , хв	3	6	9	12	15	18	21	24
$m(X)$, г	57,6	41,9	31,0	22,7	16,6	12,2	8,9	6,5

Методом найменших квадратів за результатами спостережень визначити оптимальні значення коефіцієнтів a і b в емпіричній формулі $m(X) = a \cdot e^{b\tau}$.

223. Розчинність речовини A змінюється з температурою за степеневим законом $S = a \cdot T^b$, де S – розчинність речовини (г) у воді масою 100 г, T – температура, К; a і b – константи.

T , К	273	283	293	313	333	353
S , г	23,5	26,2	30,3	37,1	46,8	57,4

Методом найменших квадратів за результатами спостережень визначити оптимальні значення коефіцієнтів a і b в емпіричній формулі $S = a \cdot T^b$.

Варіанти для самостійного розв'язування задач

Варіант	Номери задач
1	36, 40, 49, 95, 114, 166, 171, 190(15), 191, 219
2	35, 41, 50, 96, 115, 167, 172, 190(16), 192, 220
3	34, 42, 51, 89, 116, 168, 173, 190(17), 193, 221
4	33, 43, 52, 90, 117, 169, 174, 190(18), 196(1), 222
5	32, 44, 53, 92, 118, 170, 175, 190(19), 194, 223
6	31, 45, 54, 94, 119, 152, 176, 190(20), 196(2), 219
7	30, 46, 55, 91, 120, 153, 177, 190(21), 197, 220
8	29, 47, 56, 93, 121, 154, 178, 190(22), 196(3), 221
9	28, 48, 57, 95, 122, 155, 179, 190(23), 198, 222
10	27, 37, 58, 96, 123, 156, 180, 190(24), 196(5), 223
11	26, 38, 59, 97, 124, 157, 181, 190(25), 195, 219
12	25, 39, 60, 98, 125, 158, 182, 190(26), 196(6), 220
13	24, 40, 61, 99, 126, 152, 183, 190(1), 199, 221
14	23, 41, 62, 100, 127, 153, 184, 190(2), 196(7), 222
15	22, 42, 63, 101, 128, 154, 185, 190(3), 200, 223
16	21, 43, 64, 102, 129, 155, 186, 190(4), 196(8), 219
17	20, 44, 65, 103, 130, 156, 187, 190(5), 201, 220
18	19, 45, 66, 104, 131, 157, 188, 190(6), 196(9), 221
19	18, 46, 67, 105, 132, 158, 189, 190(7), 202, 222
20	17, 47, 68, 106, 133, 159, 171, 190(8), 203, 223
21	16, 48, 69, 107, 134, 160, 172, 190(9), 196(10), 219

22	15, 37, 70, 108, 135, 161, 173, 190(10), 204, 220
23	14, 38, 71, 109, 136, 162, 174, 190(11), 205, 221
24	13, 39, 72, 110, 137, 163, 175, 190(12), 206, 222
25	12, 40, 73, 111, 138, 164, 176, 190(13), 207, 223
26	11, 41, 74, 112, 139, 165, 177, 190(14), 208, 219
27	10, 42, 75, 113, 140, 159, 178, 190(34), 209, 220
28	9, 43, 76, 104, 141, 160, 179, 190(33), 210, 221
29	8, 44, 77, 105, 142, 161, 180, 190(32), 211, 222
30	6, 45, 78, 106, 143, 162, 181, 190(31), 212, 223
31	5, 46, 79, 107, 144, 163, 182, 190(30), 213, 219
32	4, 47, 80, 108, 145, 164, 183, 190(29), 214, 220
33	3, 48, 81, 109, 146, 165, 184, 190(28), 215, 221
34	2, 39, 82, 101, 147, 166, 185, 190(27), 216, 222
35	1, 37, 83, 102, 148, 167, 186, 190(26), 217, 223
36	10, 38, 84, 103, 149, 168, 189, 190(25), 218, 219
37	12, 40, 85, 99, 150, 169, 171, 190(24), 191, 220
38	14, 41, 86, 98, 151, 170, 172, 190(23), 192, 221
39	16, 42, 87, 97, 135, 154, 173, 190(22), 193, 222
40	18, 43, 88, 96, 136, 155, 174, 190(21), 194, 223

ДОДАТКИ

Додаток 1

Значення функції Лапласа

$$\Theta(U) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^U e^{-U^2/2} \cdot dU$$

<i>U</i>	$\Theta(U)$	<i>U</i>	$\Theta(U)$	<i>U</i>	$\Theta(U)$
0,01	0,0040	0,90	0,3159	1,90	0,4713
0,03	0,0120	0,95	0,3289	1,95	0,4744
0,05	0,0199	1,00	0,3413	2,00	0,4772
0,07	0,0279	1,05	0,3531	2,10	0,4821
0,10	0,0398	1,10	0,3643	2,20	0,4861
0,15	0,0596	1,15	0,3749	2,30	0,4893
0,20	0,0793	1,20	0,3849	2,40	0,4918
0,25	0,0987	1,25	0,3944	2,50	0,4938
0,30	0,1179	1,30	0,4032	2,60	0,4953
0,35	0,1368	1,35	0,4115	2,70	0,4965
0,40	0,1554	1,40	0,4192	2,80	0,4974
0,45	0,1736	1,45	0,4265	2,90	0,4981
0,50	0,1915	1,50	0,4332	3,00	0,49865
0,55	0,2088	1,55	0,4394	3,20	0,49931
0,60	0,2257	1,60	0,4452	3,40	0,49966
0,65	0,2422	1,65	0,4505	3,60	0,49984
0,70	0,2580	1,70	0,4554	3,80	0,499928
0,75	0,2734	1,75	0,4599	4,00	0,499968
0,80	0,2881	1,80	0,4641	5,00	0,499997
0,85	0,3023	1,85	0,4678		

Значення коефіцієнтів Стьюдента t

n	f	Значення t при ймовірності P , що дорівнює		
		0,95	0,99	0,999
2	1	12,7	63,6	636
3	2	4,30	9,93	31,6
4	3	3,18	5,84	12,9
5	4	2,78	4,60	8,61
6	5	2,57	4,03	6,86
7	6	2,45	3,71	5,96
8	7	2,37	3,50	5,41
9	8	2,31	3,36	5,04
10	9	2,26	3,25	4,78
11	10	2,23	3,17	4,59
12	11	2,20	3,11	4,44
13	12	2,18	3,06	4,32
14	13	2,16	3,01	4,32
15	14	2,15	2,98	4,14
16	15	2,13	2,95	4,07
17	16	2,13	2,92	4,02
18	17	2,11	2,90	3,97
19	18	2,10	2,88	3,92
20	19	2,09	2,86	3,88
21	20	2,09	2,85	3,85
22	21	2,08	2,83	3,82
23	22	2,07	2,82	3,79
24	23	2,07	2,81	3,77
25	24	2,06	2,80	3,75
26	25	2,06	2,79	3,73
27	26	2,06	2,78	3,71
28	27	2,05	2,77	3,69
29	28	2,05	2,76	3,67
30	29	2,04	2,76	3,66
31	30	2,04	2,75	3,65
∞	∞	1,96	2,58	3,29

Статистична обробка результатів хімічного аналізу з використанням комп'ютерної програми «STAT»

Запустити програму «STAT» можна з допомогою ярлика, розмішеного на робочому столі або в папці «Статистика», що знаходиться на диску С.

Вихідні дані задаються таким чином. Програма запитує:

1) *кількість значень* .

Вводимо число паралельних результатів , наприклад 5 (як у прикладі 2.3 на стор. 44).

Натискуємо клавішу .

2). *Значення x_1* .

Вводимо значення x_1 . При введенні десяткового дробу десятковий знак відділяємо від цілого числа крапкою, а не комою (наприклад 5.95). Натискуємо клавішу .

3). *Значення x_2* .

Вводимо значення x_2 . Натискуємо клавішу .

Після введення останнього значення натискуємо клавішу . На екран комп'ютера виводиться:

- середнє значення;
- коефіцієнт Стьюдента при довірчій ймовірності 99% та 95%;
- стандартне відхилення при довірчій ймовірності 99% та 95%;
- стандартне відхилення середнього при довірчій ймовірності 99% та 95%;
- дисперсія при довірчій ймовірності 99% та 95%;
- надійний інтервал значень середнього при довірчій ймовірності 99% та 95%.

Для виходу з програми використовуємо клавішу .

Значення Q -критерію

$P \backslash n$	3	4	5	6	7	8	9
0,95	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,46
0,99	0,99	0,89	0,76	0,70	0,64	0,58	0,53

Значення критерію Фішера F
для рівня значимості $\beta=0,05$

$f_2 \backslash f_1$	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

Оптимізація лінійної залежності
методом найменших квадратів з використанням
комп'ютерної програми «REGLIN»

Запустити програму «REGLIN» можна за допомогою ярлика, розташованого на робочому столі або у робочій папці “Статистика”, що знаходиться на диску С.

Вхідні дані:

1. Ввести число пар експериментальних значень x_i, y_i .
Це число відповідає числу експериментальних точок на градуовальному графіку. Натискуємо клавішу .
2. Ввести значення x і y у кожній парі.
Вводяться значення x і y у кожній парі через кому. При введенні десяткового дробу десятковий знак відокремлюють від цілого числа крапкою. Наприклад: 1.0, 7.63.
Після введення значень x і y у кожній парі натискуємо клавішу .

Вихідні дані:

Після введення останньої пари значень x і y і натискування клавіші на екрані виводиться рівняння градуовального графіка $Y = a + bx$. Закруглення значень коефіцієнтів a і b проводять після обчислення довірчих інтервалів коефіцієнтів a і b (п. 3.2.5.) Одержане рівняння використовують для знаходження вмісту компонента (x) у досліджуваній пробі за значенням аналітичного сигналу (y).

Дана програма не передбачає перевірку значимості коефіцієнта a і статистичну обробку параметрів градуовального графіка.

Вихід із програми:

Для виходу з програми використовуємо клавішу .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. – М.: Физматгиз, 1969. – 430 с.
2. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
3. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
4. Основы аналитической химии . Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения : Учеб. для вузов /Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова . – М.: Высш. шк., 1999. –351 с.
5. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтге Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. Кн 1.– М.: Химия, 1978. – 477 с.
6. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. – Т. 1. – М. Мир, 1979. – 480 с.
7. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.1, полутом 2. Рекомендации по представлению результатов химического анализа. – М.: ВИНТИ, 1979. – С. 553 – 561.
8. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. – Л.: Гос. научн.-техн. изд-во хим. лит., 1955. – 483 с.
9. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов и др. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
10. Задачник по аналитической химии. Титриметрические методы анализа / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, С.П. Калинкина. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2001. – 336 с.
11. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Кн. 3. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
12. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
13. Задачник по аналитической химии / Н.Ф. Клещев, Е.А. Алферов, Н.В. Базалей и др. – М.: Химия, 1993. – 224 с.
14. Сборник задач по аналитической химии / А.М. Васильев, В.Ф. Торопова, А.И. Костромин и др. Часть II. – Казань: Изд. Казанского ун-та, 1971. – 123 с.

Свідоцтво ДК №294. Здано до набору 28.08.2003
Підписано до друку 28.08.2003. Формат 60×84 1/16.
Гарнітура Times
Папір офсет. Ум. друк. арк. 8,5. Тираж 100 пр. Зам № 519.

Віддруковано з оригінал-макету у видавничому відділі
Черкаського національного університету
Імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18000, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн. 117,
Тел. (0472) 37-13-16, факс. (0472) 47-22-33
e-mail: cic@cnu.edu.ua, <http://www.cnu.edu.ua>