

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования

«Тульский государственный университет»

Кафедра химии

Т.В. Рогова, В.А. Арляпов

**СБОРНИК МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЙ
К САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ**

по дисциплинам:

**«Обработка результатов химического эксперимента», «Планирование и
обработка результатов эксперимента» и «Статистическая обработка
результатов биологического эксперимента».**

Направления подготовки: *020100 Химия; 240700 Биотехнология;
020400 Биология.*

Тула 2013 г.

Сборник методических указаний к самостоятельной работе студентов по дисциплинам: «Обработка результатов химического эксперимента», «Планирование и обработка результатов эксперимента» и «Статистическая обработка результатов биологического эксперимента». / Т.В. Рогова, В.А. Арляпов.– Тула: Изд-во ТулГУ, 2013. – 86 с.

В сборнике методических указаний к самостоятельной работе студентов приведены примеры расчетов, позволяющих определить выборочные характеристики одномерной выборочной совокупности (размаха варьирования, среднего значения, медианы, стандартного отклонения, относительного стандартного отклонения, доверительного интервала) и двумерной выборки (параметров линейной регрессии, коэффициента чувствительности). Расчет коэффициента корреляции позволяет сделать вывод о зависимости двух переменных. Расчеты соответствующих тестовых статистик позволяют на основании статистических критериев принять или опровергнуть ту или иную гипотезу (исключение выпадающих данных, выявление систематической погрешности).

Целью пособия является обучение учащихся корректно, с учетом интервального оценивания, представлять результаты эксперимента; оценивать случайные погрешности эксперимента и метрологические характеристики (воспроизводимость, чувствительность); пользуясь статистическими критериями проверки гипотез, выявлять грубые и систематические погрешности.

Печатается по решению библиотечно-издательского совета Тульского государственного университета

ОГЛАВЛЕНИЕ

Задание 1	4
1.1. Теоретические сведения	5
1.2. Пример выполнения задания 1	11
1.3. Варианты задания 1	14
Задание 2	17
2.1. Теоретические сведения	18
2.2. Пример выполнения задания 2	22
2.3. Варианты задания 2	31
Задание 3	46
3.1. Теоретические сведения	47
3.2. Пример выполнения задания 3	52
3.3. Варианты задания 3	67
Справочные данные	82
Рекомендуемая литература	86

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТНОЙ РАБОТЫ

Задание 1

1. Выборку (таблица 1) ранжировать и проверить на наличие грубых погрешностей, сформулировав нуль-гипотезу (по Q – критерию). Доверительную вероятность принять равной $P = 0,90$.
2. Рассчитать размах варьирования, среднее значение с доверительным интервалом, медиану, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение.

1.1. Теоретические сведения

Для решения вопросов об исключении из серии выпадающего результата существует ряд приемов. Простейший из них, применяется при $n \geq 5$, заключается в отбрасывании наибольшего и наименьшего результатов.

Более строгий подход основан на использовании статических критериев, в частности Q-критерия. В этом случае тестовую статистику рассчитываю как частное от деления разности между выпадающим и ближайшим к нему результатом на размах варьирования. Для проведения Q-теста серию данных упорядочивают по возрастанию: $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n$. В качестве возможного промаха рассматривают одно из крайних значений x_1 или x_n -то, которое дальше отстоит от соседнего значения, т.е. для которого больше разность $x_2 - x_1$ либо, соответственно, $x_n - x_{n-1}$. Обозначим эту разность как W_1 . Размах варьирования всей серии, т.е. разность между максимальным и минимальным значением $x_n - x_1$, обозначим W_0 . Тестовой статистикой является отношение:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{W_1}{W_0}$$

Полученное значение $Q_{\text{эксп}}$ сравнивают с табличным значением Q-критерия (так называемым критическим значением $Q_{\text{крит}}$, приложение 1) при заданной доверительной вероятности и числе результатов в выборке. Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$, то выпадающий результат исключают, и наоборот, если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$, то результат исключить нельзя – он принадлежит выборке.

При исключении промахов необходимо иметь в виду, что грубой погрешностью может являться как минимальный или максимальный результат, так и оба крайних значения. Поэтому после отбрасывания промахов полученную выборку так же следует проверить на наличие грубых погрешностей по Q-критерию.

Если выборка очень мала ($n=3$), следует провести дополнительные измерения и затем включить их в выборку. Если такой возможности нет, лучше для дальнейшей обработки пользоваться медианой, а не средним.

Результат единичного измерения не может служить надежной оценкой содержания определяемого компонента в образце или основой для заключений, которые можно было бы сделать из экспериментальных данных. Для получения надежного результата проводится серия параллельных измерений в идентичных условиях. Результат единичного измерения в такой серии называется вариантом, а вся серия – рядом вариантов, выборочной совокупностью или прост выборкой.

В качестве центра распределения используют среднее значение \bar{x} (реже медиану M):

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

где x_i - единичный результат серии (варианта); n – число вариантов.

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

Критериями воспроизводимости служат отклонения от среднего, среднее отклонение от среднего, отклонение и среднее отклонение от медианы, размах варьирования, дисперсия и стандартное отклонение. Отклонения могут быть выражены как абсолютными, так и относительными величинами.

Отклонение от среднего d - это разность между единичным результатом и средним без учета знака. Среднее отклонение \bar{d} - это среднее арифметическое из единичных отклонений:

$$d = |x_i - \bar{x}|$$
$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

Отклонение от медианы - это разность между единичным результатом и медианой выборки без учета знака. Среднее отклонение от медианы - это среднее арифметическое из отклонений от медианы.

$$d = |x_i - M|$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - M|}{n}$$

Размах варьирования W - это разность между максимальным и минимальным значениями выборки:

$$W = X_{\max} - X_{\min}$$

Более строгими критериями воспроизводимости, чем отклонение и размах варьирования, являются дисперсия и стандартное отклонение.

Следует различать дисперсию и стандартное отклонение генеральной совокупности и выборочной совокупности (ряда из n вариантов, выборки). Генеральная совокупность представляет собой гипотетическую совокупность, охватывающую все мыслимые результаты от $-\infty$ до $+\infty$. Выборочная совокупность - это конечный ряд из n вариантов. При $n > 20$ ряд можно считать генеральной совокупностью с достаточной степенью приближения. В генеральной совокупности среднее и истинное значение совпадают. В выборочной совокупности среднее может отличаться от истинного значения. В генеральной совокупности все результаты и отклонения от среднего - независимые величины, т.е. число степеней свободы f равно числу вариантов n . В выборке число степеней свободы равно числу вариантов минус число связей, накладываемых на выборку. Для одномерной выборочной совокупности число степеней свободы меньше числа вариантов на единицу, так как исключается степень свободы, связанная с определением среднего.

И дисперсия и стандартное отклонение характеризуют рассеяние вариант относительно среднего. Дисперсию выборки (V) вычисляют по формуле:

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

Если известно истинное значение (μ), то:

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

Стандартное отклонение представляет собой квадратный корень из дисперсии, взятый с положительным знаком, и имеет размерность измеряемой величины:

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

Если известно истинное значение или выборка достаточно велика, стандартное отклонение σ выражается так:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

Стандартное отклонение генеральной совокупности и выборки связаны между собой:

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

Приблизненно стандартное отклонение можно оценить по размаху варьирования:

$$s = \frac{w}{\sqrt{n}} \text{ или } s = \frac{w}{k},$$

где k – фактор отклонения, приводимый в справочниках для разного числа n .

Для сравнения воспроизводимости выборок, варианты которых имеют различные размерности используют также относительное стандартное отклонение s_r (безразмерная величина):

$$s_r = \frac{s}{x}$$

В качестве точечной оценки истинного значения (математического ожидания) обычно используют среднее арифметическое всех вариантов выборки,

реже медиану или моду. Более информативной, характеризующей точность и надежность оценивания, является интервальная оценка. Она заключается в нахождении доверительных границ (доверительного интервала δ), в пределах которых с определенной доверительной вероятностью находится истинное значение. Доверительная вероятность P показывает, сколько вариантов из 100 попадает в данный интервал. Величина P может быть выражена в процентах. Иногда вместо доверительной вероятности пользуются уровнем значимости α :

$$\alpha = 1 - P.$$

Величина доверительного интервала определяется воспроизводимостью результатов, их числом и доверительной вероятностью. Связь между всеми этими величинами выводится на основе законов нормального распределения для генеральной совокупности и t-распределения для выборочной совокупности.

В случае известной дисперсии статистика $z_p = \frac{(\bar{x} - \mu)}{\sigma / \sqrt{n}}$, полученная путем стандартизации выборочного среднего \bar{x} , будет нормально распределена с параметрами $N(0, 1)$. В данном уравнении σ – стандартное отклонение генеральной совокупности; z_p – табулированный коэффициент, зависящий от доверительной вероятности P . Отсюда:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z_p \sigma}{\sqrt{n}},$$

где $\delta = \frac{z_p \sigma}{\sqrt{n}}$ – доверительный интервал для математического ожидания нормально распределенной случайной величины с известной дисперсией.

В случае неизвестной дисперсии разница состоит в том, что среднеквадратическое отклонение σ заменяется его выборочной оценкой s :

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)}{s / \sqrt{n}}$$

Статистика t имеет t-распределение с $n-1$ степенями свободы. Отсюда:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{(P,f)}s}{\sqrt{n}},$$

Доверительный интервал для математического ожидания нормально распределенной случайной величины с неизвестной дисперсией рассчитывается по формуле:

$$\delta = \frac{t_{(P,f)}s}{\sqrt{n}},$$

где s – стандартное отклонение выборки; $t_{(P,f)}$ – коэффициент Стьюдента, приводимый в таблицах (приложение 2) для различных значений доверительной вероятности P и степеней свободы f .

При одной и той же доверительной вероятности коэффициент z_p меньше, чем коэффициент $t_{(P,f)}$, поэтому доверительный интервал при использовании z_p и σ уже, чем при использовании $t_{(P,f)}$ и s . Если предварительно определить σ , проделав большое количество измерений (≥ 20), можно пользоваться коэффициентом z_p вместо $t_{(P,f)}$ для оценки доверительного интервала. Такой прием целесообразен при проведении серийных анализов, так как, однажды затратив время и труд на оценку σ , можно в дальнейшем ограничиться малым количеством однотипных измерений, сохраняя при этом достаточно узкий доверительный интервал. Помогает в оценке σ и объединение выборок.

Располагая статистическими критериями, можно решить вопрос о необходимом и достаточном числе параллельных измерений для получения надежного результата или оценить вероятность попадания результата в определенный интервал при заданном числе измерений.

1.2. Пример выполнения задания 1

Таблица 1. Пример задания 1.

Номер опыта	Ответ сенсора, нА/мин
1	15,3480
2	15,2950
3	14,9850
4	15,0750
5	14,4460
6	16,1540
7	15,9230
8	15,1380
9	16,3910
10	15,9540
11	14,8630
12	16,9940
13	14,9850
14	14,6420
15	16,5110

Выборку ранжируем:

14,4460 14,6420 14,8630 14,9850 14,9850 15,0750 15,1380 15,2950
15,3480 15,9230 15,9540 16,1540 16,3910 16,5110 16,9940

Для выявления грубых погрешностей проверяем крайние значения:
14,4460 и 16,9940.

$$W_0 = |x_n - x_1| = 16,9940 - 14,4460 = 2,548 \quad - \text{ размах варьирования}$$

$$W_1 = x_2 - x_1 = 14,6420 - 14,4460 = 0,196$$

$$W_2 = x_n - x_{n-1} = 16,9940 - 16,5110 = 0,483$$

Тестовая статистика:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{W_2}{W_0} = \frac{0,483}{2,548} = 0,1896$$

Критической величиной является табличное значение $Q_{(p,n)}=0,39$ (приложение 1). Так как $Q_{\text{эксп}} < Q_{(0,90;15)}$, то промаха нет, данное значение принадлежит выборке.

Рассчитаем среднее значение выборки:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{232,704}{15} = 15,5136 \quad \text{нА / мин}$$

Медиана: $M = 15,295$ нА/мин

Рассчитаем стандартное отклонение от среднего для выборки:

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

$d = |x_i - \bar{x}|$ - отклонение от среднего

Ответ сенсора, нА/мин	$ x_i - \bar{x} $	$ x_i - \bar{x} ^2$
15,3480	0,1656	0,027423
15,2950	0,2186	0,047786
14,9850	0,5286	0,279418
15,0750	0,4386	0,19237
14,4460	1,0676	1,13977
16,1540	0,6404	0,410112
15,9230	0,4094	0,167608
15,1380	0,3756	0,141075
16,3910	0,8774	0,769831
15,9540	0,4404	0,193952
14,8630	0,6506	0,42328
16,9940	1,4804	2,191584

14,9850	0,5286	0,279418
14,6420	0,8716	0,759687
16,5110	0,9974	0,994807

$$\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|^2 = 8,01812$$

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{8,01812}{15-1}} = 0,7568 \text{ нА/мин}$$

Вычисляем относительное стандартное отклонение:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{0,7568}{15,5136} = 0,04878$$

Расчет доверительного интервала:

$$f = n - 1 = 15 - 1 = 14$$

Коэффициент Стьюдента $t_{(0,95;14)} = 2,15$ (приложение 2)

$$\delta = \frac{s \cdot t_{(p,f)}}{\sqrt{n}} = \frac{0,7568 \cdot 2,15}{\sqrt{15}} = \frac{1,6271}{3,873} = 0,4201 \approx 0,4 \text{ (доверительный интервал округляем до одной значащей цифры)}$$

ругляем до одной значащей цифры)

$\bar{x} \pm \delta = 15,5 \pm 0,4$ нА/мин (в среднем значении оставляем столько знаков после запятой, сколько в доверительном интервале).

Сравнение данных полученных при расчете по статистическим формулам и с помощью компьютерной программы Microsoft Excel.

Метод расчета	Среднее значение	Медиана	Размах варьирования	Стандартное отклонение	Доверительный интервал	$\bar{x} \pm \delta$
Расчет по формулам	15,5136	15,295	2,548	0,7568	0,4	15,5 ± 0,4
Расчет с помощью программы Microsoft Excel	15,5136	15,295	2,548	0,7568	0,4	15,5 ± 0,4

1.3. Варианты задания 1

Номер опыта	Ответ сенсора, нА/мин				
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5
1	4,0506	46,9338	5,6981	3,0511	7,6260
2	4,0506	47,0628	5,2473	3,6112	5,9970
3	4,0926	47,0628	5,6960	3,6548	6,5641
4	4,1046	47,1186	5,3440	3,8317	7,8300
5	4,1100	47,1486	4,5067	3,9980	6,2671
6	4,1508	47,1678	5,5087	4,0149	6,1773
7	4,1542	47,1678	5,5188	4,1199	7,2066
8	4,1610	47,3994	4,7049	4,2060	5,8810
9	4,1628	47,4738	5,4344	4,5063	6,4282
10	4,1706	47,6592	5,4635	4,6112	7,1349
11	4,2186	47,7060	4,6146	4,7043	8,0830
12	4,2726	47,7361	4,0147	4,9984	6,5641
13	4,2786	47,7672	4,0982	5,0414	6,5641
14	4,2786	47,7672	5,3441	5,1123	6,6001
15	4,2906	47,8086	4,7041	5,2911	5,2060

Номер опыта	Ответ сенсора, нА/мин				
	Вариант 6	Вариант 7	Вариант 8	Вариант 9	Вариант 10
1	1,8978	40,8606	30,7231	18,3598	56,1514
2	1,0187	40,6018	30,4780	18,2964	55,9575
3	1,0639	40,4679	30,0255	17,9255	54,8233
4	1,9486	40,4723	30,0546	18,0332	55,1526
5	1,2511	40,5667	28,9598	17,2808	52,8514
6	1,3229	40,3846	32,2125	19,3239	59,1002
7	1,7933	40,4197	31,9236	19,0476	58,2550
8	1,0186	40,2902	30,1901	18,1085	55,3831
9	1,2511	40,4021	32,6818	19,6074	59,9672
10	2,7789	40,4745	31,9413	19,0847	58,3684
11	1,0482	40,1739	29,7062	17,7796	54,3770
12	2,9520	40,1674	33,8335	20,3288	62,1733
13	2,9720	40,2683	30,0057	17,9255	54,8233
14	1,0437	40,1476	29,3598	17,5152	53,5684
15	3,0871	40,2485	33,1442	19,7510	60,4063

Номер опыта	Ответ сенсора, нА/мин				
	<u>Вариант 11</u>	<u>Вариант 12</u>	<u>Вариант 13</u>	<u>Вариант 14</u>	<u>Вариант 15</u>
1	39,4540	11,9125	46,7744	34,9656	47,9522
2	39,3177	11,8714	46,6129	34,8449	47,7866
3	38,5208	11,6308	45,6682	34,1386	46,8180
4	38,7522	11,7006	45,9425	34,3437	47,0992
5	37,1352	11,2124	44,0255	32,9107	45,1340
6	41,5259	12,5381	49,2308	36,8018	50,4704
7	40,9321	12,3588	48,5268	36,2756	49,7487
8	38,9141	11,7495	46,1344	34,4872	47,2961
9	42,1351	12,7220	49,9531	37,3418	51,2108
10	41,0118	12,3829	48,6213	36,3462	49,8455
11	38,2072	11,5361	45,2964	33,8607	46,4369
12	43,6852	13,1901	51,7908	38,7155	53,0948
13	38,5208	11,6308	45,6682	34,1386	46,8180
14	37,6391	11,3645	44,6228	33,3572	45,7464
15	42,4436	12,8152	50,3188	37,6151	51,5858

Номер опыта	Ответ сенсора, нА/мин				
	<u>Вариант 16</u>	<u>Вариант 17</u>	<u>Вариант 18</u>	<u>Вариант 19</u>	<u>Вариант 20</u>
1	6,8542	15,1977	9,0636	12,0859	12,5777
2	6,3117	13,9948	8,3462	11,1293	11,5822
3	6,8518	15,1923	9,0604	12,0817	12,5733
4	6,4283	14,2535	8,5005	11,3351	11,7963
5	5,4203	12,0184	7,1675	9,5576	9,9465
6	6,6256	14,6909	8,7614	11,6829	12,1583
7	6,6377	14,7176	8,7773	11,7041	12,1804
8	5,6585	12,5465	7,4825	9,9776	10,3836
9	6,5366	14,4935	8,6437	11,5260	11,9950
10	6,5715	14,5709	8,6898	11,5875	12,0590
11	5,5502	12,3064	7,3393	9,7867	10,1849
12	4,8285	10,7061	6,3849	8,5140	8,8605
13	4,9304	10,9320	6,5196	8,6937	9,0475
14	6,4283	14,2535	8,5005	11,3351	11,7963
15	5,6585	12,5465	7,4825	9,9776	10,3836

Номер опыта	Ответ сенсора, нА/мин				
	Вариант 21	Вариант 22	Вариант 23	Вариант 24	Вариант 25
1	2,3538	81,7264	15,3046	9,3949	20,5896
2	2,3538	81,9510	14,0932	11,1198	16,1914
3	2,3782	81,9510	15,2992	11,2578	17,7226
4	2,3852	82,0482	14,3537	11,8006	21,1404
5	2,3883	82,1004	12,1029	12,3150	16,9207
6	2,4120	82,1338	14,7942	12,3643	16,6782
7	2,4140	82,1338	14,8211	12,6600	19,4573
8	2,4180	82,5371	12,6347	12,9557	15,8782
9	2,4190	82,6667	14,5955	13,8798	17,3556
10	2,4235	82,9895	14,6734	14,2032	19,2637
11	2,4514	83,0710	12,3930	14,4897	21,8235
12	2,4828	83,1234	10,7814	15,3965	17,7226
13	2,4863	83,1776	11,0089	15,5277	17,7226
14	2,4863	83,1776	14,3537	15,7403	17,8198
15	2,4933	83,2497	12,6347	16,2978	14,0558

Номер опыта	Ответ сенсора, нА/мин				
	Вариант 26	Вариант 27	Вариант 28	Вариант 29	Вариант 30
1	2,3741	140,1859	109,6764	15,4876	92,1148
2	1,2744	139,2980	108,8014	15,4341	91,7967
3	1,3309	138,8386	107,1860	15,1212	89,9360
4	2,4377	138,8537	107,2899	15,2121	90,4762
5	1,5651	139,1776	103,3817	14,5774	86,7012
6	1,6549	138,5529	114,9933	16,3009	96,9522
7	2,2434	138,6733	113,9619	16,0678	95,5656
8	1,2743	138,2290	107,7736	15,2756	90,8544
9	1,5651	138,6129	116,6686	16,5400	98,3745
10	3,4764	138,8613	114,0251	16,0991	95,7517
11	1,3113	137,8300	106,0462	14,9982	89,2039
12	3,6929	137,8077	120,7800	17,1486	101,9935
13	3,7180	138,1538	107,1154	15,1212	89,9360
14	1,3057	137,7397	104,8096	14,7751	87,8774
15	3,8619	138,0859	118,3193	16,6612	99,0948

Задание 2

В таблице 2 приведены результаты определения этанола в коммерческих образцах водок: а) с помощью биосенсора, б) рефрактометрически, в) пикнометрически.

1. Все выборки ранжировать и проверить на наличие грубых погрешностей, сформулировав нуль-гипотезу (по Q – критерию).
2. Произвести расчет точечной и интервальной оценки математического ожидания (среднего значения с доверительным интервалом) для каждой выборки с помощью компьютерных программ и по статистическим формулам.
3. Проверить выборки попарно на однородность по воспроизводимости, сформулировав нуль-гипотезу (по F – критерию).
4. Выявить наличие систематической погрешности при определении с помощью биосенсора, используя модифицированный тест Стьюдента или приближение Уэлча (в качестве референтной методики выбрать а) рефрактометрический; б) пикнометрический метод).
5. Выявить наличие систематической погрешности, используя простой тест Стьюдента, при определении а) с помощью биосенсора, б) рефрактометрически, в) пикнометрически. Заявленное производителем (истинное) значение концентрации этанола 40,0%.

2.1. Теоретические сведения

Чтобы решить вопрос, принадлежат ли разные выборки одной совокупности, можно воспользоваться статистическими методами проверки гипотез, в частности, нуль-гипотезы. Нуль-гипотеза строится на предположении о неразличимости статистических критериев выборок при заданной доверительной вероятности. Подтверждение нуль-гипотезы, полученное из сравнения экспериментальных и табличных значений тестовых статистик, говорит о принадлежности сравниваемых выборок к одной совокупности. В зависимости от имеющихся исходных сведений для проверки выполнения нуль-гипотезы можно использовать разные критерии и решать разные проблемы.

Если известны дисперсии или стандартные отклонения разных выборок, можно сравнить их и решить вопрос о принадлежности этих выборок одной совокупности по воспроизводимости. Например, можно сравнить воспроизводимость двух методов определения одной и той же величины.

При этом целесообразно использовать статистический критерий F-распределения (F- критерий или критерий Фишера).

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

где $s_1^2 > s_2^2$.

Нуль-гипотеза строится на предположении о неразличимости дисперсий или стандартных отклонений. Рассчитывают F-критерий по экспериментальным данным $F_{\text{эксп}}$ и сравнивают найденное значение с табличным значением $F_{\text{кр}}$ при заданной доверительной вероятности и числе степеней свободы f_1 и f_2 в сравниваемых выборках (приложение 3). Если $F_{\text{эксп}} < F_{\text{кр}}$ нуль-гипотеза подтверждается, если $F_{\text{эксп}} > F_{\text{кр}}$ – отвергается.

Если выборки однородны, то их можно объединить и вычислить среднюю дисперсию \bar{s}^2 по формуле:

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

Среднюю дисперсию можно использовать как характеристику воспроизводимости объединенной выборки, для которой число степеней свободы и равно f_1+f_2 , где $f_1 = n_1-1$ и $f_2 = n_2-1$, а n_1 и n_2 – число вариантов в исходных выборках.

Величина систематической погрешности служит оценкой правильности измерения или метода измерения. Правильность – это степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичных определений к истинному или в его отсутствии к принятому опорному (действительному) значению измеряемой величины. Принятое опорное (действительное) значение - это экспериментально полученное или расчетное значение, настолько близкое к истинному, что может быть использовано вместо него.

В качестве опорного значения могут быть приняты: данные независимого анализа, аттестованное значение стандартного образца (СО или ГСО) и математическое ожидание измеряемой характеристики, то есть среднее значение заданной совокупности результатов анализа (лишь в том случае, когда недоступны теоретическое значение и отсутствуют СО).

Во всех этих случаях задача сравнения данных с математической точки зрения сводится к проверке значимости отличия случайной величины \bar{x} от константы a . Для решения этой задачи можно использовать подход, основанный на интервальной оценке неопределенности величины \bar{x} (простой тест Стьюдента). Доверительный интервал для среднего, рассчитанный по формуле Стьюдента, характеризует неопределенность значения \bar{x} , обусловленную его случайной погрешностью. Поэтому, если величина a входит в этот доверительный интервал, то нет оснований утверждать о значимом различии между \bar{x} и a . Если же величина a в этот интервал не входит, различие между \bar{x} и a следует считать значимым. Таким образом, полуширина доверительного интервала, равная $t^{(P, f)}s(x) / \sqrt{n}$, является критической величиной для разности $|\bar{x} - a|$. Различие является значимым, если:

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

Отсюда:

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

Величина, стоящая в левой части выражения, характеризует степень различия между \bar{x} и a с учетом случайной погрешности $s(x)$. Она является тестовой статистикой ($t_{\text{эксп}}$) и рассчитывается по экспериментальным данным для сравниваемых значений. Критическое значение коэффициента берут из приложения 2 при заданных доверительной вероятности P и числе степеней свободы $f = n - 1$. Если тестовая статистика превосходит критическое значение ($t_{\text{эксп}} > t_{\text{кр}}$), различие между сравниваемыми величинами следует признать значимым (систематическая погрешность присутствует).

При сравнении двух результатов анализа одного и того же образца, полученные разными методами, содержащих сравнимые между собой случайные погрешности, нельзя ни один из результатов считать точной величиной и применять простой тест Стьюдента. Математически задача в этом случае сводится к установлению значимости различия между средними значениями двух выборок \bar{x}_1 и \bar{x}_2 . Для решения этой задачи используют модифицированный тест Стьюдента. Он существует в двух вариантах: точном и приближенном.

Точный вариант применяют тогда, когда дисперсии соответствующих величин $s_1^2 = s^2(x_1)$ и $s_2^2 = s^2(x_2)$ различаются незначимо (что, в свою очередь, необходимо предварительно проверить с помощью статистического теста - теста Фишера). При значимом различии s_1^2 и s_2^2 применяют приближенный вариант (приближение Уэлча). В точном варианте модифицированного теста Стьюдента экспериментальное значение тестовой статистики вычисляется как:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}(x)} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Критическим значением служит коэффициент Стьюдента $t(P, f)$ для выбранной доверительной вероятности P (обычно 0,95) и числа степеней свободы:

$$f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$$

Таким образом, значимое различие между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 имеет место (систематическая погрешность присутствует) тогда, когда:

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

В случае неоднородности дисперсий двух выборок в приближении Уэлча тестовая статистика вычисляется следующим образом:

$$t_{\text{эмп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

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

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

и округляется до ближайшего целого числа.

Таким образом, значимое различие между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 имеет место (систематическая погрешность присутствует) тогда, когда:

$$\frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} > t(P, f)$$

2.2. #Пример выполнения задания 2

Таблица 2. Пример задания 2.

номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	40,0682	39,9586	39,9195
2	38,9979	39,9615	39,8624
3	39,6918	39,9804	39,8098
4	39,7488	39,9557	39,6847
5	40,5785	39,9438	39,6716
6	40,7107	39,9527	39,7264
7	39,4734	39,9468	39,7505
8			39,6913
9			39,6891
10			39,6935
11			39,7856
12			39,7834
13			39,7791
14			39,6891
15			39,7374
16			39,6672
17			39,6540
18			39,6014
19			39,6935
20			39,6847

1. Ранжирование выборок и проверка на наличие грубых погрешностей.

Упорядочим серии данных в порядке возрастания (рекомендуется использовать для этого программу Microsoft Excel: данные: сортировка):

Содержание этанола, %		
а	б	в
38,9979	39,9438	39,6014
39,4734	39,9468	39,6540
39,6918	39,9527	39,6672
39,7488	39,9557	39,6716
40,0682	39,9586	39,6847
40,5785	39,9615	39,6847
40,7107	39,9804	39,6891
		39,6891
		39,6913
		39,6935
		39,6935
		39,7264
		39,7374
		39,7505
		39,7791
		39,7834
		39,7856
		39,8098
		39,8624
		39,9195

а) проверяем значение 38,9979, т.к. оно сильнее отстоит от соседнего чем значение 40,7107.

$$W_1 = |x_n - x_{n-1}| = |39,4734 - 38,9979| = 0,4755$$

$$W_0 = |x_{\max} - x_{\min}| = |40,7107 - 38,9979| = 1,7128 \quad - \text{размах варьирования}$$

Тестовая статистика рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{W_1}{W_0} = \frac{0,4755}{1,7128} = 0,2776$$

Критической величиной является табличное значение $Q_{(P,n)} = 0,51$ (приложение 1).

Так как $Q_{\text{эксп}} < Q_{(0,90;7)}$, то промаха нет, данное значение принадлежит выборке.

б) проверяем значение 39,9804, т.к. оно сильнее отстоит от соседнего чем значение 39,9438.

$$W_1 = |x_n - x_{n-1}| = |39,9804 - 39,9615| = 0,0189$$

$$W_0 = |x_{\max} - x_{\min}| = |39,9804 - 39,9438| = 0,0366 \quad - \text{размах варьирования}$$

Тестовая статистика рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{W_1}{W_0} = \frac{0,0189}{0,0366} = 0,51639$$

Критической величиной является табличное значение $Q_{(P,n)} = 0,51$.

Так как $Q_{\text{эксп}} > Q_{(0,90;7)}$, то промах есть, данное значение не принадлежит выборке.

Исключаем значение 39,9804 из выборки и проверяем следующее крайнее значение, наиболее сильно отстающее от предыдущего 39,9438.

$$W_1 = |x_n - x_{n-1}| = |39,9438 - 39,9468| = 0,0030$$

$$W_0 = |x_{\max} - x_{\min}| = |39,9615 - 39,9438| = 0,0177 \quad - \text{размах варьирования}$$

Тестовая статистика рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{W_1}{W_0} = \frac{0,003}{0,0177} = 0,16949$$

Критической величиной является табличное значение $Q_{(0,90;6)} = 0,56$.

Так как $Q_{\text{эксп}} < Q_{(0,90;6)}$, то промаха нет, данное значение принадлежит выборке.

Таким образом, значение 39,9804 исключается из выборки и не используется в дальнейших расчетах.

в) проверяем значение 39,9195, т.к. оно сильнее отстоит от соседнего значения.

$$W_1 = |x_n - x_{n-1}| = |39,9195 - 39,8624| = 0,0571$$

$$W_0 = |x_{\max} - x_{\min}| = |39,9195 - 39,6014| = 0,3181 - \text{размах варьирования}$$

Тестовая статистика рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{W_1}{W_0} = \frac{0,0571}{0,3181} = 0,1795$$

Критической величиной является табличное значение $Q_{(0,90;20)} = 0,41$. Так как $Q_{\text{эксп}} < Q_{(0,90;20)}$, то промаха нет, данное значение принадлежит выборке.

2. Расчет точечной и интервальной оценки математического ожидания (среднего значения с доверительным интервалом) для каждой выборки с помощью компьютерных программ и по статистическим формулам.

Расчет точечной оценки математического ожидания.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

а) $\bar{x}_a = 39,8956$

б) $\bar{x}_b = 39,95318$

в) $\bar{x}_c = 39,72871$

Расчет интервальной оценки математического ожидания.

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

а) $s_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{2,2068}{7-1} = 0,36775$

$$\text{б) } s_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{0,000234}{6-1} = 0,00004677$$

$$\text{в) } s_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{0,109897}{20-1} = 0,005784$$

$$\delta = \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n}} \text{ -доверительный интервал}$$

$$\text{а) } f=n-1=7-1=6$$

Коэффициент Стьюдента $t_{(0,95;6)} = 2,45$ (приложение 2)

$$\delta = \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{2,45 \cdot 0,606424}{\sqrt{7}} = 0,561557 \approx 0,6 \text{ (доверительный интервал ок-}$$

ругляем до одной значащей цифры)

$\bar{x} \pm \delta = 39,9 \pm 0,6 \text{ ‰}_{006}$ (в среднем значении оставляем столько знаков после запятой, сколько в доверительном интервале).

$$\text{б) } f=n-1=6-1=5$$

Коэффициент Стьюдента $t_{(0,95;5)} = 2,57$

$$\delta = \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{2,57 \cdot 0,00684}{\sqrt{6}} = 0,005472 \approx 0,005$$

$$\bar{x} \pm \delta = 39,953 \pm 0,005 \text{ ‰}_{006}$$

$$\text{в) } f=n-1=20-1=19$$

Коэффициент Стьюдента $t_{(0,95;19)} = 2,09$

$$\delta = \frac{t(P, f) \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{2,09 \cdot 0,076053}{\sqrt{20}} = 0,035542 \approx 0,04$$

$$\bar{x} \pm \delta = 39,73 \pm 0,04 \text{ ‰}_{006}$$

Сравнение данных полученных при расчете по статистическим формулам и с помощью компьютерной программы Microsoft Excel

Метод расчета	Метод анализа	Среднее значение	Дисперсия	Стандартное отклонение	Доверительный интервал
Расчет с помощью программы Microsoft Excel	а	39,9	0,36775	0,606424	0,5
	б	39,953	0,00004677	0,006839	0,005
	в	39,73	0,0058	0,076158	0,04
Расчет по формулам	а	39,9	0,36775	0,606424	0,6
	б	39,953	0,00004677	0,006839	0,005
	в	39,73	0,00578	0,076026	0,04

3. Проверка выборок попарно на однородность по воспроизводимости.

$$а) \frac{S_a^2}{S_b^2} = \frac{0,36775}{0,00004677} = 7862,946$$

$$\frac{S_a^2}{S_b^2} > F_{кр} (0,95;6;6) = 4,3 \text{ (} F_{кр} \text{ берем из приложения 3, число степеней свободы}$$

для выборки, стоящей в числителе находим по горизонтали таблицы, а число степеней свободы выборки, стоящей в знаменателе – по вертикали таблицы).

$$б) \frac{S_a^2}{S_в} = \frac{0,36775}{0,005784} = 63,58057$$

$$\frac{S_a^2}{S_в} > F_{кр} (0,95;6;19) = 2,6$$

$$в) \frac{S_в^2}{S_b^2} = \frac{0,005784}{0,00004677} = 123,669$$

$$\frac{S_в^2}{S_b^2} > F_{кр} (0,95;19;6) = 3,9$$

Все выборки являются неоднородными.

4. Выявление систематической погрешности при определении с помощью биосенсора, используя модифицированный тест Стьюдента или приближение Уэлча (в качестве референтной методики а) рефрактометрический; б) пикнометрический метод)

Используем уравнение Уэлча, так как выборки являются неоднородными по воспроизводимости.

Расчет тестовой статистики.

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} < t(P, f)$$

$$\text{а) } t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} = \frac{|39,9 - 39,953|}{0,2291} = 0,23134$$

в Excel $t_{\text{эксн}} = 0,261794$

$$\text{б) } t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} = \frac{|39,9 - 39,750|}{0,22766118} = 0,65887385$$

В Excel $t_{\text{эксн}} = 0,640149$

Расчет числа степеней свободы.

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

$$\text{а) } f = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1}} = \frac{0,003065698}{0,000510735} = 6,00256 \approx 6$$

$t_{\text{кр}}(0,95;6) = 2,45$

$$t_{\text{эксп}} = 0,261794 < t_{\text{кр}}(0,95;6) = 2,45$$

Нуль-гипотеза принимается, т.е. средние значения двух выборок отличаются незначимо. Если систематическая погрешность отсутствует в референтной методике (рефрактометрический метод), то и при определении с помощью биосенсора отсутствует систематическая погрешность.

$$\text{б) } f = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1}} = \frac{0,002841022}{0,000460585} = 6,16829 \approx 6$$

$$t_{\text{кр}}(0,95;6) = 2,45$$

$$t_{\text{эксп}} = 0,6589 < t_{\text{кр}}(0,95;6) = 2,45$$

Нуль-гипотеза принимается, т.е. средние значения двух выборок отличаются незначимо. Если систематическая погрешность отсутствует в референтной методике (пикнометрический метод), то и при определении с помощью биосенсора отсутствует систематическая погрешность.

5. Выявление систематической погрешности, используя простой тест Стьюдента, при определении а) с помощью биосенсора, б) рефрактометрически, в) пикнометрически. Заявленное производителем (истинное) значение концентрации этанола 40,0%.

Расчет тестовой статистики.

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x} - a|}{s(x)} \times \sqrt{n}$$

$$\text{а) } t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x} - a|}{s(x)} \times \sqrt{n} = \frac{|39,9 - 40,0|}{0,606424} \times 2,64575 = 0,43629$$

$$t_{\text{эксп}} < t(0,95;6) = 2,45$$

Нуль-гипотеза принимается, т.е. среднее выборочное и истинное значения отличаются незначимо. По методу "введено-найдено" систематическая погрешность отсутствует.

$$\text{б) } t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x} - a|}{s(x)} \times \sqrt{n} = \frac{|39,953 - 40,0|}{0,006839} \times 2,44949 = 16,8337$$

$$t_{\text{эксп}} > t(0,95;5) = 2,57$$

Нуль-гипотеза отвергается, т.е. среднее выборочное и истинное значения отличаются значимо. По методу "введено-найдено" систематическая погрешность присутствует, систематическое занижение.

$$\text{в) } t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x} - a|}{s(x)} \times \sqrt{n} = \frac{|39,73 - 40,0|}{0,076026} \times 4,47214 = 15,8824$$

$$t_{\text{эксп}} > t(0,95;19) = 2,09$$

Нуль-гипотеза отвергается, т.е. среднее выборочное и истинное значения отличаются значимо. По методу "введено-найдено" систематическая погрешность присутствует, систематическое занижение.

2.3. Варианты задания 2

Вариант 1

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	39,9978	39,9586	39,9195
2	38,6313	39,9615	39,8624
3	38,5085	39,9704	39,8098
4	39,6072	39,9557	39,6847
5	39,0810	39,9438	39,6716
6	38,3221	39,9527	39,7264
7	39,6910	39,9468	39,7505
8			39,6913
9			39,6891
10			39,6935
11			39,7856
12			39,7834
13			39,7791
14			39,6891
15			39,7374
16			39,6672
17			39,6540
18			39,6014
19			39,6935
20			39,6847

Вариант 2

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	39,8593	40,0296	40,0756
2	39,7311	40,3273	40,1716
3	39,8529	40,1341	39,9453
4	39,8693	40,0944	39,8128
5	39,7483	40,1450	39,8210
6	39,7619	40,3033	39,7670
7	39,7411	40,0934	40,1155
8			39,9521
9			39,9751
10			39,8145
11			39,7901
12			39,7983
13			39,9480
14			40,0103
15			40,0575
16			40,0316
17			39,8858
18			39,9940
19			39,9418
20			39,7313

Вариант 3

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	40,2229	40,0037	40,3160
2	38,6551	41,2146	40,0809
3	38,6020	39,6185	40,1014
4	39,9920	39,7372	40,0798
5	39,1088	39,1406	40,0402
6	38,5019	39,9997	39,9650
7	39,8225	41,7396	39,8324
8			39,7569
9			39,7042
10			40,0452
11			39,9148
12			39,9457
13			40,0555
14			39,8172
15			39,8803
16			39,9514
17			39,7016
18			39,7615
19			40,0845
20			39,7257

Вариант 4

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	38,7900	38,4343	40,1781
2	39,3394	40,3828	40,0205
3	39,6908	38,4041	40,0110
4	41,4898	38,5256	39,9938
5	37,5244	38,5161	39,8121
6	38,9725	40,0520	39,9936
7	39,7959	40,5212	39,9905
8			39,7912
9			40,0695
10			39,7790
11			39,9331
12			39,9485
13			39,9280
14			39,7863
15			40,1260
16			39,9716
17			39,8585
18			39,6790
19			39,7695
20			39,8992

Вариант 5

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	39,1247	39,5972	40,0215
2	38,7221	40,2342	40,2330
3	37,2967	38,7037	39,9973
4	39,4285	38,9150	40,0399
5	38,1665	38,5233	39,7366
6	40,3299	39,0672	39,8631
7	40,5105	40,3117	39,9525
8			39,9193
9			39,8927
10			39,7261
11			40,0004
12			39,7882
13			39,8965
14			39,9115
15			39,9688
16			39,7721
17			39,8096
18			39,6217
19			39,7865
20			39,7436

Вариант 6

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	41,3264	39,0912	39,9946
2	36,5862	39,2975	39,8705
3	39,6545	39,2630	40,1468
4	40,9560	41,1378	39,8271
5	40,7374	41,0611	40,0162
6	36,4333	38,9091	39,7993
7	41,4200	40,7886	40,0991
8			40,0305
9			39,7849
10			39,7651
11			39,7938
12			39,7917
13			39,9352
14			39,9386
15			39,9171
16			39,7022
17			39,9894
18			39,7528
19			39,9287
20			39,9358

Вариант 7

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	40,1829	41,0230	40,0245
2	39,2942	39,0749	39,8756
3	36,9141	39,2144	39,8421
4	42,3633	40,9849	39,9972
5	39,1878	38,5723	39,9494
6	38,4909	40,7418	40,1135
7	37,9151	39,2062	39,7970
8			39,8936
9			39,7033
10			39,7497
11			40,0385
12			39,9601
13			39,9407
14			39,7968
15			40,0046
16			39,7508
17			39,8635
18			39,6399
19			39,8417
20			40,0361

Вариант 8

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	39,0468	41,2960	40,3185
2	37,7746	39,6628	39,9942
3	37,0530	40,4937	39,9287
4	38,2051	39,5229	40,0364
5	38,3874	39,6062	39,7190
6	35,9689	40,5563	39,9512
7	40,0973	40,4098	40,1097
8			39,7354
9			40,0721
10			39,9558
11			40,0604
12			39,8394
13			40,0489
14			39,9772
15			39,9649
16			39,9889
17			39,9948
18			39,7157
19			39,7478
20			39,8415

Вариант 9

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	40,4319	40,1196	39,9788
2	38,1785	40,6606	39,8717
3	39,4394	40,7416	40,0311
4	37,7431	38,9368	39,8294
5	41,2808	39,5211	40,0505
6	38,1320	40,8676	39,7787
7	37,3917	40,4963	39,9070
8			39,9127
9			40,0031
10			39,8940
11			39,9951
12			40,1612
13			39,9774
14			39,8682
15			39,7913
16			39,7763
17			39,9511
18			39,6784
19			40,0406
20			39,7327

Вариант 10

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	40,1780	41,1413	40,2169
2	39,8881	38,4547	40,0383
3	36,1688	41,3292	39,8272
4	37,9484	39,7048	39,7028
5	40,5572	38,6126	39,9518
6	40,2796	40,0240	39,8755
7	42,2308	40,2115	39,8806
8			39,7813
9			39,7573
10			39,7568
11			40,0259
12			40,0633
13			39,9844
14			39,7332
15			39,7881
16			39,9781
17			39,8162
18			39,8725
19			40,0493
20			40,0650

Вариант 11

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	42,1111	39,9100	40,0681
2	40,6613	38,4214	40,2998
3	37,7828	39,9079	40,1014
4	38,5337	40,3865	40,1780
5	41,7775	40,1009	40,0961
6	41,8707	39,9882	40,1152
7	42,4285	39,3513	40,1464
8			40,1303
9			40,1775
10			40,0512
11			40,1505
12			40,3343
13			40,2819
14			40,2980
15			40,2187
16			40,0637
17			40,1529
18			40,2791
19			40,2565
20			40,0354

Вариант 12

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	37,8599	40,7454	40,0943
2	39,9106	41,3578	40,2820
3	39,4709	39,1379	39,9999
4	40,5138	38,5661	40,1803
5	40,3065	41,4765	39,8302
6	41,8992	39,9172	40,3686
7	38,6657	41,4187	39,8744
8			40,2016
9			39,9715
10			39,9997
11			39,7602
12			39,7749
13			39,8887
14			39,7248
15			39,6642
16			39,8249
17			39,7323
18			40,3447
19			40,0385
20			40,0939

Вариант 13

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	37,9637	41,2674	40,1872
2	37,7570	38,7828	39,8151
3	39,3914	40,1533	40,2943
4	39,9707	38,7113	40,0279
5	39,0682	40,7962	40,3854
6	37,3984	40,2886	40,0408
7	41,9724	40,4820	39,8210
8			40,0277
9			39,8180
10			40,1073
11			39,6043
12			39,9603
13			40,2154
14			40,3863
15			39,9836
16			39,6414
17			40,0553
18			40,1778
19			39,9855
20			40,0244

Вариант 14

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	41,4323	41,4994	39,6233
2	37,3219	39,9996	39,6258
3	40,9356	40,5787	40,2822
4	39,1092	40,4486	39,8202
5	38,7977	41,4592	39,8988
6	39,2164	39,8002	40,2975
7	41,6212	39,9497	39,6854
8			40,3025
9			40,3557
10			40,3078
11			40,3570
12			39,6621
13			40,1417
14			40,1716
15			40,2216
16			40,0941
17			40,3825
18			39,9397
19			40,0444
20			40,0092

Вариант 15

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	39,3206	41,0146	39,8990
2	41,2020	41,1037	40,3674
3	41,0525	41,2536	40,1743
4	40,5223	40,0576	39,9334
5	37,5771	40,6055	40,2181
6	41,0765	38,5605	39,8257
7	42,0952	39,1970	40,3561
8			40,2038
9			39,6923
10			39,8882
11			39,9900
12			39,8155
13			39,8854
14			39,8336
15			40,3819
16			40,2949
17			39,7602
18			40,1459
19			39,6992
20			40,1872

Вариант 16

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	40,5871	39,1199	40,3247
2	41,3585	40,8978	39,8361
3	40,1397	41,2088	39,8330
4	39,5512	38,8966	40,2348
5	42,7445	40,4464	39,6687
6	37,6410	39,9300	39,9566
7	42,0780	38,8632	40,0279
8			40,3043
9			39,7888
10			40,2441
11			40,1614
12			39,9854
13			39,6551
14			40,3808
15			40,1052
16			40,1133
17			39,9308
18			40,2538
19			39,7754
20			40,0864

Вариант 17

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	39,4886	40,9185	39,9535
2	40,3161	40,1807	40,0618
3	38,3484	41,3219	39,6065
4	39,0329	38,9627	40,2859
5	38,1679	39,8402	39,9143
6	41,1786	40,9255	39,6965
7	39,7188	41,3503	40,1602
8			39,6589
9			40,0941
10			39,9718
11			39,6552
12			39,9877
13			40,0259
14			40,3974
15			39,7791
16			39,7002
17			39,8684
18			39,9071
19			40,3772
20			39,9244

Вариант 18

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	40,6652	40,2940	39,9058
2	42,7550	39,0288	39,9378
3	39,9695	38,9517	40,0936
4	38,3753	39,1508	40,1124
5	38,1320	40,8216	39,8547
6	38,5676	39,7497	40,3515
7	39,3179	38,5002	40,3288
8			39,6624
9			39,8409
10			40,1293
11			40,1529
12			40,3557
13			40,3037
14			40,3796
15			39,9949
16			39,7388
17			39,8434
18			39,8173
19			40,3345
20			39,6917

Вариант 19

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	41,5145	39,9596	39,7541
2	41,8930	39,5083	40,2192
3	38,9420	40,6397	39,7305
4	38,0046	39,0552	40,0564
5	40,7770	40,6512	40,1163
6	40,8290	40,9966	39,6010
7	39,5790	40,7952	40,0822
8			40,1137
9			40,3872
10			39,8277
11			40,1702
12			40,1751
13			40,2245
14			40,0489
15			39,6315
16			39,8145
17			40,0790
18			40,3569
19			39,9650
20			40,3728

Вариант 20

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	40,7686	41,1325	40,1475
2	39,8420	40,5474	39,9648
3	39,1135	39,1703	40,1591
4	39,8042	40,3445	40,2979
5	39,7442	40,0502	40,3159
6	41,2788	40,2911	40,1852
7	39,7088	40,2207	39,6065
8			40,3660
9			39,8369
10			39,6087
11			40,0572
12			39,8764
13			40,2167
14			40,3550
15			40,1652
16			40,0217
17			39,8540
18			39,6157
19			40,3225
20			39,9902

Вариант 21

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	37,5270	41,4084	40,3510
2	36,7168	39,1075	39,8427
3	39,2775	38,5338	40,1720
4	36,9072	38,8449	40,3386
5	37,3794	40,9859	40,1107
6	40,1811	38,9066	39,9294
7	36,9164	40,7225	40,2448
8			40,0526
9			40,1068
10			39,9819
11			39,9430
12			39,7153
13			39,7131
14			39,8596
15			39,9108
16			40,1810
17			39,9009
18			40,3962
19			39,6857
20			39,7192

Вариант 22

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	41,8082	40,0523	40,2105
2	40,7778	40,8307	39,9388
3	40,1934	40,3209	39,8227
4	40,9862	40,8679	39,7806
5	39,2956	40,5921	39,6253
6	40,2623	39,2526	40,2052
7	37,6887	41,3711	40,0429
8			40,0708
9			39,6696
10			40,1748
11			40,1914
12			40,3472
13			39,8277
14			40,3104
15			39,8285
16			39,8679
17			40,2698
18			40,0310
19			40,3871
20			40,1123

Вариант 23

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	38,8551	40,4509	40,1762
2	37,3999	39,0523	40,0471
3	36,9106	38,6698	40,2902
4	40,3658	40,8356	39,8435
5	37,3160	40,4239	39,9428
6	36,6813	39,7284	39,6501
7	38,0691	40,3749	39,5917
8			39,5265
9			39,6098
10			39,8802
11			39,6795
12			39,9529
13			39,9734
14			39,5666
15			39,6574
16			40,2212
17			39,5021
18			40,0262
19			40,0071
20			39,3394

Вариант 24

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	39,6949	40,7999	40,1656
2	40,1362	39,5281	39,8607
3	40,0650	39,8816	40,0530
4	43,8260	40,1347	40,1563
5	38,4034	41,5367	39,8010
6	38,2475	40,5332	40,0404
7	39,8522	41,4317	39,4926
8			40,0338
9			39,6427
10			40,0830
11			39,6155
12			39,7006
13			39,7702
14			39,5592
15			39,5374
16			39,6342
17			40,0180
18			39,6191
19			40,0809
20			39,6360

Вариант 25

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	36,5557	38,8708	40,6705
2	41,8668	39,9508	39,7150
3	38,5776	40,1828	40,0231
4	40,0676	38,6641	40,4770
5	38,7745	38,8005	39,9045
6	40,2500	38,2667	39,9739
7	41,8691	41,2614	39,6186
8			39,7679
9			40,0824
10			39,6621
11			40,2847
12			40,2644
13			40,3109
14			40,1143
15			39,6093
16			40,2840
17			39,6067
18			39,4465
19			40,1339
20			39,7142

Вариант 26

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	37,5349	38,4158	39,8818
2	37,0784	40,8607	39,5074
3	41,8270	37,3320	39,9634
4	38,9458	39,1314	40,1767
5	39,9879	37,6242	39,6808
6	38,1221	39,6896	39,4599
7	38,7911	41,1261	39,7436
8			40,3997
9			40,1183
10			39,8091
11			39,5097
12			39,9844
13			40,0131
14			39,9635
15			39,8242
16			39,9516
17			40,2696
18			39,9322
19			39,8695
20			40,0070

Вариант 27

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	38,9779	40,0899	39,7532
2	41,7094	41,3739	39,6775
3	36,9991	39,2408	40,3787
4	41,2241	39,5782	39,6227
5	37,1244	39,4313	39,6927
6	37,4857	40,1713	40,1257
7	36,7341	40,5032	40,1670
8			40,0359
9			39,5987
10			39,5659
11			39,7202
12			39,6443
13			39,5824
14			39,9425
15			39,5713
16			39,4100
17			40,2346
18			39,8899
19			39,7535
20			39,9336

Вариант 28

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	38,3771	41,7381	39,6048
2	40,5984	40,7411	40,0996
3	35,0493	41,7108	40,3756
4	39,9710	38,5289	40,2068
5	36,7340	40,6640	39,6315
6	35,9170	39,8925	39,4287
7	39,4958	41,5350	40,0990
8			40,3906
9			39,4988
10			39,9740
11			39,8954
12			40,0662
13			39,7521
14			40,1496
15			39,9957
16			40,0187
17			40,1781
18			39,9777
19			39,8628
20			40,2420

Вариант 29

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	37,8885	42,4648	39,6667
2	38,5252	38,6038	39,9993
3	41,1453	41,4957	39,8173
4	38,8634	40,3570	39,7856
5	43,9510	38,6700	39,6912
6	36,2091	41,6191	39,4909
7	37,6935	40,1471	40,0880
8			39,8188
9			39,5031
10			39,9301
11			40,0688
12			39,5021
13			39,7474
14			39,6050
15			40,0723
16			39,5563
17			39,8681
18			40,0457
19			39,9928
20			39,6972

Вариант 30

Номер промера	Содержание этанола, %		
	а	б	в
1	40,1620	42,4510	39,9430
2	40,4025	39,7734	39,7911
3	41,0122	42,5108	39,8183
4	36,9319	39,8947	39,8616
5	41,6188	38,8608	39,9417
6	38,8725	41,1405	39,6384
7	37,3990	40,5791	39,7966
8			39,8349
9			39,5637
10			39,5229
11			39,6715
12			39,6279
13			39,8475
14			39,8766
15			39,5947
16			39,6519
17			39,7437
18			39,8044
19			39,5933
20			39,7219

Задание 3

Используя данные двумерной выборочной совокупности (таблица 3):

1. Построить градуировочную кривую, используя программы Sigma Plot и Microsoft Excel. Используя уравнение Михаэлиса – Ментен, произвести расчет точечной и интервальной оценки максимальной скорости (V_{\max}) и константы Михаэлиса (K_M) (с помощью программы Sigma Plot). Значение константы Михаэлиса принять в качестве оценки верхней границы линейной области.
2. Произвести расчет точечной оценки коэффициента корреляции (с помощью компьютерных программ и по статистическим формулам), используя данные таблицы 3 для всей исследуемой области концентраций и для линейной области градуировочной кривой. Сделать вывод о коррелируемости отклика сенсора и концентрации для всей исследуемой области концентраций и для линейной области.
3. Произвести расчет точечной и интервальной оценки параметров линейной регрессии (с помощью компьютерных программ и по статистическим формулам). Рассчитать коэффициент чувствительности с доверительным интервалом.
4. Произвести расчет точечной оценки нижней границы диапазона определяемых концентраций c_n .
5. Произвести расчет точечной оценки предела обнаружения c_{\min} , при заданной доверительной вероятности $P=0,95$, используя данные выборки холостого опыта (таблица 4) и найденное значение коэффициента чувствительности.

3.1. Теоретические сведения

При определении количества компонента измеряется величина аналитического сигнала (физической величины, функционально связанной с содержанием компонента): масса осадка, сила тока, интенсивность спектральных линий и т.д. Содержание определяемого компонента рассчитывают с использованием функциональной зависимости: аналитический сигнал – содержание, которую можно представить как $y = f(c)$. Эта зависимость устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Для определения неизвестного количества (или концентрации) определяемого компонента используют один из трех методов: метод градуировочного графика, метод стандартов или метод добавок.

Наиболее часто используют метод градуировочного графика. При этом строят график в координатах аналитический сигнал – содержание (или концентрация) компонента в диапазоне определяемых содержаний с использованием образцов с точно известным содержанием определяемого компонента. Уравнение калибровочного графика получают методом наименьших квадратов (МНК), позволяющим вычислить величины коэффициентов уравнения. Наиболее просто установить коэффициенты линейной регрессии. Если зависимость более сложная, например экспоненциальная, логарифмическая и т.д., то для построения нелинейного градуировочного графика требуется большее число экспериментальных данных и результат определения бывает менее точным. На практике обычно нелинейные зависимости сводят к линейным соответствующей заменой переменных.

Если мы имеем двумерную выборку из n экспериментальных точек $(x_1, y_1); (x_2, y_2) \dots (x_n, y_n)$ и зависимость y от x выражена линейным уравнением:

$$y = a + bx,$$

то метод наименьших квадратов приводит к следующим формулам для вычисления коэффициентов уравнения линейной регрессии (суммирование по i от 1 до n):

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

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

Для градуировочной прямой, проходящей через начало координат и описываемой уравнением $y=bx$, МНК дает значение:

$$b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}$$

Можно рассчитать доверительные интервалы для параметров a и b градуировочного графика, полученного с применением МНК. Дисперсия, характеризующая рассеяние экспериментальных значений y для n образцов сравнения относительно рассчитанной прямой $Y=a+bx$, определяется выражением:

$$V_0 = \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{n-2} = \frac{\sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i}{n-2}$$

Дисперсии параметров a и b равны:

$$V_a = V_0 \frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = V_0 \frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$V_b = V_0 \frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = V_0 \frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2},$$

где:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Из дисперсий можно рассчитать стандартные отклонения и доверительные интервалы для a и b :

$$a \pm s_a t_{Pf}$$

$$b \pm s_b t_{Pf},$$

где P - доверительную вероятность, обычно принимают равной 0,95, а число степеней свободы рассчитывают по формуле: $f = n - 2$.

Корреляция (корреляционная зависимость) — статистическая взаимосвязь двух или нескольких случайных величин (либо величин, которые можно с некоторой допустимой степенью точности считать таковыми). При этом изменения значений одной или нескольких из этих величин сопутствуют систематическому изменению значений другой или других величин. Математической мерой корреляции двух случайных величин служит коэффициент корреляции. Коэффициент корреляции рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)(n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}}$$

Критерием наличия корреляции между величинами x и y является неравенство: $R_{\text{эксп}} > R_{\text{кр}}$ ($P=0,95$; $f= n-2$). Значения $R_{\text{кр}}$ приведены в приложении 4.

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

$$S = \frac{dy}{dc}$$

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

Использование величины коэффициента чувствительности для описания чувствительности имеет ряд недостатков. Во-первых, коэффициент чувствительности - величина размерная (размерность зависит от размерности аналитического сигнала), поэтому сопоставление коэффициентов чувствительности для принципиально разных (различающихся по природе аналитического сигнала) методов невозможно. Во-вторых, сопоставление величин S - даже одинаковой размерности - имеет смысл действительно только "при прочих равных условиях", т.е. в первую очередь при одинаковой точности измерения аналитических сигналов. В то же время эта точность может меняться от методики к

методике. Поэтому для характеристики чувствительности используют еще две величины, называемые пределом обнаружения и нижней границей определяемых содержаний (концентраций).

Предел обнаружения (c_{\min}) - это наименьшее содержание (концентрация) вещества, которое может быть обнаружено данной методикой с доверительной вероятностью P (имеет размерность массы, количества вещества или концентрации). Таким образом, предел обнаружения (как это и следует из названия) характеризует методику с точки зрения возможностей качественного анализа.

Предел обнаружения c_{\min} соответствует минимальному аналитическому сигналу y_{\min} , значимо превышающему сигнал фона y_0 . Величины аналитических сигналов для малых концентраций часто не подчиняются нормальному распределению, поэтому для оценки значимости различия между сигналами вместо строгого критерия Стьюдента применяют упрощенный:

$$\frac{y - y_0}{s_0} > 3$$

Здесь $s_0 = s(y_0)$ - стандартное отклонение фонового сигнала. Если оно известно достаточно надежно (рассчитано из 20-25 параллельных измерений y_0), то критерий обеспечивает доверительную вероятность около 0,95 и при отклонениях распределения сигналов от нормального. Таким образом, $y_{\min} = y_0 + 3s_0$. Если градуировочная функция линейна, то, подставив это значение в уравнение градуировочной функции $y = Sc + y_0$, получаем выражение для предела обнаружения:

$$c_{\min} = \frac{3s_0}{S}$$

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

(массы, количества вещества) - независимо от природы аналитического сигнала.

Для характеристики возможностей методики с точки зрения количественного анализа используют величину, называемую нижней границей определяемых содержаний (c_n). Это минимальное содержание (концентрация) компонента, которое можно определить с заданной степенью точности, характеризуемой предельно допустимой величиной относительного стандартного отклонения $s_r(c)_{\max}$. Очевидно, что $c_n > c_{\min}$. Для нахождения c_n следует определить ряд значений $s_r(c)$ при различных концентрациях, по полученным значениям построить экспериментальную зависимость относительного стандартного отклонения $s_r(c)$ от c (имеющую вид убывающей кривой - обычно близкой к гиперболе) и найти концентрацию, начиная с которой величины $s_r(c)$ становятся меньше, чем заданное предельное значение $s_r(c)_{\max}$. Часто принимают $s_r(c)_{\max} = 0,33$. Существуют и другие, упрощенные способы оценки c_n . В частности, часто принимают величину c_n равной $k \cdot c_{\min}$, где коэффициент k выбирают обычно равным 3.

3.2. Пример выполнения задания 3

Таблица 3. Данные для построения градуировочного графика.

№	Концентрация, моль/дм ³	Ответы биосенсора, нА/мин		
1	0,01249	1,3932	1,4142	1,4172
2	0,02499	2,226	2,1072	2,2398
3	0,03749	2,6256	2,5788	2,6148
4	0,04998	3,0936	3,2466	3,213
5	0,06246	3,978	3,9948	3,9792
6	0,07494	4,5258	4,491	4,4388
7	0,08742	4,8378	4,8264	4,8792
8	0,0999	5,4348	5,4708	5,4738
9	0,1124	6,7278	6,7758	6,7818
10	0,1248	7,8258	7,7376	8,1402
11	0,1996	10,9213	10,8732	10,9122
12	0,2494	13,5432	13,6234	13,6322
13	0,3736	15,6875	15,8634	15,7623
14	0,4975	17,487	18,192	18,5592
15	0,6211	19,4958	19,1346	19,8006
16	0,7444	20,315	20,2165	20,1127
17	0,8674	20,7865	20,8321	20,7699
18	0,9901	21,1132	21,0987	21,1322

Таблица 4. Выборка для контрольного (холостого) опыта.

Номер опыта	Ответы биосенсора, нА/мин
1	0,29099
2	0,14802
3	0,252419
4	0,21633
5	0,283749
6	0,13686
7	0,30604

1. Построение градуировочной кривой в программах Sigma Plot и Microsoft Excel. Расчет точечной и интервальной оценки максимальной скорости (V_{\max}) и константы Михаэлиса (K_M).

Данные для построения градуировочного графика.

№	Концентрация (x_i), моль/дм ³	Ответы биосенсора (y_i), нА/мин			Среднее значение (\bar{y}), нА/мин	Стандартное отклонение ($s_{(y)}$), нА/мин	Доверительный интервал, нА/мин
1	0,01249	1,3932	1,4142	1,4172	1,4082	0,013077	0,014797
2	0,02499	2,226	2,1072	2,2398	2,191	0,072900	0,082493
3	0,03749	2,6256	2,5788	2,6148	2,6064	0,024505	0,027729
4	0,04998	3,0936	3,2466	3,213	3,1834	0,080410	0,09099
5	0,06246	3,978	3,9948	3,9792	3,984	0,009372	0,010606
6	0,07494	4,5258	4,491	4,4388	4,4852	0,043789	0,049551
7	0,08742	4,8378	4,8264	4,8792	4,8478	0,027784	0,03144
8	0,0999	5,4348	5,4708	5,4738	5,4598	0,021703	0,024558
9	0,1124	6,7278	6,7758	6,7818	6,7618	0,029597	0,033492
10	0,1248	7,8258	7,7376	8,1402	7,9012	0,211626	0,239473

11	0,1996	10,9213	10,8732	10,9122	10,9022	0,025552	0,028914
12	0,2494	13,5432	13,6234	13,6322	13,5996	0,049042	0,055495
13	0,3736	15,6875	15,8634	15,7623	15,7711	0,088277	0,099893
14	0,4975	17,487	18,192	18,5592	18,0794	0,544897	0,616597
15	0,6211	19,4958	19,1346	19,8006	19,477	0,333398	0,377268
16	0,7444	20,315	20,2165	20,1127	20,2147	0,101162	0,114473
17	0,8674	20,7865	20,8321	20,7699	20,7962	0,032207	0,036445
18	0,9901	21,1132	21,0987	21,1322	21,1147	0,016800	0,019011

$i = 18, j = 3.$

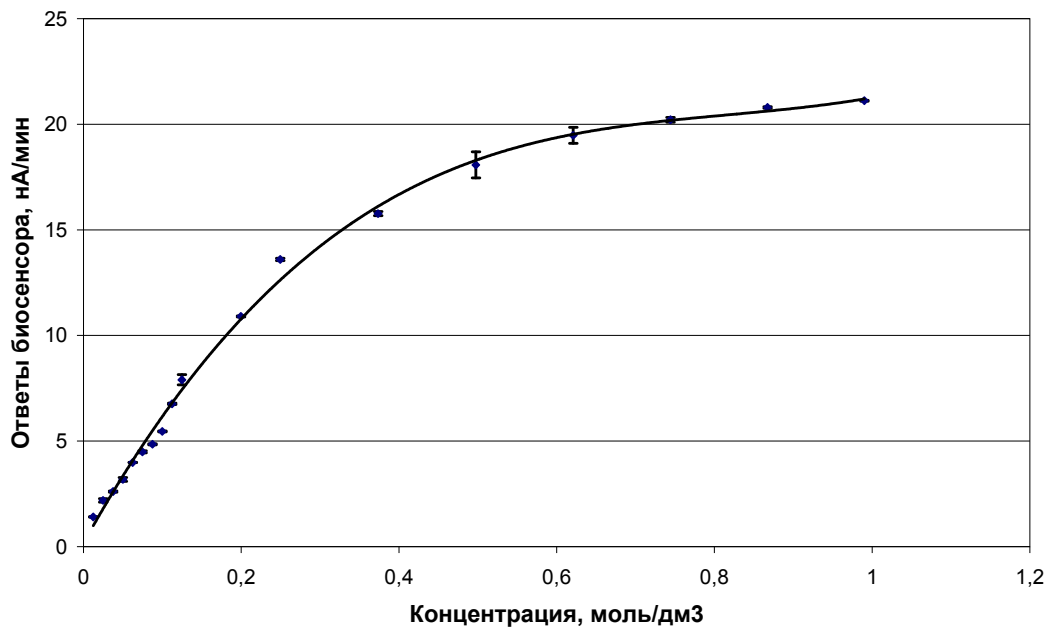


Рисунок 1. График зависимости ответа биосенсора от концентрации субстрата, построенный в программе Microsoft Excel.

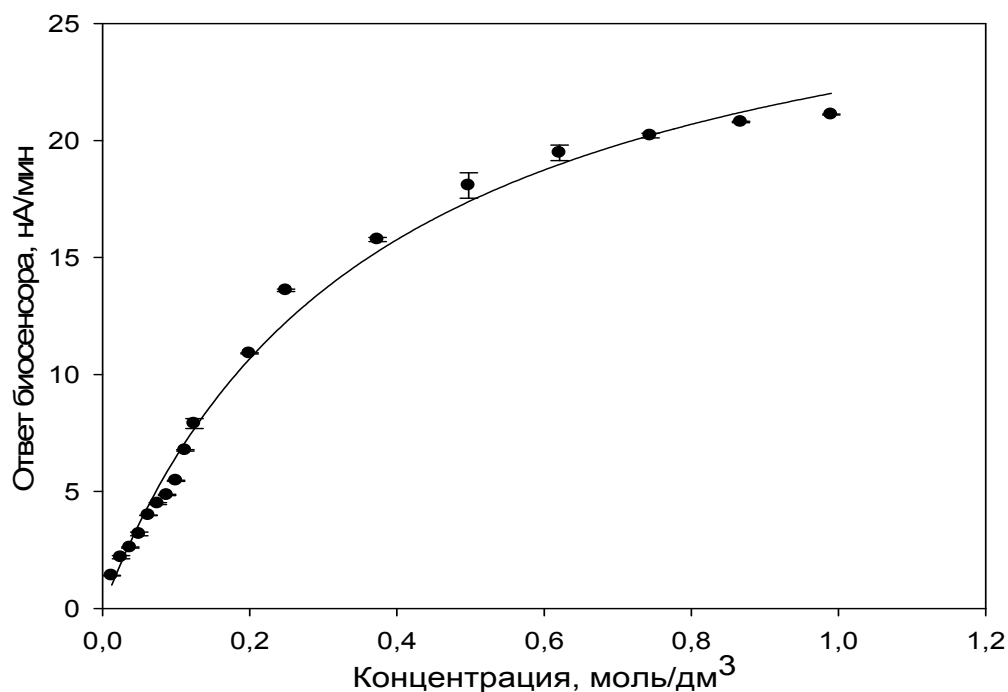


Рисунок 2. График зависимости ответа биосенсора от концентрации субстрата, построенный в программе Sigma Plot.

Зависимость начальной скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата описывается гиперболической функцией – уравнением Михаэлиса-Ментен:

$$V = \frac{V_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

где V - скорость ферментативной реакции, V_{\max} - максимальная скорость ферментативной реакции при полном насыщении фермента субстратом, K_M – константа Михаэлиса, $[S]$ – концентрация субстрата.

Расчет точечной и интервальной оценки максимальной скорости (V_{\max}) и константы Михаэлиса (K_M) (с помощью программы Sigma Plot).

Точечная оценка:

$$K_M = 0,3639$$

$$V_{\max} = 30,1077$$

Интервальная оценка:

$$K_M = 0,36 \pm 0,02$$

$$V_{\max} = 30,1 \pm 0,6$$

Доверительный интервал рассчитывали по формуле:

$$\Delta = St.Er. \cdot t(P, f),$$

где $t(P, f)$ - коэффициент Стюдента; $St.Er.$ - стандартная ошибка, определяемая отношением стандартного отклонения к \sqrt{n} , величина стандартной ошибки автоматически рассчитывается программой SigmaPlot.

2. Расчет точечной оценки коэффициента корреляции (с помощью компьютерных программ и по статистическим формулам).

$$R = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)(n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}}$$

а) для всей исследуемой области концентраций:

№	x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	y_i^2
1	0,01249	1,4082	0,017588	0,000156	1,983027
2	0,02499	2,191	0,054753	0,000625	4,800481
3	0,03749	2,6064	0,097714	0,001406	6,793321
4	0,04998	3,1834	0,159106	0,002498	10,13404
5	0,06246	3,984	0,248841	0,003901	15,87226
6	0,07494	4,4852	0,336121	0,005616	20,11702
7	0,08742	4,8478	0,423795	0,007642	23,50116
8	0,0999	5,4598	0,545434	0,00998	29,80942
9	0,1124	6,7618	0,760026	0,012634	45,72194
10	0,1248	7,9012	0,98607	0,015575	62,42896
11	0,1996	10,9022	2,176079	0,03984	118,858
12	0,2494	13,5996	3,39174	0,0622	184,9491
13	0,3736	15,7711	5,892083	0,139577	248,7276
14	0,4975	18,0794	8,994502	0,247506	326,8647
15	0,6211	19,477	12,09716	0,385765	379,3535
16	0,7444	20,2147	15,04782	0,554131	408,6341
17	0,8674	20,7962	18,03862	0,752383	432,4819

18	0,9901	21,1147	20,90566	0,980298	445,8306
Σ	5,22997	182,7837	90,17313	3,221733	2766,861

$$R = \frac{18 \cdot 90,173 - 5,23 \cdot 182,78}{\sqrt{(18 \cdot 3,22 - 5,23^2)(18 \cdot 2766,86 - 182,78^2)}} = 0,9450$$

Коэффициент корреляции, рассчитанный в программе Microsoft Excel:

$$R^2 = 0,886$$

$$R = 0,941$$

Коэффициент корреляции рассчитанный в программе Sigma Plot:

$$R^2 = 0,9918$$

$$R = 0,9959$$

Значения коэффициента корреляции для всей области концентраций.

Коэффициент корреляции		
Расчет по формулам	Microsoft Excel	Sigma Plot
0,9450	0,9410	0,9459

Сравниваем $R_{\text{эксп}}$ с критическим значением коэффициента корреляции Пирсона для уровня значимости 0,05 ($P=0,95$) и числа степеней свободы $f = n - 2 = 18 - 2 = 16$: $R_{(0,05;16)} = 0,4683$

Так как $R_{\text{эксп}} > R_{(0,05;16)}$ нуль – гипотеза выполняется, т.е. между значениями x и y существует зависимость.

б) для линейной области градуировочной кривой

Верхней границей линейного участка градуировочной кривой является точка $K_M = 0,3639$.

№	x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	y_i^2
1	0,01249	1,4082	0,017588	0,000156	1,983027
2	0,02499	2,191	0,054753	0,000625	4,800481
3	0,03749	2,6064	0,097714	0,001406	6,793321
4	0,04998	3,1834	0,159106	0,002498	10,13404
5	0,06246	3,984	0,248841	0,003901	15,87226

6	0,07494	4,4852	0,336121	0,005616	20,11702
7	0,08742	4,8478	0,423795	0,007642	23,50116
8	0,0999	5,4598	0,545434	0,00998	29,80942
9	0,1124	6,7618	0,760026	0,012634	45,72194
10	0,1248	7,9012	0,98607	0,015575	62,42896
11	0,1996	10,9022	2,176079	0,03984	118,858
12	0,2494	13,5996	3,39174	0,0622	184,9491
Σ	1,13587	67,3306	9,197267	0,162073	524,9687

$$R = \frac{12 \cdot 9,197 - 1,136 \cdot 67,33}{\sqrt{(12 \cdot 0,162 - 1,136^2)(12 \cdot 524,969 - 67,33^2)}} = 0,9972$$

Коэффициент корреляции рассчитанный в программе Microsoft Excel:

$$R^2 = 0,993$$

$$R = 0,9965$$

Коэффициент корреляции рассчитанный в программе Sigma Plot:

$$R^2 = 0,9891$$

$$R = 0,9934$$

Значения коэффициента корреляции для линейной области концентраций.

Коэффициент корреляции		
Ручной расчет	Microsoft Excel	Sigma Plot
0,9972	0,9965	0,9967

Сравниваем $R_{\text{эксп}}$ с критическим значением коэффициента корреляции Пирсона для уровня значимости 0,05 ($P=0,95$) и числа степеней свободы $f = n - 2 = 12 - 2 = 10$: $R_{(0,05;10)} = 0,5760$

Так как $R_{\text{эксп}} > R_{(0,05;8)}$, то нуль – гипотеза выполняется, т.е. между значениями x и y существует зависимость.

3. Расчет точечной и интервальной оценки параметров линейной регрессии (с помощью компьютерных программ и по статистическим формулам). Расчет коэффициента чувствительности с доверительным интервалом.

Зависимость аналитического сигнала (y), в данном случае ответ сенсора в нА/мин, от концентрации (x) в моль/ дм³, можно выразить линейным уравнением: $y = a + bx$,

Коэффициенты a и b можно найти методом наименьших квадратов. Для их вычисления используют следующие формулы:

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

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

Расчет сумм:

№	x_i	x_i^2	y_i	y_i^2	$x_i y_i$
1	0,012490	0,000156	1,408200	1,983027	0,017588
2	0,024990	0,000625	2,191000	4,800481	0,054753
3	0,037490	0,001406	2,606400	6,793321	0,097714
4	0,049980	0,002498	3,183400	10,134036	0,159106
5	0,062460	0,003901	3,984000	15,872256	0,248841
6	0,074940	0,005616	4,485200	20,117019	0,336121
7	0,087420	0,007642	4,847800	23,501165	0,423795
8	0,099900	0,009980	5,459800	29,809416	0,545434
9	0,112400	0,012634	6,761800	45,721939	0,760026
10	0,124800	0,015575	7,901200	62,428961	0,986070
11	0,199600	0,039840	10,902200	118,857965	2,176079
12	0,249400	0,062200	13,599600	184,949120	3,391740
Σ	1,1359	0,16207	67,3306	524,968	9,197

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{12 \cdot 9,197 - 1,1359 \cdot 67,3306}{12 \cdot 0,162 - 1,1359^2} = 51,8385$$

$$a = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{n} = \frac{67,3306 - 51,8386 \cdot 1,1359}{12} = 0,7039$$

$y = 51,8385x + 0,7039$ – линейное уравнение градуировочной прямой.

Рассчитаем доверительные интервалы для параметров a и b градуировочного графика. Дисперсия, характеризующая рассеяние экспериментальных значений y для n образцов сравнения относительно рассчитанной прямой $y = a + bx$, определяется выражением:

$$V_0 = \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{n-2} = \frac{\sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i}{n-2}$$

$$V_0 = \frac{524,9687 - 0,7039 \cdot 67,3306 - 51,8385 \cdot 9,197}{12-2} = 0,08005$$

Дисперсии параметров a и b равны:

$$V_a = V_0 \frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = V_0 \frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$V_b = V_0 \frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = V_0 \frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$V_a = 0,08005 \frac{0,162}{12 \cdot 0,05455} = 0,01981$$

$$V_b = 0,08005 \frac{1}{0,05455} = 1,4675$$

Из дисперсии рассчитываем стандартные отклонения:

$$S_a = \sqrt{V_a} = \sqrt{0,01981} = 0,1407$$

$$S_b = \sqrt{V_b} = \sqrt{1,4675} = 1,2114$$

Рассчитаем доверительные интервалы для a и b :

$$a \pm s_a t_{Pf}$$

$$b \pm s_b t_{Pf}$$

где $P = 0,95$; $f = n - 2 = 12 - 2 = 10$

$$t_{(0,95;10)} = 2,23$$

$s_a t_{Pf} = 0,1407 \cdot 2,23 = 0,3138$ (значения доверительных интервалов округляются до одной значащей цифры)

$$a = 0,7 \pm 0,3 \text{ нА/мин}$$

$$s_b t_{Pf} = 1,2114 \cdot 2,23 = 2,7014$$

$$b = 52 \pm 3 \frac{\text{нА} \cdot \text{дм}^3}{\text{мин} \cdot \text{моль}} \text{ (коэффициент чувствительности)}$$

Уравнение прямой: $y = 52x + 0,7$

Расчет и построение градуировочного графика
с помощью программы Microsoft Excel

Данные для построения градуировочного графика.

№	Концентрация, моль/ дм ³	Ответы биосенсора, нА/мин			Среднее значение, нА/мин	Стандартное отклонение, нА/мин	Доверительный интервал, нА/мин
1	0,01249	1,3932	1,4142	1,4172	1,4082	0,013077	0,014797
2	0,02499	2,226	2,1072	2,2398	2,191	0,072900	0,082493
3	0,03749	2,6256	2,5788	2,6148	2,6064	0,024505	0,027729
4	0,04998	3,0936	3,2466	3,213	3,1834	0,080410	0,09099
5	0,06246	3,978	3,9948	3,9792	3,984	0,009372	0,010606
6	0,07494	4,5258	4,491	4,4388	4,4852	0,043789	0,049551
7	0,08742	4,8378	4,8264	4,8792	4,8478	0,027784	0,03144
8	0,0999	5,4348	5,4708	5,4738	5,4598	0,021703	0,024558
9	0,1124	6,7278	6,7758	6,7818	6,7618	0,029597	0,033492
10	0,1248	7,8258	7,7376	8,1402	7,9012	0,211626	0,239473
11	0,1996	10,9213	10,8732	10,9122	10,9022	0,025552	0,028914
12	0,2494	13,5432	13,6234	13,6322	13,5996	0,049042	0,055495

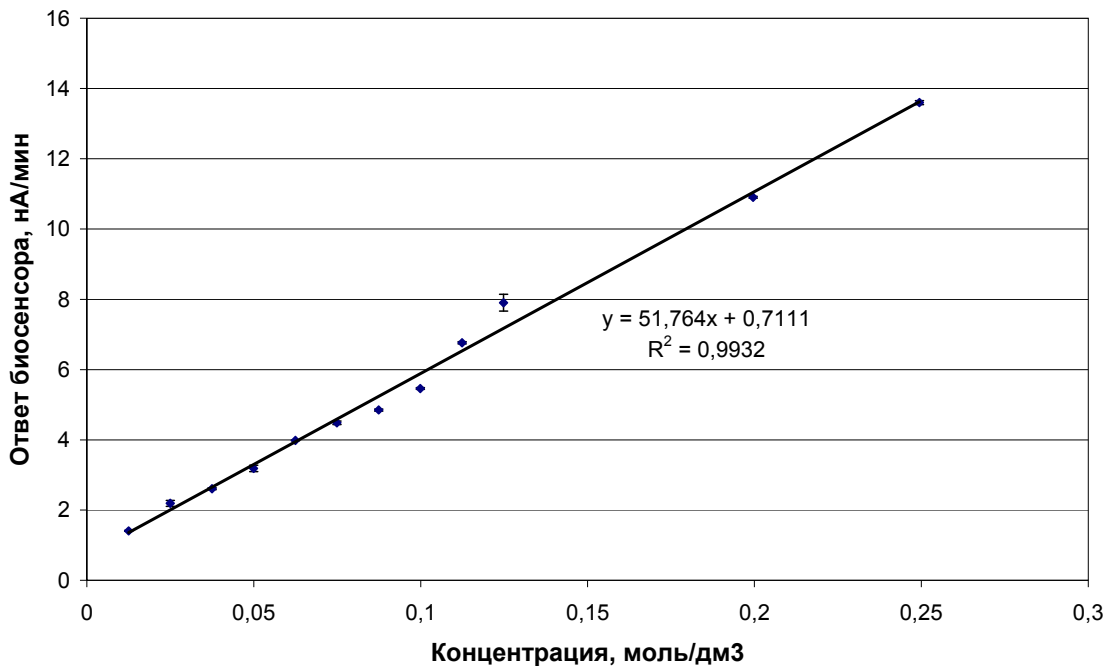


Рисунок 3. График зависимости ответа биосенсора от концентрации субстрата, построенный в программе Microsoft Excel (линейная область).

С помощью программы Microsoft Excel можно рассчитать только параметры a и b линейной регрессии.

Расчет и построение грауировочного графика с помощью программы Sigma Plot

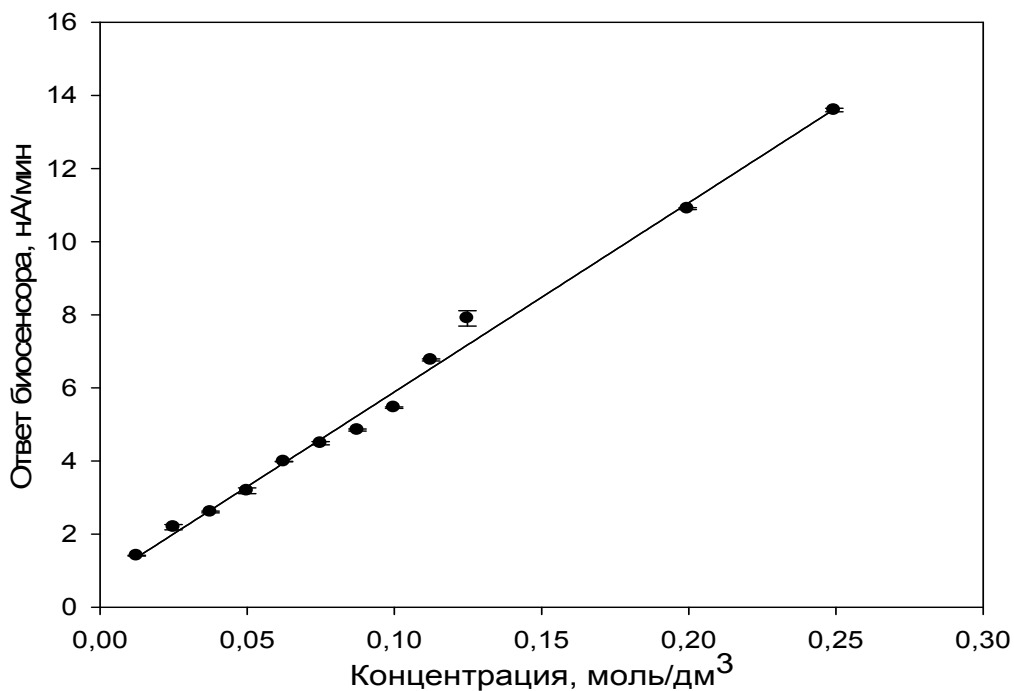


Рисунок 4. График зависимости ответа биосенсора от концентрации субстрата, построенный в программе Sigma Plot (линейная область).

Уравнение прямой: $y = 51,7631x + 0,7113$; $s_a = 0,0872$, $s_b = 0,7504$

$$a \pm s_a t_{Pf}$$

$$b \pm s_b t_{Pf}$$

где $P = 0,95$; $f = n - 2 = 12 - 2 = 10$

$$t_{(0,95;10)} = 2,23$$

$$s_a t_{Pf} = 0,0872 \cdot 2,23 = 0,1945$$

$$a = 0,7 \pm 0,2 \text{ нА/мин}$$

$$s_b t_{Pf} = 0,7504 \cdot 2,23 = 1,6734$$

$$b = 52 \pm 2 \frac{\text{нА} \cdot \text{дм}^3}{\text{мин} \cdot \text{моль}}$$

Сравнение данных полученных при ручном расчете и с помощью компьютерных программ.

Параметры	Sigma Plot	Microsoft Excel	По формулам
$b, \frac{\text{нА} \cdot \text{дм}^3}{\text{мин} \cdot \text{моль}}$	52 ± 2	51,764	52 ± 3
$a, \text{ нА/мин}$	$0,7 \pm 0,2$	0,7111	$0,7 \pm 0,3$
Уравнение прямой	$y = 52x + 0,7$	$y = 51,764x + 0,7111$	$y = 52x + 0,7$

4. Расчет точечной оценки нижней границы диапазона определяемых концентраций c_{\min} (мкмоль/ дм³).

Коэффициент чувствительности равен $S = 52$

Стандартные отклонения концентрации $s(c)$ и аналитического сигнала s_y

связаны формулой: $s(c) = \frac{s_y}{S}$, где S – коэффициент чувствительности.

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{m-1}},$$

где m – число параллельных промеров аналитического сигнала y_i при данной концентрации аналита.

Тогда относительные стандартные отклонения по концентрации рассчитывают по формуле: $s_r(c) = \frac{s_y}{S \cdot c}$

№	Концентрация, моль/л	Стандартное отклонение (s_y), нА/мин	$s_r(c)$
1	0,01249	0,013077	0,020134103
2	0,02499	0,072900	0,056099521
3	0,03749	0,024505	0,012569861
4	0,04998	0,080410	0,030939184
5	0,06246	0,009372	0,002885631
6	0,07494	0,043789	0,011236949
7	0,08742	0,027784	0,006111999
8	0,0999	0,021703	0,004177742
9	0,1124	0,029597	0,005063868
10	0,1248	0,211626	0,032610021
11	0,1996	0,025552	0,002461844
12	0,2494	0,049042	0,003781508
13	0,3736	0,088277	0,00454399
14	0,4975	0,544897	0,021062891
15	0,6211	0,333398	0,010322814
16	0,7444	0,101162	0,002613411
17	0,8674	0,032207	0,000714048
18	0,9901	0,016800	0,000326307

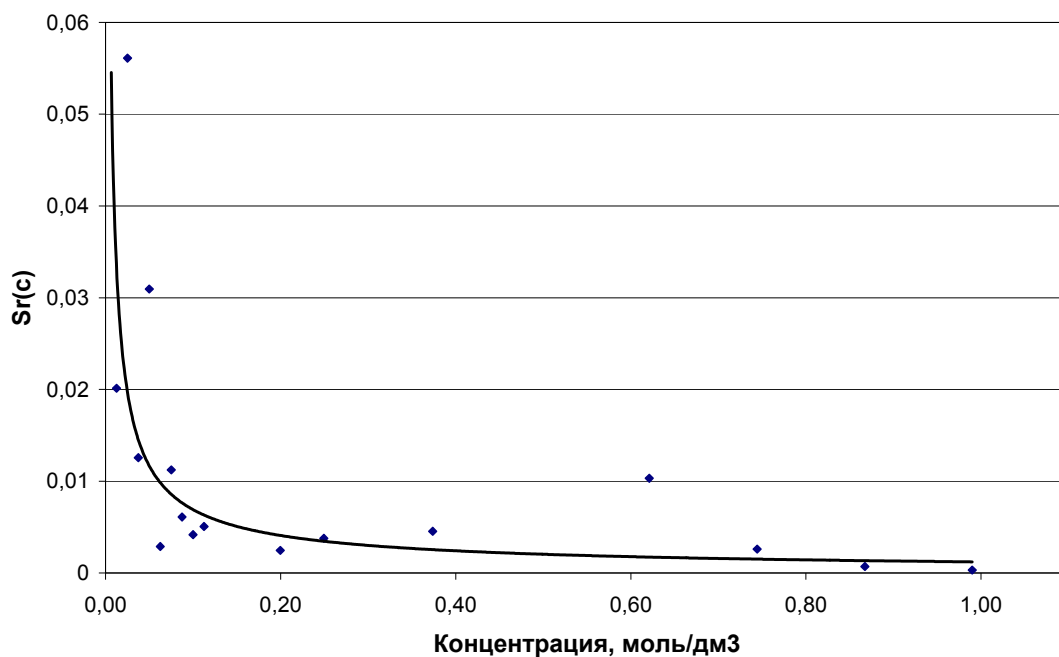


Рисунок 5. Расчет нижней границы диапазона определяемых концентраций

При $s_t(c) = 0,33$

$c_n = 0,016 \text{ моль/дм}^3 = 16 \text{ ммоль/дм}^3$ (округляют до 1-2 значащих цифр)

5. Расчет точечной оценки предела обнаружения C_{min} .

Найдем среднее значение откликов биосенсора в контрольных опытах (таблица 4):

Номер опыта	Ответы биосенсора, нА/мин	$ x_i - \bar{x} $	$ x_i - \bar{x} ^2$
1	0,29099	0,05749	0,003305
2	0,14802	0,08548	0,007307
3	0,252419	0,0189	0,000358
4	0,21633	0,0172	0,000295
5	0,283749	0,0502	0,002525
6	0,13686	0,0966	0,009339
7	0,30604	0,07254	0,005262
Σ			0,028391

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 0,2335,$$

где n – число параллельных измерений контрольного опыта (в данном примере n=7).

Рассчитаем стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,02839}{7-1}} = 0,06879$$

Коэффициент чувствительности: S = 52

Рассчитаем предел обнаружения:

$$c_{\min} = \frac{3s_0}{S} = \frac{3 \cdot 0,06879}{52} = 0,003968 \text{ моль/дм}^3 \approx 4 \text{ ммоль/ дм}^3$$

$$c_n = 3 \cdot c_{\min.} = 3 \cdot 0,003968 = 0,011904 \text{ моль/дм}^3 \approx 12 \text{ ммоль/дм}^3$$

3.3. Варианты задания 3

Вариант 1

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	0,102	0,149	0,217
0,050	2,046	2,544	2,406
0,125	5,698	5,344	5,518
0,175	8,244	8,610	8,436
0,250	12,246	15,570	13,602
0,500	20,724	18,126	19,704
1,250	27,372	26,286	25,596
1,750	29,958	28,866	30,006
2,500	33,738	32,832	35,274

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,273
2	0,262
3	0,277
4	0,276
5	0,288
6	0,255
7	0,274

Вариант 2

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	0,056	0,081	0,119
0,050	1,116	1,392	1,314
0,125	4,206	4,014	4,110
0,175	4,506	4,704	4,614
0,250	6,696	8,508	7,434
0,500	11,328	9,906	10,770
1,250	14,964	14,370	13,992
1,750	16,374	15,780	16,404
2,500	18,444	17,946	19,284

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,229
2	0,451
3	0,370
4	0,204
5	0,165
6	0,297
7	0,388

Вариант 3

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	0,102	0,162	0,219
0,050	2,122	2,740	2,403
0,125	8,061	7,760	7,594
0,175	8,898	9,099	9,088
0,250	12,487	15,798	13,769
0,500	20,542	18,139	21,436
1,250	27,353	26,603	26,860
1,750	30,685	30,040	29,891
2,500	34,815	34,597	37,992

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,229
2	0,451
3	0,370
4	0,204
5	0,165
6	0,297
7	0,388

Вариант 4

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы нА/мин		
0,025	3,228	3,318	2,950
0,050	4,494	4,212	4,190
0,125	7,626	7,830	7,210
0,175	13,710	12,462	12,642
0,250	26,376	24,822	25,830
0,500	43,092	42,930	44,376
1,250	78,252	73,752	78,108
1,750	88,638	86,292	87,378
2,500	119,526	115,446	117,378

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,601
2	0,576
3	0,610
4	0,606
5	0,593
6	0,562
7	0,603

Вариант 5

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	0,053	0,077	0,113
0,050	1,064	1,323	1,251
0,125	2,963	2,779	2,869
0,175	4,287	4,477	4,387
0,250	6,368	8,096	7,073
0,500	10,777	9,426	10,246
1,250	14,233	13,669	13,310
1,750	15,578	15,010	15,603
2,500	17,544	17,073	18,343

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,478
2	0,421
3	0,398
4	0,456
5	0,555
6	0,333
7	0,546

Вариант 6

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	0,102	0,141	0,220
0,050	2,131	2,445	2,311
0,125	5,859	5,334	5,460
0,175	7,947	8,370	8,025
0,250	13,097	15,360	12,872
0,500	22,456	16,985	20,301
1,250	26,393	26,252	24,459
1,750	29,259	30,999	32,697
2,500	35,999	34,688	38,456

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,413
2	0,497
3	0,398
4	0,421
5	0,461
6	0,303
7	0,154

Вариант 7

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	0,071	0,104	0,152
0,050	1,432	1,781	1,684
0,125	3,989	3,741	3,863
0,175	5,771	6,027	5,905
0,250	8,572	10,899	9,521
0,500	14,507	12,688	13,793
1,250	19,160	18,400	17,917
1,750	20,971	20,206	21,004
2,500	23,617	22,982	24,692

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,306
2	0,288
3	0,305
4	0,303
5	0,296
6	0,281
7	0,302

Вариант 8

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	3,274	3,328	3,309
0,050	4,400	4,228	4,296
0,125	15,348	15,075	15,290
0,175	22,185	22,232	21,702
0,250	33,803	33,355	32,994
0,500	57,748	58,071	57,913
1,250	119,213	121,009	121,201
1,750	149,466	156,423	157,855
2,500	151,160	163,782	156,060

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,500
2	0,528
3	0,489
4	0,529
5	0,530
6	0,500
7	0,454

Вариант 9

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	2,968	2,990	2,974
0,050	6,807	6,727	6,779
0,125	11,489	11,583	11,490
0,175	12,081	12,040	12,062
0,250	19,379	19,238	19,325
0,500	24,037	23,915	23,954
1,250	41,278	41,119	41,175
1,750	41,759	41,876	41,912
2,500	43,558	43,468	43,522

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,415
2	0,471
3	0,474
4	0,497
5	0,522
6	0,481
7	0,446

Вариант 10

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	1,690	1,612	1,651
0,037	2,887	2,707	2,791
0,062	3,504	3,495	3,550
0,087	4,867	4,876	4,927
0,100	5,710	5,743	5,650
0,125	10,508	10,169	10,150
0,200	13,068	13,003	13,189
0,249	16,902	16,751	16,873
0,374	19,057	19,267	19,147
0,744	28,363	27,763	28,276

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,307
2	0,222
3	0,182
4	0,303
5	0,348
6	0,290
7	0,189

Вариант 11

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	8,588	11,659	11,070
0,050	18,599	17,868	18,816
0,075	25,414	24,712	24,369
0,112	32,766	32,478	32,766
0,200	41,051	40,506	41,334
0,498	48,646	48,666	48,888
0,621	48,690	48,738	48,858
0,867	50,046	49,872	49,770
0,990	50,010	49,830	49,890

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,169
2	0,282
3	0,242
4	0,243
5	0,288
6	0,350
7	0,189

Вариант 12

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	3,185	2,870	3,161
0,037	5,289	4,998	4,809
0,062	6,405	6,031	6,950
0,087	9,410	9,418	9,430
0,100	11,397	10,888	9,944
0,125	19,169	19,560	17,698
0,200	25,812	23,215	22,498
0,249	28,750	32,187	32,232
0,374	37,262	37,262	36,091
0,744	43,185	42,870	43,161

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,265
2	0,187
3	0,156
4	0,279
5	0,287
6	0,284
7	0,187

Вариант 13

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	15,897	21,722	20,941
0,050	33,906	31,657	32,824
0,075	50,158	48,514	46,034
0,112	61,950	57,632	58,132
0,200	78,294	75,301	77,171
0,498	87,808	96,741	83,292
0,621	93,966	86,143	86,704
0,867	93,508	90,484	90,422
0,990	96,665	97,079	87,772

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,175
2	0,333
3	0,227
4	0,282
5	0,414
6	0,341
7	0,231

Вариант 14

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	0,620	0,507	0,396
0,037	0,817	0,713	0,699
0,062	0,805	0,902	0,792
0,087	1,555	1,755	1,030
0,100	1,844	1,145	1,075
0,125	3,633	3,682	3,285
0,200	2,852	2,336	2,810
0,249	3,161	5,778	5,294
0,374	6,323	3,731	6,640
0,744	7,620	7,507	7,396

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,048
2	0,047
3	0,047
4	0,048
5	0,058
6	0,097
7	0,060

Вариант 15

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	1,901	3,449	2,696
0,050	3,517	4,561	4,883
0,075	8,447	7,221	8,387
0,112	10,637	6,490	6,218
0,200	14,656	14,350	13,053
0,498	9,326	16,357	14,730
0,621	17,349	12,505	10,804
0,867	12,039	12,572	14,670
0,990	11,430	18,830	12,269

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,128
2	0,278
3	0,151
4	0,144
5	0,292
6	0,171
7	0,081

Вариант 16

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	0,552	0,467	0,346
0,037	0,730	0,602	0,659
0,062	0,696	0,748	0,639
0,087	1,320	1,423	1,025
0,100	1,741	1,014	0,947
0,125	2,938	3,336	3,202
0,200	2,438	2,142	2,692
0,249	2,562	5,543	4,902
0,374	5,908	3,607	5,995
0,744	7,487	7,293	7,202

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,169
2	0,061
3	0,127
4	0,059
5	0,121
6	0,065
7	0,126

Вариант 17

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	0,913	1,116	0,570
0,025	1,902	1,884	2,397
0,050	3,282	3,936	4,209
0,099	7,500	6,267	6,870
0,196	13,220	12,978	13,520
0,244	13,602	14,202	14,016
0,338	14,820	15,448	14,904
0,431	15,828	16,620	15,624
0,476	16,026	16,770	16,428

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,193
2	0,235
3	0,193
4	0,090
5	0,059
6	0,257
7	0,201

Вариант 18

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	0,666	0,510	0,336
0,025	1,488	1,024	1,098
0,050	1,642	2,226	1,756
0,099	3,360	2,826	3,718
0,148	4,421	4,357	4,708
0,196	5,880	5,439	6,324
0,291	6,996	7,518	6,348
0,385	7,620	7,655	7,123
0,476	7,998	8,412	7,968

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,114
2	0,056
3	0,124
4	0,036
5	0,107
6	0,061
7	0,077

Вариант 19

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	0,762	0,949	0,477
0,025	1,856	1,637	2,066
0,050	3,074	3,694	3,806
0,099	6,177	5,799	6,604
0,196	11,682	12,619	12,046
0,244	13,189	13,188	11,500
0,338	13,615	14,626	12,325
0,431	14,020	15,321	13,125
0,476	14,695	13,944	15,824

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,132
2	0,207
3	0,190
4	0,069
5	0,042
6	0,218
7	0,194

Вариант 20

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	1,986	1,518	0,986
0,025	4,240	2,935	3,081
0,050	4,733	6,489	5,264
0,099	9,869	8,358	10,565
0,148	12,427	12,602	13,234
0,196	17,236	15,455	18,390
0,291	19,617	22,314	18,276
0,385	22,093	21,532	20,719
0,476	23,411	24,925	23,565

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,220
2	0,102
3	0,240
4	0,067
5	0,185
6	0,098
7	0,143

Вариант 21

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	5,600	4,383	2,792
0,050	12,693	8,622	9,192
0,075	14,178	18,723	15,240
0,112	28,978	24,836	29,665
0,200	37,026	35,568	37,746
0,498	50,667	44,775	52,053
0,621	57,333	65,939	51,897
0,867	64,916	61,660	59,945
0,990	66,952	74,212	66,726

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,218
2	0,392
3	0,371
4	0,136
5	0,067
6	0,372
7	0,326

Вариант 22

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	8,284	6,197	4,085
0,050	17,211	11,967	12,404
0,075	20,343	25,670	21,613
0,112	41,477	33,936	42,681
0,200	49,247	48,422	55,271
0,498	72,534	62,501	71,694
0,621	84,569	86,913	70,964
0,867	91,329	92,184	80,988
0,990	95,028	107,716	99,792

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,390
2	0,651
3	0,689
4	0,261
5	0,109
6	0,716
7	0,552

Вариант 23

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	0,102	0,141	0,204
0,050	2,055	2,651	2,457
0,125	5,211	5,580	5,118
0,175	7,607	8,937	8,629
0,250	11,929	15,791	13,915
0,500	20,549	18,894	19,350
1,250	26,693	25,459	26,652
1,750	30,929	29,323	27,976
2,500	33,061	32,566	36,839

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,514
2	0,571
3	0,593
4	0,587
5	0,569
6	0,558
7	0,563

Вариант 24

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	4,369	4,547	4,383
0,050	6,193	6,228	5,906
0,125	22,096	22,595	21,965
0,175	30,751	31,465	30,773
0,250	44,882	44,444	47,940
0,500	77,079	79,163	80,257
1,250	156,373	167,225	171,916
1,750	195,041	217,742	221,682
2,500	202,111	235,803	218,656

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,952
2	0,948
3	0,824
4	0,853
5	0,857
6	0,970
7	0,742

Вариант 25

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	4,057	3,943	4,109
0,050	9,261	9,117	9,272
0,125	17,038	15,778	16,901
0,175	16,882	16,804	17,239
0,250	26,740	27,345	27,509
0,500	33,594	35,526	33,617
1,250	58,896	55,125	54,630
1,750	61,398	59,600	58,889
2,500	57,424	62,669	61,761

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,720
2	0,889
3	0,896
4	0,945
5	1,041
6	0,891
7	0,886

Вариант 26

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	2,202	2,320	2,417
0,037	3,972	3,857	3,659
0,062	5,037	4,758	4,771
0,087	7,151	7,226	6,876
0,100	8,072	8,041	7,524
0,125	14,158	13,412	14,488
0,200	18,882	18,780	18,586
0,249	23,067	22,234	23,859
0,374	24,937	27,947	28,127
0,744	37,639	37,805	37,125

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,506
2	0,408
3	0,349
4	0,580
5	0,692
6	0,489
7	0,342

Вариант 27

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	11,481	16,145	16,153
0,050	24,215	23,801	27,079
0,075	36,003	34,463	32,486
0,112	44,382	42,233	49,079
0,200	57,918	56,385	55,753
0,498	67,204	68,074	69,079
0,621	71,946	67,156	65,468
0,867	72,157	66,945	70,874
0,990	73,861	67,010	73,363

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,296
2	0,559
3	0,448
4	0,481
5	0,505
6	0,578
7	0,317

Вариант 28

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	4,368	3,839	4,210
0,037	7,308	7,283	7,212
0,062	8,761	8,146	9,776
0,087	13,428	13,023	12,304
0,100	15,701	15,629	13,445
0,125	27,491	26,422	23,671
0,200	37,198	30,979	30,193
0,249	39,696	44,553	47,918
0,374	50,314	50,166	53,064
0,744	62,099	57,603	60,817

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,432
2	0,369
3	0,298
4	0,486
5	0,529
6	0,479
7	0,335

Вариант 29

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,025	21,555	31,589	28,956
0,050	46,222	42,300	43,913
0,075	67,630	68,466	62,171
0,112	81,724	75,021	85,893
0,200	112,543	102,753	101,302
0,498	122,916	131,249	113,643
0,621	138,388	125,216	120,634
0,867	133,062	129,542	130,684
0,990	133,591	126,765	116,360

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,335
2	0,628
3	0,378
4	0,478
5	0,823
6	0,611
7	0,411

Вариант 30

Таблица 3.

Концентрация, моль/дм ³	Ответы, нА/мин		
0,012	0,829	0,680	0,538
0,037	1,126	0,973	0,933
0,062	1,090	1,221	1,138
0,087	2,097	2,612	1,498
0,100	2,446	1,690	1,474
0,125	5,375	5,049	4,526
0,200	3,711	3,228	3,709
0,249	4,649	7,732	7,796
0,374	8,321	5,523	9,381
0,744	10,276	11,226	10,743

Таблица 4.

Номер измерения	Ответ сенсора, нА/мин
1	0,084
2	0,078
3	0,089
4	0,089
5	0,114
6	0,179
7	0,105

Справочные данные
Приложение 1. Значения Q – критерия

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

Приложение 2. Значение t для различной доверительной вероятности

Число степеней свободы f	Доверительная вероятность			
	0,90	0,95	0,99	0,999
1	6,31	12,7	63,6	636
2	2,92	4,30	9,93	31,6
3	2,35	3,18	5,84	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,61
5	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,50	5,41
8	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,73	2,09	2,85	3,85
30	1,70	2,04	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,66	3,46
∞	1,66	1,96	2,58	3,29

**Приложение 3. Значение F для доверительной вероятности 0,95
(уровень значимости $p=0,05$)**

$f_1 \backslash f_2$	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
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

Приложение 4. Значения (критические) коэффициента корреляции Пирсона R для различной доверительной вероятности и различного числа степеней свободы.

f	Доверительная вероятность, P				
	0,9	0,95	0,98	0,99	0,999
1	0,98769	0,99692	0,9995	0,999877	0,9999988
2	0,90000	0,95000	0,980	0,990000	0,99900
3	0,8054	0,8783	0,934	0,95873	0,99116
4	0,7293	0,8114	0,882	0,91720	0,97406
5	0,6694	0,7545	0,833	0,8745	0,95074
6	0,6215	0,7067	0,789	0,8343	0,92493
7	0,5822	0,6664	0,750	0,7977	0,8982
8	0,5494	0,6319	0,715	0,7646	0,8721
9	0,5214	0,6021	0,685	0,7348	0,8471
10	0,4973	0,5760	0,658	0,7079	0,8233
11	0,4762	0,5529	0,634	0,6835	0,8010
12	0,4575	0,5324	0,612	0,6614	0,7800
13	0,4409	0,5139	0,592	0,6411	0,7603
14	0,4259	0,4973	0,574	0,6226	0,7420
15	0,4124	0,4821	0,558	0,6055	0,7246
16	0,4000	0,4683	0,542	0,5897	0,7084
17	0,3887	0,4555	0,529	0,5751	0,6932
18	0,3783	0,4438	0,515	0,5614	0,6787
19	0,3687	0,4329	0,503	0,5487	0,6652
20	0,3598	0,4227	0,492	0,5368	0,6524
21	0,352	0,413	0,482	0,526	0,640
22	0,344	0,404	0,472	0,515	0,629
23	0,337	0,396	0,462	0,505	0,618
24	0,330	0,388	0,453	0,496	0,607
25	0,3233	0,3809	0,482	0,4869	0,5974
30	0,2960	0,3494	0,4487	0,4487	0,5541
35	0,2746	0,3246	0,4182	0,4182	0,5189
40	0,2573	0,3044	0,3932	0,3932	0,4896
45	0,2428	0,2875	0,3721	0,3721	0,4648

Продолжение приложения 4.

f	Доверительная вероятность, P				
	0,9	0,95	0,98	0,99	0,999
50	0,2306	0,2732	0,3541	0,3541	0,4433
60	0,2108	0,2500	0,3248	0,3248	0,4078
70	0,1954	0,2319	0,3017	0,3017	0,3799
80	0,1829	0,2172	0,2830	0,2830	0,3568
90	0,1726	0,2050	0,2673	0,2673	0,3375
100	0,1638	0,1946	0,2540	0,2540	0,3211
120	0,1500	0,1780	0,2100	0,2100	0,2940
∞	0,0730	0,0870	0,1030	0,1030	0,1460

Рекомендуемая литература

1. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая школа, 2004.
2. Дерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994.
3. Основы аналитической химии. Книга 1, глава 2. / под. ред. Золотова Ю.А. М.: Высшая школа, 2002.
4. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы, глава 1. / под. ред. Золотова Ю.А. М.: Высшая школа, 2002.
5. Отто М. Современные методы аналитической химии. Том 2, глава 6. М.: Техносфера, 2004.
6. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Том 2, глава 12. Под. ред. Кельнера Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмера Г.М. М.: Мир, 2004.
7. Мятлев В.Д., Панченко Л.А., Ризниченко Г.Ю., Терехин А.Т. Теория Вероятностей и математическая статистика. Математические модели. М.: Академия, 2009.
8. Систематические и случайные погрешности химического анализа. / Под. ред. Черновьянц М.С. М.: Академкнига, 2004.
9. Ивантер Э.В., Коросов А.В. Элементарная биометрия. Петрозаводск: ПетрГУ, 2005.