Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Кафедра органической и биологической химии

Основы статистической обработки результатов научного эксперимента

Методические указания

Рекомендовано
Научно-методическим советом университета
для студентов, обучающихся по направлению Химия

Ярославль
ЯрГУ
2014

УДК 371(072)
ББК Г.с21я73
О75

Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2014 года

Рецензент
кафедра органической и биологической химии
ЯрГУ им. П. Г. Демидова

Составители:
В. Ю. Орлов, Е. М. Волков

О75 **Основы статиститческой обработки результатов научного эксперимента :** метод. указания / сост. В. Ю. Орлов, Е. М. Волков ; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2014. — 68 с.

Методические указания составлены в соответствии с программой дисциплин «Основы статистической обработки научного эксперимента», «Системы обработки химических данных и планирование эксперимента» и знакомят студентов-химиков с основными методами статистического анализа экспериментальных данных, а также со статистическими методами планирования эксперимента и математического моделирования химических процессов. Представлены практические задания по изучаемому курсу.

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению 020100.62 Химия (дисциплина «Основы статистической обработки научного эксперимента», цикл Б2), очной формы обучения.

УДК 371(072)
ББК Г.с21я73

© ЯрГУ, 2014

Предисловие

Математическая обработка результатов научного эксперимента и статистический анализ получаемых количественных данных входят в круг навыков, формирование которых является необходимым для студентов-химиков старших курсов и магистрантов. Статистические методы в интерпретации эмпирических данных являются одними из основных, поскольку результат химического эксперимента по своему характеру является случайным в силу наличия случайных факторов и воздействий.

Представленные методические указания составлены в соответствии с программой учебных курсов «Основы статистической обработки научного эксперимента» (направление «Химия», 4 курс), «Системы обработки химических данных и планирование эксперимента» (направление «Прикладная информатика», 3 курс) с целью помощи студентам при освоении теоретической части лекционного курса, выполнении практических заданий, а также обработке результатов курсовых, выпускных квалификационных работ и магистерских диссертаций. В методических указаниях рассмотрены статистические методы анализа экспериментальных данных, наиболее часто используемые химиками при обработке результатов измерений. Описаны способы оценки параметров и законов распределения результатов, методы проверки статистических гипотез о величинах параметров, методы дисперсионного, корреляционного и регрессионного анализа. Рассмотрены основы планирования экспериментов, построения и анализа математических моделей, получаемых на этой основе, методы поиска экстремумов.

1. Погрешности и неопределенности измерений

Результат любого эксперимента, в том числе и химического, — величина столь же случайная, сколь и закономерная. Закономерным он является в силу подчинения химических реакций определенным законам природы (физики, химии). Случайным же он является потому, что наряду с известными факторами, действующими на исследуемый химический процесс (влияние которых учитывается соответствующими законами), имеют место факторы случайные, действующие эпизодически, от случая к случаю, либо на протяжении длительного времени.

Отличие результата измерения от истинного значения измеряемой величины называется *погрешностью.* Ввиду того, что любой результат измерения, вообще говоря, содержит погрешность, точное значение измеряемой величины никогда не может быть установлено. Однако возможно указать некоторый *диапазон* значений, в пределах которого может, с той или иной степенью достоверности, находиться истинное значение. Этот диапазон называется *неопределенностью* результата измерения. Оценка неопределенности результатов количественного химического эксперимента является важнейшей задачей при обработке результатов.

В суммарную неопределенность результата измерения вносят вклад погрешности двух различных типов. Предположим, что в результате однократного измерения некоторой величины получено значение X^*, отличающееся от ее истинного значения X^0 (рис. 1а). Повторим измерение еще несколько раз. Возможные варианты взаимного расположения серии измеренных значений и истинного значения показаны на рис. 1б и 1в.

В случае 1б имеет место *смещение* всей серии данных (и ее среднего) относительно истинного значения. Соответствующая составляющая неопределенности называется *систематической погрешностью.* В случае 1в наблюдается значительный *разброс* данных относительно среднего значения по результатам измерений. Такая составляющая неопределенности называется *случайной погрешностью.* В реальном эксперименте мы всегда имеем и систематическую, и случайную составляющую. Так, на рис. 1б

наряду со значительным смещением данных мы видим и некоторый их разброс, а на рис 1в — на фоне большого разброса незначительное смещение среднего относительно истинного. Происхождение систематических и случайных погрешностей связано с различной природой факторов, воздействующих на измерительный процесс. Факторы постоянного характера или мало изменяющиеся от измерения к измерению вызывают систематические погрешности, быстро изменяющиеся факторы — случайные погрешности.

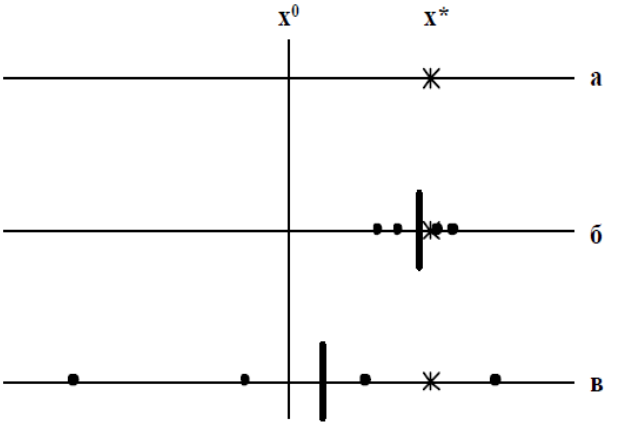


Рис. 1. Иллюстрация понятий «систематическая» и «случайная погрешность». Точки и звездочки — результаты единичных измерений, вертикальные отрезки — средние значения

С понятиями систематической и случайной погрешностей тесно связаны два важнейших понятия количественного эксперимента — *правильность* и *воспроизводимость*. Правильностью называется качество результатов измерения, характеризующее малость систематической погрешности, воспроизводимостью — качество, характеризующее малость случайной погрешности. Иными словами, правильность результатов — это их несмещенность, а воспроизводимость — их стабильность. Обобщающее понятие, характеризующее малость *любой* составляющей неопределенности — как систематической, так

и случайной, — называется *точностью.* Мы назовем результаты точными только в том случае, если для них мала как систематическая, так и случайная погрешность. Таким образом, правильность и воспроизводимость — это две составляющие точности, называемые поэтому *точностными характеристиками.* С ними непосредственно связана процедура *оценки истинного значения результата эксперимента.*

Поскольку оценка случайных погрешностей будет рассмотрена в следующих разделах, предварительно ознакомимся с общими подходами к оценке систематической погрешности. Она непосредственно связана с правильностью результатов эксперимента. Ее анализ — проблема значительно более трудная, чем оценка воспроизводимости. Для оценки правильности необходимо сравнение результата измерения с истинным значением. Строго говоря, такое значение никогда не может быть известно. Однако для практических целей можно вместо истинного использовать любое значение, систематическая погрешность которого пренебрежимо мала. Если при этом и случайная погрешность также пренебрежимо мала, то такое значение можно считать точной величиной (константой) и постулировать в качестве истинного. Величина, принимаемая за истинное значение, называется *действительной величиной* и обозначается ***a***. Ее поиск производится, как правило с помощью выбора ряда экспериментальных процедур. Важнейшие способы получения информации о действительном (или по крайней мере не содержащем систематической погрешности) значении количественных результатов эксперимента состоят в следующем.

• Данные независимого эксперимента. Например, образец анализируют повторно, используя другую аналитическую методику, о которой известно (из опыта практического применения), что она не содержит систематической погрешности. При этом важно, чтобы такая методика была действительно независима от проверяемой, т. е. чтобы она по возможности принадлежала к другому методу и не содержала общих операций пробоподготовки. Еще лучше, если такой сравнительный анализ проводят в другой лаборатории.

• Способ «введено — найдено». В этом случае исследователь сам готовит для анализа образец с известным содержанием определяемого компонента. Полученный результат («найдено») сравнивают с заданным содержанием («введено»).

• Использование стандартных образцов. В качестве объекта анализа выбирают подходящий СО, а данные о содержании определяемого компонента берут из паспорта СО.

После получения тем или иным способом независимых данных о содержании определяемого компонента их необходимо сравнить с результатами, полученными с помощью проверяемой методики.

2. Оценка истинного значения результата эксперимента

Вследствие наличия незакономерного воздействия на эксперимент случайных факторов количественное значение результата эксперимента «*X*» при многократном его повторении (воспроизведении) будет в небольших пределах изменяться, а величина результата будет группироваться около некоторого среднего значения, которое должно быть близко к истинному значению результата эксперимента «*a*» (при условии отсутствия значительной систематической погрешности). Истинное значение представляет собой центр распределения и достижимо только при полном отсутствии случайных факторов, что в реальных условиях обычно недостижимо. Поэтому строго точно измерить величину «*a*», как указано выше, нельзя, можно лишь получить ее более или менее близкую к истине оценку. Оценка результата эксперимента — это приближение к истинному его значению, сделанное с определенной степенью риска. Если X_1, X_2, ... X_n — результаты одного многократно повторяемого эксперимента (весь набор значений *X* называется «выборка»), где n — число экспериментов (объем выборки), то эти результаты и истинное значение результата эксперимента можно изобразить на числовой оси *X* (рис. 1в).

Рассмотрим методы предварительной обработки экспериментальных данных.

Построение вариационных рядов. Вариационный ряд — двойной ряд чисел, в который выстраиваются экспериментальные данные, если измеряемая величина X увеличивается и каждому значению X_i сопоставлена частота появления такого значения P_i:

$$X_1\ X_2\ X_3\ .....\ X_n$$
$$P_1\ P_2\ P_3\ .....\ P_n$$

Сумма частот появления равна объему выборки: $\sum P_i = n$. Частоты появления можно выражать как абсолютными числами, так и относительными (в долях единицы или процентах). Общая сумма частот равна 1 или 100 %.

Построение гистограмм. Если выборка имеет большой объем, экспериментальные данные могут быть сгруппированы по интервалам: весь диапазон изменения X от X_{min} до X_{max} делится на k равных диапазонов, где k определяется по формуле Стерджеса

$$k = 1 + 3.32lg\ n \tag{1}$$

или Брукса и Карузерса

$$k = 5lg\ n \tag{2}$$

с округлением до ближайшего целого. Длина интервала h равна

$$X = \frac{X_{max} - X_{min}}{k}, \tag{3}$$

а число элементов выборки, попадающих в каждый интервал, N_i. Относительная частота попадания X в i-й интервал равна

$$P_i = \frac{N_i}{n}. \tag{4}$$

Все точки, попавшие в i-й интервал, относят к его середине, т. е. к точке X_i^*

$$X_i^* = \frac{X_{i-1} + X_i}{2} \tag{5}$$

Полученные данные сводятся в таблицу, по которой можно построить гистограмму, или график распределения в координатах X_i — P_i.

Разброс X вокруг идеального, истинного значения результата эксперимента **а** (в том числе химического эксперимента) обычно подчиняется статистическим законам, если шумовые факторы действительно случайны. В частности, распределение результатов химического эксперимента подчиняется закону нормального (гауссовского) распределения (см. ниже), когда чем ближе величины X_i к **а**, тем чаще встречаются такие значения результата. Это позволяет, используя представления математической статистики, оценивать истинное значение результата эксперимента и разброс экспериментальных данных. Оценка, естественно, производится с определенным приближением, а значит, с некоторой долей риска.

Проверка нормальности распределения результата эксперимента. К предварительным методам относится и проверка нормальности закона распределения случайной величины — результата эксперимента. По виду гистограммы это не всегда удается сделать. Зачастую в химическом эксперименте можно применить приближенные методы оценки нормальности распределения данных. В частности, можно определить для имеющейся выборки так называемые статистические моменты M_i, обычно до четвертого порядка (k = 1 – 4), асимметрию. (A) и эксцесс (E):

$$M_k = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^k , \qquad (6)$$

где $\overline{X}$ — среднее значение (см. ниже).

При k = 1 определяется выборочное среднее, при k = 2 — дисперсия s^2 (см. ниже), при k = 3 или 4 — моменты третьего и четвертого порядка.

Для нормального распределения M_3 близко к 0, а M_4 — к $3s^4$, где s — среднее стандартное отклонение (см. ниже). Поэтому показатель асимметрии

$$A = \frac{M_3}{s^3} \qquad (7)$$

не должен превосходить ошибку в его величине, равную

$$S_A = \sqrt{\frac{6(n-1)}{(n+1)(n+3)}} , \qquad (8)$$

более чем в 2–3 раза,

а эксцесс

$$E = \frac{M_4}{s^4 - 3} \tag{10}$$

не должен примерно так же превосходить свою ошибку

$$S_E = \sqrt{\frac{24n(n-2)(n-3)}{(n-1)^2(n+3)(n+5)}}\,. \tag{11}$$

Если величины A и E заметно больше своих ошибок, нормальность распределения результата эксперимента подвергается сомнению, а указанные ниже методы применять не рекомендуется. Убедившись в нормальности распределения данных, можно приступать к оценке истинного значения результата проделанного эксперимента.

Оценка истинного значения результата. Согласно математической статистике хорошей (с точки зрения статистики) оценкой величины **a** представляется среднее арифметическое из всех имеющихся в наличии экспериментальных значений X, т. е. среднее по выборке, или выборочное среднее $\overline{X}$ (или X_m, от английского *middle* или немецкого *mittel*):

$$\overline{X} = \sum_{i=1}^{n} \frac{X_i}{n} \tag{12}$$

Обычно именно $\overline{X}$ и принимается как оценка величины **a**, т. е. считается, что $\overline{X} \approx$ **a**. При объеме выборки n, стремящемся к бесконечности (что реально обычно также недостижимо), величина $\overline{X}$ стремится к величине **a** ($\overline{X} \to$ **a**). Такой набор результатов эксперимента носит название «континуум». Все параметры континуума (величины **a**, разброса и т. д.) строго точно не определяются из-за наличия случайных факторов, исследователь может лишь провести их оценку с достаточным для него приближением, если это позволяет аппаратура, время, деньги и другие обстоятельства постановки эксперимента. Распределение экспериментальных данных в выборке обычно описывается негауссовскими законами из-за их ограниченного объема, и это учитывается путем использования специальных законов распределения (см. ниже).

3. Оценка разброса экспериментальных данных

Поскольку проведение определенного набора экспериментов (выборки) также несет в себе элемент систематической случайности, то даже при одинаковом количестве опытов разные исследователи в разных лабораториях могут получать $\overline{X}$, несколько отличающееся по величине. Более того, в разных условиях получают результаты, различным (случайным) образом распределенные относительно величины **а** на числовой оси:

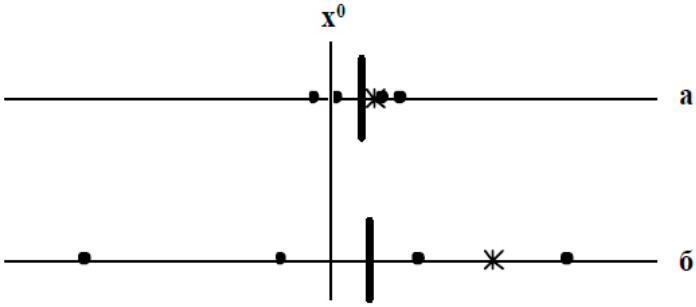


Рис. 2. Разброс экспериментальных данных

С качественной точки зрения в случае **б** (рис. 2) виден разброс экспериментальных данных относительно истинного значения результата эксперимента, в то время как в случае *а* они группируются вокруг него более компактно. Количественной характеристикой разброса экспериментальных данных, которая может характеризовать качество эксперимента, является дисперсия.

Дисперсия — характеристика континуума, и экспериментатор реально может определить только ее оценку, называемую выборочной дисперсией s^2, поскольку в наличии всегда есть только выборка некоторого объема:

$$s^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(X_i - \overline{X})^2}{n-1}. \qquad (13)$$

Здесь $\overline{X}$ — выборочное среднее, X_i — текущие значения результата эксперимента от первого до n-го. Величина f называется «число степеней свободы», равна (n – 1) и в данном случае относится к величине s^2. Число степеней свободы для статистической величины обычно стоит в знаменателе расчетной формулы и определяется как $f = n - v$, где v — число связей, накладываемых на экспериментальные данные до расчета данной величины (при расчете s^2 один раз эти данные уже использовались — для вычисления $\overline{X}$).

Выборочная дисперсия s^2 представляет собой оценку истинного значения дисперсии σ^2. При увеличении объема выборки до бесконечного (при $n \to \infty$) величина $s^2 \to \sigma^2$

Величина $s = \sqrt{s^2}$ носит название «среднее стандартное отклонение» (среднее квадратичное отклонение) и так же, как дисперсия, количественно характеризует разброс экспериментальных данных относительно центра распределения. Использование параметра s в ряде случаев более удобно, поскольку он имеет ту же размерность, что и измеряемая величина X, а размерность дисперсии есть квадрат размерности X ($\dim[s] = \dim[x]$, $\dim[s^2] = \dim^2[x]$).

При постановке химического эксперимента объем выборки обычно бывает невелик, поэтому для случая равноотстоящих точек измерений рекомендуется вводить поправку Шеппарда к величине s^2 для учета сильно негауссовского распределения экспериментальных данных:

$$s^2 = s^2 - \frac{h^2}{12}, \qquad (14)$$

здесь h — интервал между точками.

Необходимо также учитывать, что дисперсия суммы или разности двух результатов измерения всегда равна сумме дисперсий каждой измеряемой величины, поскольку ошибки измерений всегда складываются:

$$s^2(X \pm Y) = s^2(X) + s^2(Y). \qquad (15)$$

Для удобства вычислений используется также формула

$$s^2 = \frac{\sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}{n-1}. \qquad (16)$$

При сопоставлении величин разной размерности оценку разброса и его сопоставление производят в безразмерных величинах (долях единицы или процентах), называемых коэффициентом вариации (v):

$$v = \frac{s}{\overline{X}} \quad \text{(в долях от условной единицы } X\text{)} \tag{17}$$

или

$$v = \frac{s*100}{\overline{X}} \quad \text{(в \% от величины } \overline{X}\text{)}. \tag{18}$$

Аналогичная величина для каждого текущего значения X носит название «нормированное отклонение» (t или T):

$$t = \frac{X_i - \overline{X}}{s} \quad \text{или} \quad T = \frac{X_i - \overline{X}}{\overline{X}}. \tag{19}$$

В первом случае относительное отклонение текущего значения X_i от среднего выражается в долях от s (или в % при умножении на 100), а во втором — в долях от $\overline{X}$. При этом в первом случае отклонения свыше 3 (т. е. $3s$) можно считать выбросами, поскольку из правила «трех сигм» следует, что величины X_i, соответствующие таким отклонениям, маловероятны (вероятность появления менее 0,3 %). Вероятность попадания величины **a** в интервал между $\overline{X} + s$ и $\overline{X} - s$ равна 68,3 %, в интервал между $\overline{X} + s$ и $\overline{X} - 2s$ — 95,4 % и в интервал между $\overline{X} - 3s$ и $\overline{X} + 3s$ — 99,7 %. Эти оценки основаны на величинах функции Лапласа (см. курс математической статистики).

Все приведенные статистические параметры выборки количественно характеризуют разброс экспериментальных данных либо относительно величины **a**, либо относительно $\overline{X}$.

Разброс экспериментальных данных (как и сам результат эксперимента) столь же закономерен, сколь и случаен, поэтому величина $\overline{X}$ определяется с некоторой точностью (разбросом). Дисперсия $\overline{X}[s^2(\overline{X})]$ меньше дисперсии одного эксперимента в n раз:

$$s^2(\overline{X}) = \frac{s^2}{2}. \tag{20}$$

Соответственно

$$s^2(\overline{X}) = \frac{s}{\sqrt{n}}. \qquad (21)$$

Поэтому для увеличения точности результата эксперимента ($\overline{X}$) в два раза число повторностей эксперимента в данной точке эксперимента необходимо увеличить в четыре раза. Такова цена увеличения точности.

При n → ∞ величина $s^2(\overline{X})$ или $s(\overline{X}) \to 0$, поскольку $\overline{X} \to \mathbf{a}$. Для удобства сопоставления $s(\overline{X})$ с разной размерностью используются безразмерные показатели точности C_s:

$$C_S = \frac{s(\overline{X})}{\overline{X}} \quad \text{или} \quad C_S = \frac{v}{\sqrt{n}}, \qquad (22)$$

где v — коэффициент вариации.

Все указанные величины характеризуют близость $\overline{X}$ к истинному значению результата эксперимента **a**.

4. Использование негауссовских распределений при обработке экспериментальных данных

Оценка наиболее статистически вероятного разброса в $\overline{X}$. Эта оценка производится с использованием распределения Стьюдента. Данный тип распределения используется в основном при небольших объемах выборок. Вследствие малого объема выборки величина $\overline{X}$ связана с истинным значением результата *a* через параметр Стьюдента (другие названия — критерий Стьюдента, коэффициент Стьюдента, t-параметр, t-критерий) по формуле:

$$t = \frac{\overline{X} - a}{S(\overline{X})}. \qquad (23)$$

Величина t распределена по особому (негауссовскому) закону, включающему в себя специальные функции Бесселя. Экспериментатор берет это значение из таблиц с двумя входами, поскольку величина t-критерия определяется двумя независимыми параметрами: числом степеней свободы *f* и так называемой степенью риска *p* (или уровень значимости), т. е. $t = t(f, p)$ или $t(f, 1 - p)$.

При изменении t в пределах $-\infty < t < \infty$ плотность вероятности распределения Стьюдента $\varphi(t)$ будет рассчитываться по формуле:

$$\phi(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi f}} \frac{\Gamma\left(\frac{\mathrm{f}+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\mathrm{f}}{2}\right)} \left(1 + \frac{t^2}{f}\right)^{-\left(\frac{f+1}{2}\right)}, \qquad (24)$$

где $\Gamma(f)$ — гамма-функция Эйлера:

$$\Gamma(\mathrm{z}) = \int_0^\infty e^{-y} y^{z-1} dy, \qquad (25)$$

f — число степеней свободы выборки. Если дисперсия $s^2(\overline{X})$ и среднее $\overline{X}$ определяются по одной и той же выборке, то $f = n - 1$.

Распределение Стьюдента зависит от числа степеней свободы f, с которым определена выборочная дисперсия. На рис. 3 приведены графики плотности t-распределения для нескольких чисел свободы f и нормальная кривая.

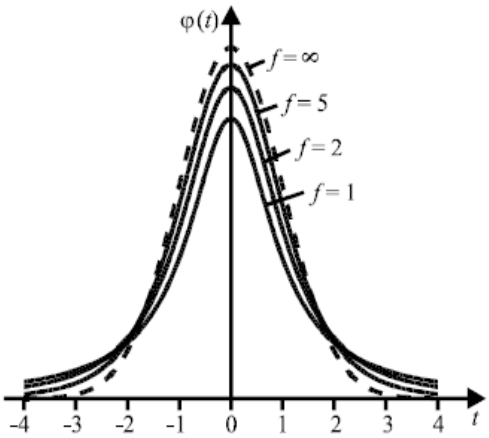


Рис. 3. Плотность распределения Стьюдента

Кривые t-распределения по своей форме напоминают нормальную кривую, но при малых f они медленнее сближаются с осью абсцисс при $t \to \infty$. При $f \to \infty$ распределение Стьюдента сближается (в пределе соответствует) с нормальным Гауссовым распределением.

Число степеней свободы для t совпадает с числом степеней свободы того статистического параметра, с которым параметр t связан в расчетной формуле (в данном случае f = n – 1 для $\overline{X}$ и s, см. формулу 23). Степень риска p экспериментатор задает сам: для первоначальных, грубых экспериментов обычно 0.1, для стандартных отработанных измерений обычно 0.05 и для прецизионных (точных) 0.01 (в % соответственно 10, 5 и 1 %, поскольку в таблицах величины p могут быть в двух вариантах).

Величина t-критерия всегда больше 1 и уменьшается при увеличении объема выборки (числа степеней свободы t) и при увеличении уровня значимости (степени риска p), потому что при этом уменьшается интервал вероятного разброса измеряемой величины (например, X): вероятность попадания случайной величины t в интервал между ее некоторыми значениями $t\,(f,\ \frac{p}{2})$ и $t\,(f,\ -\frac{p}{2})$ равна 1 – p

$$P\{t(f,\frac{p}{2}) < t < t(f,1-\frac{p}{2})\} = 1-p\,. \qquad (26)$$

Величина 1 – p носит название «доверительный интервал». Если вместо величины t подставить в формулу (26) ее значение (23), то можно получить выражение (27) для оценки величины **a** и наиболее статистически вероятного разброса с вероятностью, равной 1 – p:

$$a = \overline{X} \pm \frac{s\,t(f,1-\frac{p}{2})}{\sqrt{n}}\,. \qquad (27)$$

Часто экспериментаторы вместо $\frac{p}{2}$ используют величину p. Для химического эксперимента это не вполне строго, но допустимо.

$$a = \overline{X} \pm \frac{s\,t(f,1-p)}{\sqrt{n}}\,. \qquad (28)$$

Сравнение двух генеральных средних (двух истинных результатов эксперимента). Такая ситуация может возникнуть при сопоставлении результатов анализа двух образцов материала, двух констант скорости и т. д. Данные величины могут быть одинаковы или различны (a_1 и a_2), однако экспериментатору

реально известны только их оценки — выборочные средние ($\overline{X}$ и $\overline{Y}$), а они всегда различны из-за случайных факторов, даже если a_1 и a_2 одинаковы.

Пусть имеются две выборки:

по X: $X_1, X_2, X_3....X_{n1}$ с параметрами $n_1, a_1, S_1^2, f_1, \overline{X}$ и
по Y: $Y_1, Y_2, Y_3....Y_{n2}$ с параметрами $n_2, a_2, S_2^2, f_2, \overline{Y}$.

При этом возможны два варианта развития процедуры.

1. Если величины дисперсий неизвестны, однако проверка на равенство по критерию Фишера (см. далее) показала их одинаковость. В этом случае процедура проверки a_1 и a_2 на равенство предполагает использование критерия Стьюдента. При этом абсолютная величина разности между $\overline{X}$ и $\overline{Y}$, $|\overline{X} - \overline{Y}|$ сопоставляется с величиной T:

$$T = t(1 - \frac{p}{2}, f) * S * \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}, \qquad (29)$$

где $f = n_1 + n_2$, вместо $\frac{p}{2}$ возможно использование величины p, а S — средневзвешенное по двум выборкам среднее стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{n_1 * s_1^2 + n_2 * s_2^2}{f}}. \qquad (30)$$

Если $|\overline{X} - \overline{Y}| < T$, то a_1 и a_2 считаются равными, а $\overline{X}$ и $\overline{Y}$, несмотря на их неравенство, — статистически неотличимыми друг от друга. Если же $|\overline{X} - \overline{Y}| > T$, то отличие между выборочными средними считается статистически значимым, а их истинные значения a_1 и a_2 — различными.

2. Если величины дисперсий неизвестны, а проверка их по критерию Фишера показала их различие. Тогда при проверке a_1 и a_2 на равенство для расчета величины T используются дисперсии для выборочных средних $s^2(\overline{X}) = \frac{s_1^2}{n_1}$ и $s^2(\overline{Y}) = \frac{s_2^2}{n_2}$ и числа степеней свободы по каждой выборке $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$:

$$T = \frac{s^2(\overline{X}) * t(1 - \frac{p}{2}, f_1) + s^2(\overline{Y}) * t(1 - \frac{p}{2}, f_2)}{\sqrt{s^2(\overline{X}) + s^2(\overline{Y})}}. \qquad (31)$$

Аналогично указанному равенство a_1 и a_2 допускается при соблюдении неравенства $|\overline{X} - \overline{Y}| < T$.

Оценка статистически наиболее вероятного разброса дисперсии. Эта оценка производится реже, чем предыдущая, однако также может иметь место при обработке данных. Для оценки разброса в дисперсии используется специальное распределение X^2 (читается «хи-квадрат»), или распределение Пирсона. Величина X^2 (критерий Пирсона, параметр Пирсона) связана с дисперсией и выборочным средним $\overline{X}$ уравнением (32):

$$X^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)}{\sigma^2}. \qquad (32)$$

Этот параметр также случайно распределен по негауссовскому закону и при обработке результатов берется из таблиц с двумя входами, поскольку определяется числом степеней свободы $f = n - 1$ и степенью риска p. Обычно проводится односторонняя оценка стандартного отклонения сигма: с вероятностью, равной $1 - p$, эта величина не превзойдет величины $s\sqrt{\frac{n-1}{X^2(p,f)}}$ при оценке сверху или, наоборот, с той же вероятностью обязательно превзойдет величину $s\sqrt{\frac{n-1}{X^2(f,1-p)}}$.

Сопоставление дисперсий двух континуумов. Такая ситуация может возникнуть при сопоставлении точности двух методов анализа, точности эксперимента в двух лабораториях или у двух исследователей и т. д.

Пусть есть две выборки, полученные различными путями:

X: $X_1, X_2, \ldots X_{n1}$, с параметрами $a_1, n_1, s_1^2, s_1, f_1, \sigma_1^2$

Y: $Y_1, Y_2, \ldots Y_{n2}$, с параметрами $a_2, n_2, s_2^2, s_2, f_2, \sigma_2^2$.

Для сопоставления характеризующих качество постановки эксперимента в указанных выборках неизвестных исследователю σ_1^2 и σ_2^2 используются выборочные дисперсии s_1^2 и s_2^2. Для этого применяется распределение Фишера — Снедекора (далее просто «распределение Фишера»). Критерий Фишера определяется

как отношение отношений выборочной дисперсии к дисперсии континуума и зависит от трех параметров, т. е. $F = F(p, f_1, f_2)$:

$$F = \frac{s_1^2 / \sigma_1^2}{s_2^2 / \sigma_2^2}. \qquad (33)$$

Данный параметр, распределенный по негауссовскому закону, берется из таблиц. Для каждой заданной экспериментатором степени риска p существует таблица с двумя входами (по f_1 и f_2). При этом первой всегда считается выборка с большей выборочной дисперсией, т. е. $s_1^2 > s_2^2$, при этом $F(f_1, f_2) = \frac{1}{F(f_2, f_1)}$.

При сопоставлении дисперсий известны всегда только выборочные дисперсии. Если предположить, что дисперсии континуумов одинаковы (например, разные методы анализа могут иметь одинаковую точность), то экспериментальное значение критерия Фишера ($F_{эксп}$) не должно превосходить его табличного значения, называемого критическим:

$$F_{эксп} = \frac{s_1^2}{s_2^2} < F(p, f_1, f_2). \qquad (34)$$

Если неравенство (32) соблюдается, истинные значения дисперсий считаются одинаковыми независимо от различия в выборочных дисперсиях, которые могут быть чисто случайным явлением. Однако если $P_{эксп}$ превосходит критическое значение F, то различие в выборочных дисперсиях считается не случайным, а следствием различия в истинных значениях дисперсий. Например, если точность двух методов анализа была различна.

Сравнение нескольких дисперсий. Подобная ситуация может возникнуть при сопоставлении точности нескольких методов анализа, сравнении качества работы нескольких экспериментаторов и т. д. При наличии нескольких выборок для каждой из них можно определить объем (n_i), число степеней свободы (f_i) и использовать специальный критерий Бартлетта. Исходя из предположения, что все истинные дисперсии равны (например, при одинаковом качестве анализа), а выборочные s_i^2 различаются статистически незначимо (различие в них есть, но оно случайно),

можно вычислить средневзвешенную дисперсию S^2 по уравнению (35), число Бартлетта B по уравнению (36) и контрольное число C по уравнению (37):

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} f_i * s_i^2}{f}, \tag{35}$$

$$B = 2.303 * (f * lgS^2 - \sum_{i=1}^{n} f_i * lgs_i^2, \tag{36}$$

$$C = 1 + \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{f_i} + \frac{1}{f}}{3(k-1)}, \tag{37}$$

здесь $f = \sum_{i=1}^{n} f_i$.

Если величина отношения B/C не превышает критического значения критерия Пирсона X^2 для степени риска p и числа степеней свободы f, т. е.

$$B/C < X^2\ (1 - p, f), \tag{38}$$

то все сравниваемые дисперсии считаются одинаковыми, а различие в выборочных дисперсиях (которое всегда наблюдается при эксперименте) считается статистически незначимым. В противном случае истинные дисперсии считаются различными или неоднородными.

При нескольких выборках одинакового объема (n) возможно проведение оценки статистического различия между некоторой максимальной выборочной дисперсией и остальными (например, при подозрении, что один метод анализа или исследователь работают существенно хуже остальных). Если есть набор дисперсий s_i^2 числом k (i = 1…k) и одна из них (s^2_{max}) заметно отличается от остальных, то при экспериментальном значении статистического критерия G (критерий Гохрена или Кохрена) (39) большем табличного данная дисперсия считается статистически отличной от остальных, в противном случае ($G_{эксп} < G_{табл}$) эта максимальная дисперсия предполагается статистически неотличимой от других:

$$G_{эксп} = \frac{s^2_{max}}{\sum_{i=1}^{k} s_i^2} > G(1 - p, k, f). \tag{39}$$

Критерий G есть функция трех параметров: степени риска p, числа степеней свободы $f = n - 1$ и числа дисперсий k и определяется по таблицам.

Проверка однородности результатов измерений (нахождение выбросов). При воспроизведении результата измерения некоторое количество раз (например, при измерении константы скорости реакции в каждой точке кинетического эксперимента или каждой паре точек) некоторые результаты в выборке X_1, X_2, X_3, ... X_n могут заметно отличаться от основной массы результатов в ту или иную сторону (X_{min}, X_{max}). Такие результаты называются выбросами и появляются, как правило, вследствие аппаратных сбоев при вычислениях, неисправности приборов и т. д. Для оценки на выброс этих значений результатов используется негауссовское V-распределение. Значения V-критерия (для X_{max}) или V^I-критерия (для X_{min}) приводятся в таблицах для задаваемого экспериментатором уровня значимости (степени риска) p и числа степеней свободы $f = n - 2$, где n — объем экспериментальной выборки (число точек измерения). Экспериментальное значение V-критерия (34) сравнивается с табличным:

$$V_{эксп} = \frac{X_{max} - \overline{X}}{sm} \; ; \; V^I_{эксп} = \frac{\overline{X} - X_{min}}{sm}, \qquad (40)$$

где $m = \sqrt{\frac{n}{n-1}}$, $\overline{X}$ — выборочное среднее. При соблюдении неравенств $V_{эксп} < V(p, f = n - 2)$ и $V^I_{эксп} < V(p, n - 2)$ величина X_{max} (X_{min}) выбросом не считается, в противном случае эти результаты измерений могут быть исключены из выборки, после чего процедура проверки может быть повторена при необходимости.

5. Анализ экспериментальных данных с определением корреляционных и регрессионных параметров

Химический эксперимент всегда осуществляется по стандартной процедуре: имеется один (или несколько) фактор X, определяющий результат эксперимента — в этих условиях обозначим его символом Y. Если данный фактор X действительно

влияет на величину Y, то при изменении его величина Y будет статистически значимо изменяться. Однако вполне возможна ситуация, когда экспериментатор, предполагая зависимость Y от X, ошибается: он может изменять параметр (фактор) X и наблюдать при этом изменение Y, но это может быть следствием воздействия случайных факторов, а не фактора X. Такой фактор считается статистически незначимым, так же как и его воздействие.

Дисперсионный, регрессионный и корреляционный анализ как раз и направлены на обнаружение статистической значимости воздействия фактора X на результат эксперимента Y, вида и тесноты зависимости между ними.

Дисперсионный анализ. Каждая постановка эксперимента позволяет получить выборку экспериментальных данных, при этом речь идет уже не о воспроизведении какого-то одного эксперимента, а о наборе данных, по которым исследователь хочет обнаружить взаимосвязь между условием эксперимента (фактором X) и результатом его (Y). Обычно выборка объема n имеет вид таблицы первоначальных данных или файла данных:

X: $X_1\ X_2\ X_3 \ldots\ X_n$ $\quad\overline{X}$ — выборочное среднее

Y: $Y_1\ Y_2\ Y_3 \ldots\ Y_n$ $\quad\overline{Y}$ — выборочное среднее

Дисперсионный анализ решает следующие задачи:

1) установить, является ли воздействие фактора X на результат эксперимента Y действительно статистически значимым,

2) количественно определить степень влияния фактора X на результат эксперимента Y,

3) если факторов несколько, отсеять незначимые факторы, действием которых с точки зрения статистики можно пренебречь.

Данный анализ особенно эффективен при изучении действия нескольких факторов, поскольку каждое наблюдение (эксперимент, точка) служит для оценки действия всех факторов и даже их взаимодействий (степень влияния одного из факторов может определяться изменением другого). В основе дисперсионного анализа лежит представление о том, что общая выборочная дисперсия (общий разброс экспериментальных данных) представляет собой сумму дисперсий, вызванных действием соответ-

ствующих факторов. Например, при измерении сопротивления раствора электролита при разных температурах общая дисперсия данной выборки S^2 представляет собой сумму дисперсии, вызванной случайными факторами s^2, и дисперсии, вызванной изменением температуры S_x^2 (фактор X = T):

$$S^2 = s^2 + S_x^2. \tag{41}$$

Для оценки значимости влияния фактора (температуры) необходимо сравнить между собой S^2 и s^2 (S^2 всегда больше s^2 за счет действия случайных факторов, а при действии фактора — и подавно) по критерию Фишера — Снедекора F:

$$F_{эксп} = \frac{S^2}{s^2}. \tag{42}$$

Если $F_{эксп} > F_{табл}$ (1 – p, f_1, f_2), где p — степень риска, f_1 и f_2 — числа степеней свободы для S^2 и s^2 соответственно, то можно считать, что S существенно (статистически значимо) превышает s^2, а это говорит о значимости фактора, поскольку S_x^2 в этом случае больше нуля. Однако при $F_{эксп} < F_{табл}$ можно считать, что $S^2 = s^2$, а дисперсия $S_x^2 = 0$, что говорит о незначительности фактора X. Действием такого фактора можно пренебречь. При таком анализе необходимо знать величину s^2, поскольку S^2 вычисляется по таблице первоначальных экспериментальных данных:

$$S^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(Y_i - \overline{Y})^2}{n-1}. \tag{43}$$

Число степеней свободы для S^2 $f_1 = n - 1$ и для s^2 $f_2 = \infty$. Если s^2 не известна, то в какой-то одной точке (индекс j) ставится k опытов для оценки s^2: Y_{1j}, Y_{2j}, ... Y_{kj}, после чего рассчитывается величина s^2:

$$s^2 = \sum_{k=1}^{k} \frac{(Y_{kj} - \overline{Y_j})^2}{k-1}, \tag{44}$$

где Y_{kj} — текущее значение Y при воспроизведении опытов в данной точке, $\overline{Y}_j$ — среднее значение по воспроизводящим опытам. Далее S^2 и s^2 сопоставляются друг с другом, как указано выше.

Возможен и третий вариант дисперсионного анализа, когда проверка воспроизводимости производится в каждой точке

(на каждом уровне изменения фактора). При этом число уровней изменения фактора (число принимаемых им значений) k, а число воспроизводящих опытов при каждом фиксированном значении фактора n. Экспериментатор в этом случае получает таблицу экспериментальных данных по *Y*:

Величина фактора X_i

№ опыта	X_1	X_2	X_3	...	X_k	i = 1 – k
1	Y_{11}	Y_{21}	Y_{31}	...	Y_{k1}	
2	Y_{21}	Y_{22}	Y_{32}	...	Y_{k2}	
...	...	...	...	...	...	
n	Y_{1n}	Y_{2n}	Y_{3n}	...	Y_{kn}	
$\sum_{j=1-n}^{n}$:	Y_1	Y_2	Y_3	...	Y_k	

(45)

Здесь $Y_1, Y_2,...Y_k$ — суммы чисел в столбцах, $Y_i = \sum_{j=1} Y_{ij}$.

Далее считается сумма квадратов всех значений Y:

$$Q_1 = \sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{n} Y_{ij}^2 , \qquad (46)$$

усредненная сумма чисел в столбцах:

$$Q_2 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{k} Y_i^2 , \qquad (47)$$

усредненный квадрат усредненной суммы чисел в столбцах:

$$Q_3 = \frac{1}{kn}\sqrt{\sum_{i=1}^{k} Y_i} . \qquad (48)$$

Величина

$$S_0^2 = \frac{Q_1 - Q_2}{k(n-1)} \qquad (49)$$

представляет собой дисперсию случайных ошибок в величине Y, а величина

$$S_X^2 = \frac{Q_2 - Q_3}{k-1} \qquad (50)$$

— разброс в *Y*, вызванный только действием фактора *X*. После проверки однородности дисперсий на всех уровнях изменения

фактора по критерию Бартлетта сопоставляют между собой S_0^2 и S_x^2 по критерию Фишера, сравнивая экспериментальное значение этого критерия с табличным $F\{l - p, f_1 = k - l, f_2 = k(n - l)\}$:

$$F_{эксп} = \frac{S_x^2}{S_0^2}. \quad (51)$$

И если $F_{эксп} > F_{табл}$, то дисперсия, вызванная фактором, существенно (статистически значимо) превосходит дисперсию случайных ошибок, а это означает, что данный фактор является статистически значимым. Обратная картина свидетельствует о незначимости фактора, которым в дальнейшем можно пренебречь.

Регрессионный анализ. Между результатом эксперимента *Y* и фактором *X* может наблюдаться соответствие (корреляция). Это соответствие может быть описано в виде таблиц, графиков, а также некоторых уравнений, называемых уравнения регрессии. Регрессионные уравнения являются приближенным описанием взаимосвязи между *X* и *Y*, во-первых, потому что их вид и коэффициенты определяются по экспериментальным данным, а значит, имеют некоторый разброс как в своих величинах, так и в величине предсказываемого значения *Y*, и, во-вторых, потому, что эти уравнения не всегда имеют физический смысл, представляя собой математические модели исследуемых процессов (см. далее), а это означает использование определенного приближения к теоретическому описанию.

Вид уравнения регрессии зависит от метода приближения. До сих пор наиболее часто используется метод наименьших квадратов, когда коэффициенты и функции в уравнении регрессии таковы, что минимизируется сумма квадратов отклонений расчетных (по уравнению регрессии) и экспериментальных значений *Y*. Оптимальность этой процедуры достаточна только при нормальном распределении случайных величин, что часто бывает в химии.

Пусть в таблице задана n + 1 точка $(X_0, Y_0), (X_1, Y_1), ..., (X_n, Y_n)$ и требуется найти аппроксимирующую кривую g (x) в диапазоне $X_0 < X < X_n$. В этом случае погрешность в каждой точке таблицы составит

$$E_i = g(X_i) - Y_i. \quad (52)$$

Тогда сумма квадратов погрешностей определится выражением

$$E = \sum_{i=1}^{n} (g(X_i) - Y_i)^2 . \qquad (53)$$

Обычно функцию g (X) выбирают в виде линейной комбинации подходящих функций

$$g(X) = C_1 g_1(X) + C_2 g_2(X) + ... + C_k g_k(X) . \qquad (54)$$

Условие минимума E определяется уравнениями

$$\frac{dE}{dC_1} = \frac{dE}{dC_2} = \frac{dE}{dC_k} = 0 . \qquad (55)$$

Поскольку

$$E = \sum_{i=1}^{n} (C_1 g_1(X_i) + C_2 g_2(X_i) + ... + C_k g_k(X_i) - Y_i)^2 , \qquad (56)$$

то это условие эквивалентно системе уравнений

$$\frac{dE}{dC_1} = 2\sum_{i=1}^{n} (C_1 g_1(X_i) + ... + C_1 g_1(X_i) - Y_i) g_1(X_i) = 0 \qquad (57)$$

$$\frac{dE}{dC_k} = 2\sum_{i=1}^{n} (C_1 g_1(X_i) + ... + C_k g_{k1}(X_i) - Y_i) g_k(X_i) = 0 .$$

Эти k уравнений, очевидно, можно представить в виде

$$\begin{vmatrix} \sum g_1^2(X_i) & \sum g_1(X_i)\, g_2(X_i) & \sum g_1(X_i)\, g_k(X_i) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum g_1(X_i)\, g_k(X_i) & \cdots & \sum g_k^2(X_i) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_1 \\ \cdots \\ C_k \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum g_1(X_i) Y_i \\ \cdots \\ \sum g_k(X_i) Y_i \end{vmatrix} \qquad (58)$$

Так как элементы матрицы в левой части и вектор-столбца в правой определяются табличными данными, то выписанная система k линейных уравнений с k неизвестными может быть решена. Можно выбрать любую функцию g (X), лишь бы она была линейной относительно своих коэффициентов. Фактический выбор функции должен осуществляться с учетом специфики табличных данных, под которой понимается их периодичность,

экспоненциальный и логарифмический характер, свойства симметрии и наличие асимптотики.

Довольно часто для описания корреляций используется линейная функция (y = ax + b), поскольку более сложные зависимости (квадратичная, экспоненциальная, степенная, показательная и др.) могут быть довольно легко приведены к линейному виду (линеаризованы).

Расчет коэффициентов a и b в уравнении прямой производится по уравнениям (59, 60):

$$a = \frac{\overline{XY} - \overline{X} * \overline{Y}}{\overline{X^2} - (\overline{X})^2} \tag{59}$$

$$b = \overline{Y} - a * \overline{X}\,, \tag{60}$$

где $X\overline{Y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_i Y_i$ (n — объем выборки) (61)

$$\overline{X^2} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_i^2\,, \tag{62}$$

$\overline{X}$, $\overline{Y}$ — выборочные средние.

На графике эта прямая обязательно проходит через точку с координатами ($\sum$X, $\overline{Y}$). Коэффициенты a и b определяются с некоторым разбросом, дисперсии их (S^2_a и S^2_b) определяются по формулам 64 и 65:

$$S_0^2 = \frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^{n} Y_i^2 - \frac{1}{n(n-2)}\sqrt{\sum_{i=1}^{n} Y_i} - \frac{n\sum_{i=1}^{n} X_i Y_i - \sum_{i=1}^{n} X_i \sum_{i=1}^{n} Y_i}{n(n-2)} * (n\sum_{i=1}^{n} X_i^2 - \sqrt{\sum_{i=1}^{n} X_i}) \tag{63}$$

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 * n}{\sum_{i=1}^{n} X_i^2 - \sqrt{\sum_{i=1}^{n} X_i}} \tag{64}$$

$$S_b^2 = \frac{1}{n} * S_a^2 * \sum_{i=1}^{n} X_i^2 \tag{65}$$

Близость линейной функции (математической модели) к экспериментальным точкам оценивается по коэффициенту корреляции r (см. ниже), а также по величине дисперсии адекватности (адекватность — соответствие модели экспериментальным данным) S^2_{ad}:

$$S_{ad}^2 = \frac{1}{n-k}\sum_{i=1}^{n} (Y_{i\,эксп} - Y_{i\,рас}) \tag{66}$$

$$S_{ad}^2 = \frac{n-1}{n} * S_y^2 * (1 - r^2), \qquad (67)$$

где S^2_y — выборочная дисперсия для *Y*, k — число коэффициентов в уравнении регрессии (в данном случае 2). Величина S^2_{ad} должна быть как можно меньше, а отношение S^2_y к S^2_{ad} (экспериментальное значение критерия Фишера $F_{эксп} = \frac{S_y^2}{S_{ad}^2}$ должно превосходить табличное значение $F(l - p; f_1 = n - l; f_2 = n - 2)$, причем чем больше, тем лучше.

Подобные процедуры существуют и для обнаружения вида функций при нелинейной регрессии. В этом случае или производится линеаризация зависимости *Y* от *X*, или используется вышеуказанная общая процедура метода наименьших квадратов. Например, при наличии зависимости вида $y = ax^2$ ее можно привести к линейному виду путем логарифмирования: *ln (y) = ln a + + 2ln x* и т. д. В химии известна экспоненциальная зависимость между константой скорости (К) и абсолютной температурой (Т) $K = A_{exp}^{Eакт/RT}$, легко приводимая к линейному виду $\ln K = \ln A + + E_{акт}/RT$. Существуют и другие методы регрессионного анализа, но они достаточно сложны, хотя и реализованы в некотором программном обеспечении.

Корреляционный анализ. Стандартный случай, когда результат эксперимента измеряется количественно. Количественной оценкой близости между фактором *X* и результатом эксперимента *Y* является коэффициент корреляции r. Экспериментатор обычно определяет выборочный коэффициент корреляции:

$$r = \frac{1}{S_x S_y (n-1)} \sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})(Y_i - \overline{Y}). \qquad (68)$$

$$r = \frac{\sum (X_i - \overline{X})(Y_i - \overline{Y})}{\sqrt{\sum (X_i - \overline{X})^2} \sqrt{\sum (Y_i - \overline{Y})}}$$

Величина r^2 определяет долю дисперсии в *Y*, вызванную фактором *X*, а $1 - r^2$ определяет вклад случайных эффектов.

При малых выборках, с которыми химикам приходится чаще всего иметь дело, выборочный коэффициент корреляции смещен относительно центра распределения (наиболее вероятного значения), поэтому целесообразно вводить поправку для расчета исправленного коэффициента корреляции r':

$$r' = r(1 + \frac{1 - r^2}{2(n-3)}). \quad (69)$$

Вероятная ошибка в $r(S_r)$ для больших выборок рассчитывается по формуле (70), а для малых — по формуле (71):

$$S_r = \frac{1 - r^2}{\sqrt{n}} \quad (70)$$

$$S_r = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}}\ . \quad (71)$$

Поэтому для проверки коэффициента корреляции на статистическую значимость сопоставляют между собой величины r и S_r: их отношение должно превосходить табличное значение критерия Стьюдента t (p, f = n – 2):

$$r/S_r > t(p,J) \quad (72)$$

В случае обнаружения статистической незначимости r не следует считать, что корреляция отсутствует, часто это явление есть следствие недостаточного объема выборки или (и) недостаточной точности эксперимента. Если корреляция действительно существует, требуемый для достижения статистической значимости объем выборки можно определить по формуле (73):

$$n' = \frac{t^2}{z^2} + 3\,, \quad (73)$$

где

$$z = 0.5ln\frac{1 + r}{1 - r}\,, \quad (74)$$

а t-критерий Стьюдента t (1 – p, f = n – 2).

Тогда, добавляя к имеющейся выборке объема n еще n' — n опытов, можно получить статистически значимый коэффициент корреляции.

Сравнение двух выборок по качеству корреляции проводят путем сопоставления коэффициентов корреляции r_1 и r_2, всегда отличающихся один от другого за счет случайных факторов. В каждой из них вычисляется параметр Фишера z (z_1, z_2) по формуле (74), после чего экспериментальное значение t-критерия ($t_{эксп}$)

$$t_{эксп} = \frac{z_1 - z_2}{n^2}, \qquad (75)$$

где

$$n^2 = \sqrt{\frac{1}{n_1 - 3} + \frac{1}{n_2 - 3}}, \qquad (76)$$

сравнивается с табличным t (1 – p, f = $n_1 + n_2 - 4$), где n_1 и n_2 — объемы выборок. Если экспериментальное значение t-критерия меньше табличного, то различие между коэффициентами корреляции считается случайным, а качество обеих корреляций считается одинаковым. В противном случае корреляции считаются различными по качеству.

Для случая множественной корреляции вида

$$Y = a + \sum_{i=1}^{m} b_i X_i, \qquad (77)$$

где m — число факторов, показателем тесноты связи между Y и X служит величина R (коэффициент множественной корреляции):

$$R = \sqrt{1 - \frac{S_{ad}^2}{S_y^2}}. \qquad (78)$$

S^2_{ad} рассчитывается по формулам (66, 67) с учетом числа коэффициентов k = m + 1, а S^2_y — по формуле (2) (вместо X_i ставится Y_i). Для малых выборок

$$R_{A} = \sqrt{1 - \frac{(1 - R^2) \cdot (n - 1)}{n - k - 1}}. \qquad (79)$$

Сопоставление качественных явлений. При необходимости сопоставления качественных явлений, не имеющих количественной меры или трудно выражаемых численно, проводится так называемая корреляция рангов по Крюгеру и Спирмену. Такая процедура встречается не только в химическом, но и в педагогическом эксперименте при статистической обработке

результатов. В этой процедуре даются рантовые оценки объектам наблюдения в экспериментах без действия изучаемого фактора (X_1) (например, при стандартной методике обучения) и при действии изучаемого фактора (X_2) (например, при введении новой методики).

Пусть есть n объектов (например, школьников), каждый из которых оценивается рангом (баллом) по качеству знаний (признак) до прохождения некоего курса обучения и после него:

Объекты:	1	2	3	4	5	…. n
Ранги (баллы) до:	$X_{1,1}$	$X_{1,2}$	$X_{1,3}$	$X_{1,4}$	$X_{1,5}$	…. $X_{1,n}$
и после курса:	$X_{2,1}$	$X_{2,2}$	$X_{2,3}$	$X_{2,4}$	$X_{2,5}$	…. $X_{2,n}$

Связь признака с фактором характеризуется показателем корреляции рангов

$$R = 1 - 6\sum_{i=1}^{n} \frac{(X_{2,1} - X_{1,1})^2}{n(n^2 - 1)}, \qquad (80)$$

по смыслу сходным с коэффициентом корреляции в обычном эксперименте. Если качественные признаки (результат эксперимента) нельзя оценить даже в баллах (рангах), что часто встречается в педагогическом эксперименте (и иногда в химическом), то для проверки связи такого результата с неким фактором или другим признаком используется частотный анализ с расчетом коэффициента взаимной сопряженности по Пирсону. Этот коэффициент эквивалентен коэффициенту корреляции в обычном корреляционном анализе. Пусть $P_{x,i}$ — частоты появления одного признака (фактора, группы признаков или факторов, например сочетания дисциплины с успеваемостью) — в таблице это сумма чисел в соответствующей строке, $P_{y,j}$ — частоты появления другого признака (фактора) (в таблице это сумма чисел в соответствующем столбце), а $P_{i,j}$ — частоты появления комбинации признаков (факторов) (числа в таблице). Связь между дисциплиной (признак 1) и успеваемостью (признак 2) — цифры в таблице — частота появления сочетаний (индекс i изменяется по вертикали, j — по горизонтали).

Таблица 1

Успеваемость	*1 . Плохая*	*2. Средняя*	*3. Хорошая*	*Сумма*
Дисциплина 1. Плохая 2. Средняя 3. Хорошая	 8(P_{11}) 7 (P_{21}) 0 (P_{31})	 5 (P_{12}) 113 (P_{22}) 6 (P_{32})	 0 (P_{13}) 5 (P_{23}) 6 (P_{33})	 13 (P_{x1}) 125 (P_{x2}) 12 (P_{x3})
Сумма	15(P_{y1})	124 (P_{y2})	11(P_{y3})	

Коэффициент взаимной сопряженности

$$C = \sqrt{\frac{f}{1+f}} \tag{81}$$

$$f = \sum_{i=1}^{m=3} \frac{P_{i,j}^2}{P_{x,i} \cdot P_{y,i}} - 1, \tag{82}$$

число 3 — количество градаций успеваемости и дисциплины (может быть и различное).

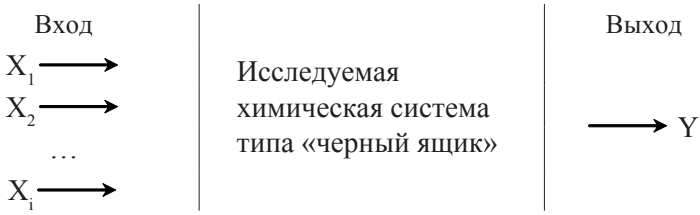
$$f = \left(\frac{P_1^2}{P_{x1}P_{y1}} + \frac{P_2^2}{P_{x1}P_{y2}} + \frac{P_3^2}{P_{x1}P_{y3}} + \frac{P_2^2}{P_{x2}P_{y1}} + \frac{P_2^2}{P_{x2}P_{y2}} + \frac{P_3^2}{P_{x2}P_{y+}} + \ldots \frac{P_3^2}{P_{x3}P_{y3}}\right) - 1 \tag{83}$$

В данном случае $f^2 = 0.5$, C = 0.57 (57 %) — это число количественно характеризует связь успеваемости и дисциплины.

6. Статистические принципы планирования эксперимента и математические модели химических процессов

При проведении исследований в химии описание исследуемых объектов (реакций, равновесий и т. д.) производится либо на основе неких теоретических положений (константа скорости, теория активированного комплекса и т. д.), либо с помощью математических моделей. В общем случае математическая модель процесса — это формальное уравнение Y = F (X_j), которое функционально связывает величины факторов (X_j), действующих на результат реакции (Y). Y в данном случае называется *функцией отклика.*

Указанный подход соответствует представлению химического процесса в виде так называемого «черного ящика», когда строгое описание изучаемого процесса невозможно. К примеру, в химии такими моделями являются корреляционные уравнения, основанные на принципе линейности свободных энергий (уравнение Гаммета, Тафта и им подобные), а также на принципе полилинейности. Коэффициенты в данных математических моделях определяются с помощью специальных *методов планирования эксперимента*. На основе выбранных математических моделей производится и поиск оптимальных условий проведения эксперимента (при этом используется или метод частных производных, или некоторые разновидности планирования эксперимента: симплекс-метод, движение по градиенту и т. д.).



В рамках планирования эксперимента предполагается использование системы статистических методов постановки эксперимента по заранее заданному плану (правилу, алгоритму). При этом значения факторов X_i являются не произвольными, а вполне определенными величинами в соответствии с заданным алгоритмом. Результаты такого эксперимента подлежат обработке по соответствующим формулам, при этом происходит определение параметров (коэффициентов) математической модели $Y = F(X_i)$. Далее выполняется проверка модели на адекватность (соответствие) изучаемой системе, т. е. хорошо ли выбранная модель описывает эту систему и можно ли ее использовать для предсказания поведения системы.

Функция отклика Y (называемая также *параметром оптимизации*), представляющая собой результат эксперимента, является количественной характеристикой цели планирования эксперимента. Факторы X, оказывающие действие на процесс (систему),

могут не только быть количественными, но и обладать некими качественными характеристиками.

Как правило, модели в химических исследованиях имеют вид полиномов первой или второй степени. Модели данного типа достаточно хорошо предсказывают результат эксперимента при задании значений факторов. При этом не происходит потери физического смысла, как это может быть с моделями более высоких порядков, имеющими большую предсказательную силу, однако меньшую познавательную ценность.

Полиномиальная модель второго порядка (квадратичный полином) имеет вид (84):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i X_i + \sum_{i=1}^{k} b_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j}^{k} b_{ij} X_i X_j . \qquad (84)$$

Здесь k — число факторов, i, j — индексы номеров факторов, b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} — коэффициенты модели (т. н. коэффициенты регрессии). Данные коэффициенты определяются экспериментально после реализации соответствующего плана эксперимента.

Линейные модели (85) используются наиболее часто ввиду их простоты и широких возможностей физической интерпретации.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i X_i \qquad (85)$$

К линейным моделям относятся широко используемые уравнения Гаммета и Тафта, а также уравнение Аррениуса. Коэффициенты b — линейный эффект фактора — численно показывают степень влияния соответствующего фактора X_i на величину Y. Этот эффект является главным и численно равен $2b_i$.

При описании более сложных систем применяются полиномы второй степени (или квадратичные модели). В них, наряду с отдельными факторными эффектами, заметное влияние на величину Y оказывают нелинейные эффекты этих факторов (квадратичные, численно равные $2b_{ii}$) и эффекты взаимодействия факторов, которые выражаются величиной $b_i b_j$ (эти эффекты учитываются составляющими $b_{ij} X_i X_j$). Данные модели подходят для корреляционного описания химических процессов, когда одновременно учитываются многие факторы (температура,

заместитель в субстрате, растворитель и т. д.). Реже используются более сложные модели (к примеру, при исследовании многокомпонентных систем или для аналитического описания диаграмм «состав — свойство»). Полиномиальные модели представляют собой алгебраическое описание некоторых образов в пространстве факторов размерности $k + 1$ (факторном пространстве). В данном пространстве факторы располагаются на осях координат. Если используется только один фактор, то полиномиальная модель есть уравнение прямой линии (или, например, параболы — в случае квадратичной модели) на графике в координатах $Y = f(X)$. В случае двух факторов модель предполагает сравнение поверхности в трехмерном пространстве и т. д.

Следовательно, процесс построения математических моделей есть не что иное, как регрессионный анализ экспериментальных данных. Указанные данные получаются либо классическим путем, либо путем реализации некоторого плана эксперимента (как будет описано ниже). Вообще говоря, при планировании эксперимента факторы должны принимать значения, задаваемые неким алгоритмом (правилом). В случае невозможности такого задания планирование эксперимента обычно не применяется, а используется какой-либо метод обработки данных, например множественный метод наименьших квадратов или иной. К примеру, гамметовские константы заместителей имеют определенные значения, которые нельзя задавать произвольно, — в отличие от температуры, давления, концентрации и других параметров.

Принципы планирования эксперимента будут рассмотрены далее на примере полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа 2^k и простого ортогонального центрального композиционного плана (ОЦКП).

В общем случае при планировании эксперимента необходимо по соответствующему плану (алгоритму) поставить эксперимент и по экспериментальным значениям X_i и Y определить коэффициенты для математической модели исследуемого процесса. В химическом эксперименте под X_i обычно понимается температура, давление, концентрации или соотношение реагентов, параметры молекул и другие параметры процесса, которые

характеризуют систему на входе. Параметр Y — константа скорости или равновесия, выход или стоимость продукта, т. е. такие параметры, которые характеризуют систему на выходе.

При постановке эксперимента каждый фактор X_i обычно меняется в пределах от некоторого минимального значения $X_{i,min}$ (называемого *нижним уровнем*) до некоторого максимального $X_{i,max}$ (называемого *верхним уровнем*). Данные значения определятся условиями эксперимента. Используемый алгоритм (правило) должен задавать некоторые значения факторов в этом интервале и (или) около него. Это т. н. активный эксперимент (в отличие от классического, когда значения факторов задаются случайным либо интуитивным образом).

Чтобы свести к минимуму воздействия случайных факторов, последовательность постановки эксперимента берется случайной при помощи таблицы случайных чисел (не 1, 2, 3, 4 и т. д. а, например, 2, 5, 1, 3 ...).

Весь алгоритм вычислений можно условно разделить на три процедуры:

а) центрирование, которое заключается в выборе основного (нулевого) уровня фактора. Значение фактора в этой точке (нулевой уровень) будет равно

$$X_{i,0}=0.5(X_{i,max}-X_{i,min}); \tag{86}$$

б) масштабирование, т. е. выбор масштаба — или интервала варьирования — для каждого фактора, который должен быть равен

$$DX_i=0.5(X_{i,max}-X_{i,min}); \tag{87}$$

в) кодирование факторов. При кодировании факторов происходит пересчет из натуральных значений X_i в безразмерные x(i). При этом величина dX_i принимается за условную единицу

$$x(i)=\frac{X_i-X_{i,0}}{DX_i}. \tag{88}$$

Для выполнения обратного перевода из безразмерных x(i) в натуральные величины факторов X_i используется формула

$$X_i=X_{i,0}+x(i)DX_i. \tag{89}$$

Таким образом, $X_{i,min}$ соответствует $x(i, min) = -1$, $X_{i,0}$: $x(i, 0) = 0$ и $X_{i,max}$: $x(i, max) = 1$.

Полный факторный эксперимент типа 2^2: матрица планирования, вычисление коэффициентов уравнения регрессии

При полном факторном эксперименте (ПФЭ) число опытов равно числу всех возможных комбинаций уровней факторов и при одинаковом числе уровней для каждого фактора определяется формулой

$$N = n^k, \tag{90}$$

где n — число уровней, k — число факторов (j = 1, 2, …, k). ПФЭ 2^k называется такое проведение опытов, при котором каждый из k факторов рассматривается только на двух уровнях. При этом уровни факторов представляют собой границы варьирования данного параметра.

Допустим, что изучается влияние на выход продукта (y) двух параметров (факторов): температуры (z_1) в интервале 50–100 °С и давления (z_2) в диапазоне 1–2 атм. При реализации ПФЭ требуется выполнить $N = 2^2 = 4$ опыта. Произведем *кодирование факторов* (замену переменных):

$$X_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j}, \tag{91}$$

где

$$z_j^0 = \frac{z_j^{max} + z_j^{min}}{2} \qquad \Delta z_j = \frac{z_j^{max} - z_j^{min}}{2} \tag{92}$$

z_j^{max} и z_j^{min} — верхняя и нижняя границы варьирования j-фактора. Точка (z_1^0, z_2^0) называется *центром плана*, или *основным уровнем*; величины Δz_1 и Δz_2 — интервалами варьирования по осям z_1 и z_2.

Как следует из уравнений (91) и (92), для переменных X_1 и X_2 нижний уровень равен –1, верхний — +1, координаты центра плана равны нулю. В табл. 2 представлен план ПФЭ 2^2, который в безразмерном масштабе может быть интерпретирован в виде четырех вершин квадрата (рис. 4).

Таблица 2

Полный факторный эксперимент 2^2

№ опыта	*Факторы в натуральном масштабе*		*Факторы в безразмерном масштабе*		*Выход продукта, Y*
	z_1 (°C)	z_2 (атм)	X_1	X_2	
1	50	1	-1	-1	Y_1
2	50	2	-1	+1	Y_2
3	100	1	+1	-1	Y_3
4	100	2	+1	+1	Y_4

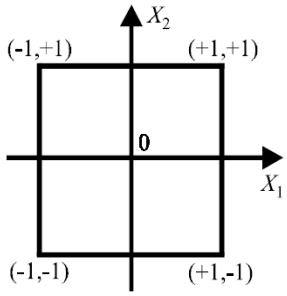


Рис. 4. Полный факторный эксперимент 2^2

Вычислим коэффициенты линейного уравнения регрессии

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 . \qquad (93)$$

Для нахождения b_0 в план ПФЭ надо ввести столбец фиктивной переменной $X_0 = 1$; соответствующая матрица планирования представлена в табл. 3. В математической статистике доказывается, что при планировании эксперимента по предложенной схеме и нахождении коэффициентов уравнения регрессии по методу наименьших квадратов любой коэффициент определяется скалярным произведением столбца Y на соответствующий столбец факторов X_j в безразмерном масштабе (табл. 3), деленным на число опытов в матрице планирования:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_j Y_i}{N} . \qquad (94)$$

Таблица 3

Матрица планирования ПФЭ типа 2^2 с фиктивной переменной

№ опыта	X_0	X_1	X_2	Y
1	+1	–1	–1	Y_1
2	+1	–1	+1	Y_2
3	+1	+1	–1	Y_3
4	+1	+1	+1	Y_4

Так, значение коэффициента b_1 определяется выражением

$$b_1 = \frac{1}{4}\sum_{i=1}^{4} X_{1i} Y_i = \frac{(-Y_1 + Y_2 - Y_3 + Y_4)}{4}. \qquad (95)$$

Если ввести в рассмотрение эффект парного взаимодействия, то уравнение регрессии примет вид

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 . \qquad (96)$$

Для нахождения коэффициента b_{12} необходимо расширить матрицу планирования, представленную в табл. 3, добавив в нее столбец X_1X_2, характеризующий эффект взаимодействия (табл. 4).

Таблица 4

Расширенная матрица планирования ПФЭ типа 2^2

№ опыта	X_0	X_1	X_2	X_1X_2	Y
1	+1	–1	–1	+1	Y_1
2	+1	–1	+1	–1	Y_2
3	+1	+1	–1	–1	Y_3
4	+1	+1	+1	+1	Y_4

Значения фактора взаимодействия в безразмерном масштабе определяются произведением соответствующих значений факторов X_1 и X_2:

$$(X_1X_2)_i = X_{1i} * X_{2i} . \qquad (97)$$

Коэффициент b_{12} определяется так же, как и линейные эффекты:

$$b_{12} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} (X_1X_2)_i Y_i = \frac{(Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4)}{4}. \qquad (98)$$

Матрица планирования полного факторного эксперимента типа 2^3

Рассмотрим планирование ПФЭ типа 2^3, при котором исследуется влияние на результат опыта уже трех факторов. При реализации такого ПФЭ требуется выполнить $N = 8$ опытов. Проведем кодирование факторов по уравнениям (91) – (92). План проведения опытов представлен в табл. 5, геометрически в безразмерном масштабе он может быть интерпретирован в виде восьми вершин куба (рис. 5).

Таблица 5

Полный факторный эксперимент 2^3

№ опыта	*Факторы в безразмерном масштабе*			*Выход продукта, Y*
	X_1	X_2	X_3	
1	–1	–1	–1	Y_1
2	+1	–1	–1	Y_2
3	–1	+1	–1	Y_3
4	+1	+1	–1	Y_4
5	–1	–1	+1	Y_5
6	+1	–1	+1	Y_6
7	–1	+1	+1	Y_7
8	+1	+1	+1	Y_8

Уравнение регрессии с учетом эффектов взаимодействия факторов запишется в следующем виде:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3, \quad (99)$$

где коэффициенты b_{12}, b_{13} и b_{23} характеризуют эффекты парного взаимодействия, b_{123} — эффект тройного взаимодействия.

Для нахождения коэффициентов уравнения (99) необходимо составить расширенную матрицу планирования ПФЭ с фиктивной переменной, представленную в табл. 6.

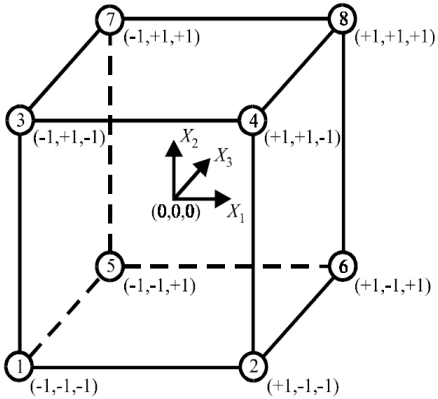


Рис. 5. Полный факторный эксперимент 2^3

Таблица 6

Расширенная матрица планирования ПФЭ типа 2^3

№ опыта	*Факторы в безразмерном масштабе*								*Выход продукта, Y*
	X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	
1	+1	–1	–1	–1	+1	+1	+1	–1	Y_1
2	+1	+1	–1	–1	–1	–1	+1	+1	Y_2
3	+1	–1	+1	–1	–1	+1	–1	+1	Y_3
4	+1	+1	+1	–1	+1	–1	–1	–1	Y_4
5	+1	–1	–1	+1	+1	–1	–1	+1	Y_5
6	+1	+1	–1	+1	–1	+1	–1	–1	Y_6
7	+1	–1	+1	+1	–1	–1	+1	–1	Y_7
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	Y_8

Как и при ПФЭ 2^2, коэффициенты уравнения регрессии (99) определяются скалярным произведением столбца Y на соответствующий столбец факторов или их взаимодействий в безразмерном масштабе, деленным на число опытов в матрице планирования (см. уравнения (94) и (98)).

Так, например, коэффициент b_{123} рассчитывается по следующему выражению:

$$b_{123} = \frac{(-Y_1 + Y_2 + Y_3 - Y_4 + Y_5 - Y_6 - Y_7 + Y_8)}{8}. \qquad (100)$$

Проверка значимости коэффициентов и адекватности уравнения регрессии, полученных при обработке результатов ПФЭ 2^2 и 2^3

Для оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии и проверки адекватности уравнения экспериментатору достаточно провести серию параллельных опытов, выполненных при каком-то одном сочетании факторов.

Пусть в центре плана (в точках (z_1^0, z_2^0) и (z_1^0, z_2^0, z_3^0) для ПФЭ 2^2 и 2^3 соответственно) проведена серия из m опытов. Тогда выборочная дисперсия воспроизводимости, характеризующая влияние случайных факторов, равна

$$S_y^2 = \frac{\sum_{p=1}^{m} (Y^0{}_p - \overline{Y^0})^2}{m-1}, \qquad (101)$$

где $Y^0{}_p$ — результат p-го опыта ($p = 1, 2, \ldots, m$), $\overline{Y}^0$ — среднее значение серии опытов. В математической статистике доказывается, что для спланированных экспериментов все коэффициенты уравнений регрессии определяются с одинаковой точностью, равной

$$s(b_j) = \frac{S_y}{\sqrt{N}}. \qquad (102)$$

Значимость коэффициентов проверяется по критерию Стьюдента. В условиях нулевой гипотезы H_0: $\beta_j = 0$ отношение абсолютной величины коэффициента к его ошибке имеет распределение Стьюдента. Для каждого коэффициента определяется t-отношение:

$$t_j = \frac{|b_j|}{s(b_j)} = \frac{|b_j|}{S_y}\sqrt{N}, \qquad (103)$$

которое сравнивается с табличным значением критерия Стьюдента $t_p(f)$ для выбранного уровня значимости p (обычно 0,05) и числа степеней свободы $f = m - 1$. Если для рассматриваемого коэффициента $t_j > t_p(f)$, то он значимо отличается от нуля. Выборочные коэффициенты, для которых $t_j \le t_p(f)$ незначимы, следует исключить из уравнения регрессии.

Допустим, при проверке значимости коэффициентов уравнения (99) оказалось, что все коэффициенты, характеризующие

эффекты взаимодействия факторов, незначимы. После их исключения получаем линейное уравнение регрессии

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3, \qquad (104)$$

при этом значения b_0, b_1, b_2 *и* b_3 не требуется вычислять заново из-за того, что коэффициенты уравнения некоррелированы между собой. В отличие от классического регрессионного анализа, исключение незначимого коэффициента не сказывается на величинах остальных коэффициентов уравнения регрессии, а сами выборочные коэффициенты, полученные при реализации ПФЭ, являются несмешанными оценками теоретических коэффициентов.

Адекватность уравнения проверяется по критерию Фишера

$$\mathrm{F}_{\text{эксп}} = \mathrm{S}^2_{\text{ad}} / \mathrm{S}^2_{\text{y}}. \qquad (105)$$

Дисперсия адекватности (остаточная дисперсия) равна

$$S^2_{\text{ad}} = S^2_{ост} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (Y_i - Y_i^*)^2, \qquad (106)$$

где l — число значимых коэффициентов (для рассматриваемого случая $l = 4$). Уравнение адекватно описывает эксперимент, если

$$F \le F_{1-p}(f_1, f_2), \qquad (107)$$

где $F_{1-p}(f_1, f_2)$ — табличное значение критерия Фишера для $p = 0.05$ и чисел степеней свободы $f_1 = f_{\text{ad}} = n - l$ и $f_2 = f_{\text{Y}} = m - 1$.

Рассмотрим также схему проведения регрессионного анализа для спланированного эксперимента в случае, когда каждый опыт в матрице планирования повторялся m раз. В качестве примера используем ПФЭ 2^3; при получении уравнения регрессии ограничимся линейным приближением (уравнение (104)). Матрица планирования такого эксперимента представлена в табл. 7.

Для каждого сочетания уровней факторов определяется среднее значение измеряемой величины и выборочная дисперсия:

$$\overline{Y}_i = \frac{1}{m} \sum_{p=1}^{m} Y_{ip} \qquad (108)$$

$$S_i^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{p=1}^{m} (Y_{ip} - \overline{Y}_i)^2 \qquad (109)$$

Таблица 7

Матрица планирования ПФЭ 2^3 в условиях линейной модели с одинаковым числом параллельных опытов при каждом сочетании уровней факторов

№	X_0	X_1	X_2	X_3	Y	$\overline{Y}_i$	S_i^2
1	+1	–1	–1	–1	$Y_{11}, Y_{12}, \ldots Y_{1m}$	$\overline{Y}_1$	S_1^2
2	+1	+1	–1	–1	$Y_{21}, Y_{22}, \ldots Y_{2m}$	$\overline{Y}_2$	S_2^2
3	+1	–1	+1	–1	$Y_{31}, Y_{32}, \ldots Y_{3m}$	$\overline{Y}_3$	S_3^2
4	+1	+1	+1	–1	$Y_{41}, Y_{42}, \ldots Y_{4m}$	$\overline{Y}_4$	S_4^2
5	+1	–1	–1	+1	$Y_{51}, Y_{52}, \ldots Y_{5m}$	$\overline{Y}_5$	S_5^2
6	+1	+1	–1	+1	$Y_{61}, Y_{62}, \ldots Y_{6m}$	$\overline{Y}_6$	S_6^2
7	+1	–1	+1	+1	$Y_{71}, Y_{72}, \ldots Y_{7m}$	$\overline{Y}_7$	S_7^2
8	+1	+1	+1	+1	$Y_{81}, Y_{82}, \ldots Y_{8m}$	$\overline{Y}_8$	S_8^2

Однородность дисперсий проверяется по критерию Кохрена. Отношение максимальной дисперсии к сумме всех дисперсий

$$G = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^{N} S_i^2} \tag{110}$$

сравнивается с табличным значением $G_{1\text{-}p}(f_1, f_2)$ для $p = 0.05$ и чисел степеней свободы $f_1 = m - 1$ и $f_2 = N$. Если $G \le G_{1\text{-}p}(f_1, f_2)$, то выборочные дисперсии однородны. Тогда наилучшей оценкой дисперсии воспроизводимости будет средневзвешенная дисперсия

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N} S_i^2}{N} \tag{111}$$

с числом степеней свободы $f_y = N(m - 1)$.

Коэффициенты уравнения регрессии определяются по формуле

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_{ji} \overline{Y}_i}{N}. \tag{112}$$

Поскольку дисперсия среднего в m раз меньше дисперсии единичного измерения, т. е.

$$S^2(\overline{Y}) = \frac{S_Y^2}{m}, \tag{113}$$

то выборочные среднеквадратичные отклонения коэффициентов рассчитываются следующим образом:

$$S\left(b_j\right)=\frac{S_y}{\sqrt{Nm}}=\frac{1}{N\sqrt{m}}\sqrt{\sum_{i=1}^{N}S_i^2}\ . \qquad (114)$$

Значимость коэффициентов проверяется по критерию Стьюдента:

если

$$t_j=\frac{|b_j|}{s(b_j)}>t_p(f), \qquad (115)$$

где $t_p(f)$ — табличное значение критерия Стьюдента для $p = 0.05$ и числа степеней свободы $f = N(m - 1)$, то коэффициент значимо отличается от нуля.

Адекватность уравнения регрессии эксперименту проверяется по критерию Фишера. Дисперсия адекватности равна

$$S_{ad}^2=\frac{m\sum_{i=1}^{N}(Y_i-Y_i^*)^2}{N-l}, \qquad (116)$$

где l — число значимых коэффициентов в уравнении регрессии.

Уравнение адекватно эксперименту, если

$$F=\frac{S_{ad}^2}{S_y^2}\le F_{1-p}(f_{ad},f_y), \qquad (117)$$

где $F_{1\text{-}p}(f_{\text{ad}},f_{\text{y}})$ — табличное значение критерия Фишера для $p = 0.05$ и чисел степеней свободы $f_{\text{ad}} = N - l$ и $f_{\text{y}} = N(m - 1)$. В противном случае для описания результатов эксперимента необходимо увеличить порядок аппроксимирующего полинома.

Дробный факторный эксперимент. Планы типа 2^{k-1}

Число необходимых опытов в условиях линейной модели существенно сокращается при проведении дробных факторных экспериментов (дробных реплик от ПФЭ). В качестве реплики обычно используется полный факторный эксперимент для меньшего числа факторов. При этом вычисление коэффициентов уравнения и оценка их значимости проводится так же, как и в рассмотренных выше примерах ПФЭ 2^2 и 2^3. Число опытов в дробной реплике должно быть больше числа неизвестных коэффициентов в уравнении регрессии или равно ему.

Спланируем дробный факторный эксперимент для получения линейного уравнения регрессии небольшого участка поверхности отклика при трех независимых факторах:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 .$$

Постановка ПФЭ 2^3 требует проведения 8 опытов. Для решения же поставленной задачи можно ограничиться 4 опытами, если в матрице планирования ПФЭ 2^2 использовать столбец X_1X_2 в качестве плана для X_3. Матрица планирования такого сокращенного эксперимента — ДФЭ типа 2^{3-1}, или *полуреплики* от ПФЭ 2^3, — представлена в табл. 8.

Таблица 8

Матрица планирования ДФЭ типа 2^{3-1}

№ опыта	X_0	X_1	X_2	X_3	Y
1	+1	–1	–1	+1	Y_1
2	+1	–1	+1	–1	Y_2
3	+1	+1	–1	–1	Y_3
4	+1	+1	+1	+1	Y_4

Проведение ДФЭ по предложенной схеме позволяет оценить свободный член и три коэффициента при линейных членах уравнения (104), однако при этом они будут являться несмешанными оценками теоретических коэффициентов только в том случае, если генеральные коэффициенты регрессии при парных взаимодействиях равны нулю. В противном случае найденные выборочные коэффициенты будут смешанными оценками теоретических:

$$b_1 \rightarrow \beta_1 + \beta_{23},\ b_2 \rightarrow \beta_2 + \beta_{13},\ b_3 \rightarrow \beta_3 + \beta_{12} . \qquad (118)$$

Генеральные коэффициенты не могут быть оценены по отдельности на основании только 4 опытов, поскольку при этом столбцы для линейных членов и парных произведений одинаковы (например, элементы вычисленного столбца для произведения X_2X_3 в точности совпадут с элементами столбца X_1). Чтобы определить, оценкой суммы каких именно генеральных коэффициентов являются выборочные коэффициенты, удобно пользоваться *генерирующим соотношением*

$$X_3 = X_1X_2 , \qquad (119)$$

в общем случае означающим, какой именно столбец ПФЭ 2^k был использован в качестве плана для введения $(k+1)$-го фактора в ДФЭ.

При умножении обеих частей (119) на X_3, получаем

$$X_3^2 = X_1X_2X_3. \tag{120}$$

Единичный столбец

$$I = X_1X_2X_3 \tag{121}$$

называется *определяющим контрастом* и позволяет определить, элементы каких столбцов в расширенной матрице планирования одинаковы. Умножая I по очереди на X_1, X_2 и X_3, получаем

$$X_1 = X_1^2X_2X_3 = X_2X_3,\ X_2 = X_2X_2^2X_3 = X_1X_3,$$
$$X_3 = X_1X_2X_3^2 = X_1X_2, \tag{122}$$

в точности соответствующие системе смешанных оценок.

При постановке ДФЭ с числом факторов $k \geq 4$ в зависимости от генерирующего соотношения выборочные коэффициенты регрессии оказываются смешанными оценками того или иного сочетания генеральных коэффициентов. Поэтому необходимо заранее определить, какая информация является наиболее важной в данном исследовании, и в зависимости от поставленной задачи подобрать нужную дробную реплику.

Рассмотрим, например, планирование ДФЭ типа 2^{4-1}, представляющего собой полуреплику от ПФЭ 2^4. В качестве реплики используем ПФЭ 2^3. Используем два генерирующих соотношения:

$$X_4 = X_1X_2X_3\,, \tag{123}$$

$$X_4 = X_1X_3\,. \tag{124}$$

Для соотношения (123) определяющим контрастом будет

$$I = X_1X_2X_3X_4\,. \tag{125}$$

Тогда

$$X_1 = X_2X_3X_4,\ b_1 \to \beta_1 + \beta_{234};\ \ X_2 = X_1X_3X_4,\ b_2 \to \beta_2 + \beta_{134}\,;$$
$$X_3 = X_1X_2X_4,\ b_3 \to \beta_3 + \beta_{124};\ X_4 = X_1X_2X_3,\ b_4 \to \beta_4 + \beta_{123}\,;$$
$$X_1X_2 = X_3X_4,\ b_{12} \to \beta_{12} + \beta_{34};\ X_1X_3 = X_2X_4,\ b_{13} \to \beta_{13} + \beta_{24}\,;$$
$$X_1X_4 = X_2X_3,\ b_{14} \to \beta_{14} + \beta_{23}\,. \tag{126}$$

В реальных задачах влияние тройных взаимодействий обычно равно нулю. Следовательно, генерирующее соотношение (123) следует использовать, если наибольший интерес представляют оценки для линейных эффектов.

Для соотношения (124) определяющим контрастом будет

$$I = X_1X_3X_4. \qquad (127)$$

Тогда

$$X_1 = X_3X_4\,,\ b_1 \to \beta_1 + \beta_{34};\ \ X_2 = X_1X_2X_3X_4\,,\ b_2 \to \beta_2 + \beta_{1234}\,;$$
$$X_3 = X_1X_4\,,\ b_3 \to \beta_3 + \beta_{14};\ \ X_4 = X_1X_3,\ b_4 \to \beta_4 + \beta_{13}\,;$$
$$X_1X_2 = X_2X_3X_4\,,\ b_{12} \to \beta_{12} + \beta_{234};\ \ X_2X_3 = X_1X_2X_4\,,\ b_{23} \to \beta_{23} + \beta_{124};$$
$$X_2X_4 = X_1X_2X_3,\ b_{24} \to \beta_{24} + \beta_{123}. \qquad (128)$$

Следовательно, дробную реплику с генерирующим соотношением $x4 = x1x3$ следует использовать, если наибольший интерес представляют эффекты парных взаимодействий. В общем случае число опытов в дробной реплике должно удовлетворять следующему соотношению:

$$k + 1 \le N < 2^k\,, \text{ где } k \text{ — число факторов.} \qquad (129)$$

Если число опытов равно числу определяемых коэффициентов в линейном уравнении регрессии ($N = k + 1$), дробная реплика представляет собой *линейный насыщенный план*, для которого все линейные эффекты смешаны с эффектами взаимодействия. Число степеней свободы остаточной дисперсии в таких планах равно нулю, поэтому для проверки адекватности линейного уравнения необходимо проведение дополнительных опытов.

Итак, рассмотренные двухуровневые планы ПФЭ 2^k и ДФЭ 2^{k-1} обладают следующими свойствами: вычисления просты; все коэффициенты регрессии определяются независимо друг от друга и с одинаковой и минимальной дисперсией; каждый коэффициент рассчитывается по результатам всех опытов.

Ортогональный центральный композиционный план

Поскольку в полном факторном эксперименте значения факторов изменяются только на двух уровнях, он дает возможность построения только линейной модели. Если линейная модель оказывается неадекватной, требуется переход к нелинейной модели (обычно квадратичной), учитывающей нелинейные эффекты факторов и их взаимодействие. Чтобы определить коэффициенты в таких моделях, используются планы, алгоритмы которых изменяют значения факторов на трех уровнях и более. Примеры таких планов — полный факторный эксперимент типа 3^k и группа ортогональных композиционных планов (ОКП). Наиболее распространенным из последней группы является ортогональный центральный композиционный план (ОЦКП).

В основе ОЦКП лежит план ПФЭ 2^k, в который включены дополнительные точки (эксперименты). Данные точки расположены на факторных осях на расстоянии от центра плана, равном $\pm a$. Здесь величина a носит название «*звездное плечо»,* а сами точки — «*звездные точки».* Один эксперимент ставится в центре плана при значениях всех факторов, равных нулю (в безразмерном виде). Могут быть поставлены несколько экспериментов для оценки дисперсии воспроизводимости. Параметр a определяется числом факторов k и связан с ним выражением

$$a^4 + 2^k a^2 - (K + 0.5n_0)2^{k-1} = 0, \qquad (130)$$

где n_0 — число точек в центре плана. При k = 2 a = l .000, k = 3 a = 1.215, k = 4 a = 1.414 и т. д.

Общее число точек плана ОЦКП N рассчитывается по формуле

$$N = 2^k + 2k + n_0. \qquad (131)$$

Факторы в этом плане будут изменяться на пяти уровнях и принимать значения

– a, – 1, 0, + 1, + a.

Таблица 9

Матрица-таблица
ортогонального центрального композиционного плана
для случая k = 3, a = 1.215

№	X_0	X_1	X_2	X_3	X_{11}	X_{22}	X_{33}	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	Y
1	+1	–1	–1	–1				+1	+1	+J	Y_1
2	+1	+1	+1	–1				–1	–1	+1	Y_2
3	+1	–1	–1	+1				–1	+1	–1	Y_3
4	+1	–1	–1	+1				+1	–1	–1	Y_4
5	+1	–1	–1	+1		0.27		+1	–1	–1	Y_5
6	+1	+1	–1	+1				–1	+1	–1	Y_6
7	+1	–1	+1	+1				–1	–1	+1	Y_7
8	+1	+1	+1	41				+1	+1	+1	Y_8
9	+l	–a	0	0	0.74	–0.73	–0.73				Y_9
10	+1	+a	0	0	0.74	–0.73	–0.73				Y_{10}
11	+1	0	–a	0	–0.73	0.74	–0.73				Y_{11}
12	+1	0	+a	0	–0.73	0.74	–0.73		0		Y_{12}
13	+1	0	0	–a	–0.73	–0.73	0.74				Y_{13}
14	+1	0	0	+a		–0.73	0.74				Y_{14}
15	+1	0	0	0	–0.73	–0.73	–0.73				Y_{15}
	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	

Здесь X_{11}, X_{22}, X_{33} — вспомогательные переменные, равные $X^2 – b$, где b = 0.67 для k = 3 и 0.73 для k = 4. Суммы от S_0 до S_9 — суммы квадратов чисел в столбцах.

Далее с использованием значений $Y_{эксп}$ производится расчет величин в таблице результатов (значение фиктивной переменной X_0 принимается равным +1):

№	X_0Y_j	X_1Y_j	X_2Y_j	X_3Y_j	$X_{11}Y_j$	$X_{22}Y_j$	$X_{33}Y_j$	$X_1X_2Y_j$	$X_1X_3Y_j$	$X_2X_3Y_j$
1										
2										
…										
15										
	S_{10}	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{15}	S_{16}	S_{17}	S_{18}	S_{19}

Здесь все S — суммы чисел в столбцах.

Далее выполняется расчет коэффициентов регрессии в квадратичной модели:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{3} b_i X_i + \sum_{i=1}^{3} b_i X_i^2 + \sum_{i \neq j}^{3} b_j X_i X_j \qquad (132)$$

$$b_0 = \frac{S_{10}}{S_0} - bb_{11} - bb_{22} - bb_{33} \quad \text{b = 0.73 при k = 3}$$

$$b_1 = \frac{S_{11}}{S_1}, b_2 = \frac{S_{12}}{S_2}, b_3 = \frac{S_{13}}{S_3};$$

$$b_{11} = \frac{S_{14}}{S_4}, b_{22} = \frac{S_{15}}{S_5}, b_{33} = \frac{S_{15}}{S_6};$$

$$b_{12} = \frac{S_{17}}{S_7}, b_{13} = \frac{S_{18}}{S_8}, b_{23} = \frac{S_{19}}{S_9}.$$

План типа ОЦКП оперирует с меньшим числом экспериментов по сравнению с планом ПФЭ 5^k (при k = 3:15 против 125) при построении квадратичной модели, однако коэффициенты здесь определяются с различной точностью.

Затем выполняются такие же процедуры, как и при реализации плана ПФЭ (полного факторного эксперимента).

Исследование математических моделей на экстремум

После получения математической модели эксперимента иногда возникает необходимость в нахождении точки экстремума, где наблюдается максимум или минимум найденной функции (например, с целью получения максимальной скорости реакции, максимального выхода продукта, минимальной стоимости процесса и т. д.). Для решения этой задачи берутся частные производные данной функции (модели) по каждому из факторов и приравниваются нулю:

$$dY/dX_1 = 0$$
$$dY/dX_2 = 0$$
$$\text{.....}$$
$$dY/dX_k = 0$$

Полученная система дифференциальных уравнений (набор частных производных) решается методом Крамера (или иным)

как система из k уравнений с k неизвестными, которыми в данном случае являются значения каждого из факторов в точке экстремума $X_{i,ext}$. При постановке эксперимента с данными (экстремальными) значениями факторов должно выполняться получение экстремального значения Y. Величина данного значения может быть рассчитана путем подстановки $X_{i,ext}$ в математическую модель процесса.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

ЗАНЯТИЕ 1

Содержание занятия: предварительная обработка экспериментальных данных.

Задание: по имеющемуся набору экспериментальных данных построить вариационный ряд химического эксперимента, построить гистограмму и провести проверку нормальности распределения результата эксперимента. Гистограмму изобразить графически. Определить выборочное среднее и сравнить его с истинным значением результата. Все результаты запишите для отчета.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

1. При определении первого потенциала ионизации атома лития (J1, eV) получены значения J1 (истинное значение 5.39): 5.39 5.38 5.39 5.36 5.39 5.37 5.36 5.37 5.38 5.37 5.39 5.43, 5.41 5.40 5.38 5.39 5.41 5.39 5.40 5.40 5.38 5.37 5.39 5.38.

2. При сополимеризации системы стирол-акрилонитрил-хлорид цинка были определены константы обрыва цепи (Ko*10^8 л/моль*с) при соотношении стирол : акрилонитрил = = 20:80 мольн. % (истинное значение 11.30) : 11.30 10.52 11.45 10.78 11.45 11.15 11.30 11.30 11.30 10.78, 11.15 11.55 11.25 11.30 11.25 11.25 11.15 11.45 11.30 11.55.

3. Различными квантовохимическими методами (полуэмпирическими и ab initio в различных приближениях) рассчитаны энергии испарения бензола при его температуре кипения (U, кдж/моль) (экспериментально определено: 25.0): 25.0 22.8 25.0 26.1 24.3 23.5 24.3 29.0 25.0 26.1 23.5 26.1, 24.0 25.5 24.0 25.5 24.3 27.4 27.4 25.5 24.0 25.5 25.0 25.0.

4. Различными квантовохимическими методами (полуэмпирическими и ab initio в различных приближениях) рассчитан дипольный момент этилбензола (M, в единицах D) (экспериментально определено 0.58 D): 0.53 0.55 0.58 0.44 0.75 0.71 0.55 0.55 0.58 0.49 0.55 0.58, 0.60 0.60 0.58 0.55 0.53 0.49 0.55 0.67 0.60 0.67 0.53 0.67.

5. При проведении синтеза пара-аминофенола из соответствующего нитропроизводного были получены следующие значения выхода продукта (%) (значение по стандартной методике — 75 %): 70 60 20 90 80 40 30 80 60 70 40 80 70 70 60 70 70 60 70 70 80 40 70 60 80 30 20 90 80 60 70 80.

6. При определении дипольного момента нитрометана (в единицах D) были получены следующие его значения (истинное значение 3.20 D): 3.05 3.23 3.41 3.15 3.37 3.23 3.35 3.44 3.12 3.17 3.32 3.19 3.25 3.27 3.29 3.17 3.18 3.22 3.30 3.24.

7. При определении дипольного момента нитробензола (в единицах D) были получены следующие его значения (истинное значение 3.98 D): 3.93 3.87 3.89 3.70 4.03 3.89 4.05 3.99 4.08 4.00 3.97 3.89 3.88 3.94 3.96 3.91 4.02 4.01 3.99 3.96.

8. При сульфировании бромбензола и пентадейтеробромбензола отношение констант скорости сульфирования обычного бромбензола K(H) и его дейтерированного аналога K(D) — K(H)/K(D) — т. е. величина кинетического изотопного эффекта на паре H/D составляет (по данным кинетических экспериментов): 1.32 1.45 1.33 1.40 1.38 1.34 1.41 1.42 1.37 1.41 1.39 1.41 1.35 1.30 1.36 1.42.

9. При определении температуры кипения бензола были получены величины (^{o}C) (истинное значение 80.6 ^{o}C): 80.4 81.0 81.4 79.8 80.1 81.0 79.3 79.8 80.5 80.1 80.4 79.8 80.8 81.2 80.3 80.7 79.6 80.4 80.8 81.0.

10. При задании температуры 25 ^{o}C в термостате терморегулятором с контактным термометром в зависимости от внешних условий термостат поддерживал температуру (истинное, т. е. требуемое, — 25 ^{o}C): 24.9 24.8 24.9 25.1 25.3 25.3 25.0 25.1 24.8 24.9 24.7 24.9 25.1 24.8 25.3 25.0 24.7 24.9 25.1 25.0.

ЗАНЯТИЕ 2

Содержание занятия: расчет выборочной средней, дисперсии, стандартного отклонения, коэффициента вариации, показателя точности, стандартного отклонения для среднего. Экспериментальные данные приведены в таблице вариантов.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

1. Измерение константы скорости реакции инверсии сахарозы в 0.1 Н серной кислоте при 20 °С и концентрации воды 51.95 mol/l, X = k * 1000000, $с^{-1}$: 4.43 4.46 4.37 4.49 4.38 4.41 4.43 4.45 4.46.

2. Измерение потенциала ионизации молекулы CO, X = I, eV: 14.05 14.02 13.94 13.99 14.00 14.04 13.96 13.97.

3. Измерение константы кислотности пропионовой кислоты, $X = Ka*10^5$: 1.34 1.38 1.31 1.32 1.36 1.35 1.33 1.34 1.32.

4. Измерение температуры кипения изомасляного альдегида, $X = T_{кип}$, °C: 64.2 63.6 64.1 63.7 63.8 64.5 64.6.

5. Определение энергии диссоциации молекулы хлора, $X = E_{дисс}$, ккал/моль: 57.8 57.7 58.5 58.2 57.9 58.5 58.0 57.9 58.3 58.2.

6. Определение длины связи C-F в метилфториде, X = l, нм: 0.138 0.137 0.139 0.138 0.140 0.139 0.141 0.138.

7. Определение эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении аниона Cl^-, X = λo (λoo), $см^2$/ом*г-экв: 76.53 76.18 76.44 76.29 76.31 76.38 76.40.

8. Определение сродства к электрону молекулы воды, X = E, eV: –0.91 –0.87 –0.90 –0.88 –0.92 –0.91 –0.87 –0.89.

9. Определение радиуса атома углерода по методу Э. А. Мелвин-Хьюза, X = R, ангстрем: 0.774 0.771 0.768 0.772 0.767 0.774 0.772 0.769 0.773.

10. Определение дипольного момента группы OH в растворе, X = μ, D в молекуле метанола: 1.65 1.68 1.66 1.64 1.67 1.68 1.65 1.67.

ЗАНЯТИЕ 3

Содержание занятия: оценка истинного значения результата хим.эксперимента с помощью выборочной средней и критерия Стьюдента, оценка разброса в величине дисперсии по критерию Пирсона. Расчет нормированных отклонений и процентного отклонения от среднего для каждой экспериментальной точки. Проверка наиболее отклоняющихся величин на «выброс».

Задание: по данным соответствующих вариантов задания 2 просчитать величины, указанные в тематике занятия. Сопоставить результаты расчетов с литературными данными по справочнику Мищенко и Равделя.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ: экспериментальные данные по вариантам заданий см. в материалах к занятию 2.

ЗАНЯТИЕ 4

Содержание занятия: сопоставление дисперсий двух выборок с помощью критерия Фишера, определение величин F-критерия по таблицам, сравнение генеральных средних с использованием критерия Стьюдента.

Задание: рассчитать выборочные средние, оценить истинное их значение, рассчитать выборочные дисперсии, оценить их истинное значение, сопоставить истинные значения указанных величин по критериям Фишера и Стьюдента. Сопоставить полученные данные с литературными (см. справочник под ред. Мищенко и Равделя).

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

1. В двух лабораториях определялась вязкость аллилового спирта при температуре 50 ^{o}C , спз (X1 и X2):

X1: 0.763 0.769 0.766 0.765 0.767.

X2: 0.764 0.669 0.677 0.765 0.767 0.768.

2. Двумя способами определен стандартный электродный потенциал для пары Cu^{+}/Cu ($Cu^{+} + e^{-} = Cu$), ,V (X1 и X2):

X1: 0.338 0.335 0.336 0.337 0.338

X2: 0.339 0.334 0.335 0.338 0.339 0.333.

3. Два студента определяли температуру кипения бензола Ткип, °С (X1 и X2) при давлении 760 мм рт. ст.:

X1: 80.4 80.2 79.6 80.0 79.8 79.9.

X2: 80.5 80.1 79.9 79.5 79.7 80.0 80.4.

4. Двумя способами определена константа диссоциации (в виде pKa) бензойной кислоты в водном растворе при 25 °С (X1 и X2):

X1: 4.216 4.220 4.207 4.208 4.213.

X2: 4.214 4.211 4.209 4.210 4.213 4.209.

5. В двух лабораториях рассчитан дипольный момент молекулы хлорметана, μ, D(X1 и X2):

X1: 1.97 1.99 2.01 2.00 1.94 1.98.

X2: 1.94 2.07 2.05 1.93 1.94 2.05 2.02.

6. Двумя исследователями определена энергия активации каталитического дегидрирования этанола на медном катализаторе, E, ккал/моль (X1 и X2):

X1: 15.3 15.0 14.7 15.2 15.4 14.8.

X2: 14.9 15.3 15.2 14.8 15.3 14.9 15.0.

7. Двумя способами определена энергия связи C-H в алканах E (298), ккал/моль (по Полингу — Сыркину) (X1 и X2):

X1: 85.64 85.53 85.71 85.50 85.57.

X2: 85.71 85.48 85.58 85.62.

8. В двух лабораториях определено число переноса KBr при бесконечном разбавлении в воде при 25 °С (X1 и X2):

X1: 0.483 0.487 0.484 0.489 0.483.

X2: 0.483 0.485 0.481 0.484 0.485 0.485.

9. На двух приборах определена работа выхода электронов W, eV для Mg (X1 и X2):

X1: 3.68 3.64 3.67 3.65 3.64 3.69.

X2: 3.66 3.65 3.68 3.67 3.64 3.67 3.68.

10. Два студента определяли константу скорости инверсии сахарозы в 0.1 H серной кислоте при 30 °С и концентрации сахарозы 100 г/л K * 1000000, $с^{-1}$ (X1 и X2):

X1: 18.3 18.7 18.5 17.8 17.6 18.2 18.4.

X2: 18.4 18.2 18.5 18.0 18.1 18.3.

ЗАНЯТИЕ 5

Содержание занятия: дисперсионный и корреляционный анализ: расчет эмпирического коэффициента корреляции R в линейной зависимости Y от X, проверка статистической значимости R по H-критерию, расчет стандартного отклонения (ошибки) для R, расчет исправленного коэффициента корреляции.

Задание: рассчитать указанные величины. Установить наличие или отсутствие линейной корреляции между средней теплоемкостью вещества и температурой.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

1. Теплоемкость NaCl (кр)

X:	500	600	700	800	900	1000
Y:	12.55	12.74	12.91	13.16	13.38	13.53

2. Теплоемкость HCOOH (г)

X:	500	600	700	800	900	1000
Y:	13.56	14.33	15.17	15.78	16.35	16.83

3. Теплоемкость диметиламина (г)

X:	500	700	900	1000	1200	1500
Y:	20.86	24.62	27.74	29.08	31.40	34.30

4. Теплоемкость ZnO (кр)

X:	600	800	900	1000	1200	1500
Y:	11.09	11.43	11.63	11.74	12.06	12.32

5. Теплоемкость пропана (г)

X:	500	700	900	1000	1200	1500
Y:	22.44	26.54	30.05	31.59	34.37	37.52

6. Теплоемкость углерода в состоянии алмаза

X:	500	600	800	900	1000	1200
Y:	2.49	2.73	3.35	3.53	3.81	4.17

7. Теплоемкость углерода в виде графита

X:	600	700	900	1200	1500	2000
Y:	3.43	3.65	3.91	4.28	4.58	4.91

8. Теплоемкость этанола (г)

X:	500	600	800	900	1200	1500
Y:	20.94	22.45	25.14	26.37	29.30	31.63

9. Теплоемкость тетрахлорметана (г)

X:	500	600	700	800	900	1000
Y:	21.82	22.39	22.71	23.05	23.32	23.65

10. Теплоемкость ацетона (г)

X:	600	700	800	1000	1200	1500
Y:	23.84	25.45	26.96	29.62	31.98	34.61

ЗАНЯТИЕ 6

Регрессионный анализ: метод наименьших квадратов для линейной зависимости. Расчет коэффициентов в уравнении регрессии Y = aX+b и дисперсий коэффициентов, оценка дисперсии адекватности.

Задание: рассчитать указанные величины. По корреляционному уравнению вычислить величины Ср в экспериментальных точках и отклонения этих значений от литературных. Построить график зависимости указанных величин.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

1. Средняя теплоемкость BaO(кр):

T, K (X):	500	600	700	800	900
Ср,дж/мольК (Y):	49.54	50.68	51.56	52.20	52.86

2. Средняя теплоемкость ацетилена (г):

T, K (X):	500	600	700	800	900
Ср,дж/мольК (Y):	49.24	51.48	53.33	54.96	56.49

3. Средняя теплоемкость PbS(кр):

T, K (X):	500	600	700	800	900
Ср,дж/мольК (Y):	35.92	36.14	36.39	36.47	36.53

4. Средняя теплоемкость муравьиного альдегида (г):

T, K (X):	500	600	800	1000	1500
Ср,кал/мольК (Y):	9.48	9.93	10.95	11.86	13.51

5. Средняя теплоемкость фторметана (г):

T, K (X):	500	700	800	1200	1500
Ср,кал/мольК (Y):	10.44	12.17	12.83	15.36	16.75

6. Средняя теплоемкость воды (г):

T, K (X):	600	800	1000	1200	2000
Ср,кал/мольК (Y):	8.32	8.65	8.83	9.17	10.17

7. Средняя теплоемкость метиламина (г):

T, K (X):	500	700	900	1000	1500
Ср,кал/мольК (Y):	14.85	17.02	19.09	19.94	23.47

8. Средняя теплоемкость уксусной кислоты (г):

T, K (X): 600 700 900 1200 1500
Ср,кал/мольК (Y): 20.75 22.18 24.41 27.18 29.15

9. Средняя теплоемкость пиридина (г):
T, K (X): 500 700 800 1000 1500
Ср,кал/мольК 25.11 30.37 32.56 36.04 42.24

10. Средняя теплоемкость хлороформа (г):
T, K (X): 600 700 800 900 1000
Ср,кал/мольК (Y): 18.63 19.28 19.64 20.01 20.46

ЗАНЯТИЕ 7

Содержание занятия: планирование эксперимента: полный факторный эксперимент типа 2^k.

Задание: по прилагаемым модельным данным (см. таблицу вариантов) составить матрицу полного факторного эксперимента. По заданным значениям функции отклика Y рассчитать коэффициенты b_i в линейной модели $Y = b_0 + b_1*X_1 + b_2*X_2$, проверить коэффициенты на значимость, а модель на адекватность. Оценка дисперсии воспроизводимости S^2_y определена независимо по трем дублирующим экспериментам, которые в задании не приведены. (+1,+1) и т. д. — сочетания значений факторов в безразмерной форме. Факторы X_1 и X_2 — некие условия эксперимента, дающие результат эксперимента Y. Примеры даны условно, без размерностей.

					Y				
N варианта	X_1	DX_1	X_2	DX_2	(+1,+1)	(–1, –1)	(+1, –1)	(–1,+1)	S^2_y
0,1	50	10	15	3	90	74	85	79	0.5
2,3	120	10	60	5	38	9	46	48	0.8
4,5	140	20	90	30	170	150	168	140	1.9
6,7	30	5	45	10	54	62	73	68	0.6
8,9	90	10	55	8	76	81	82	95	0.7

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годлевский, В. А. Введение в анализ экспериментальных данных / В. А. Годлевский. — Иваново, 1993.

2. Крылов, Е. Н. Статистические методы анализа и планирования эксперимента / Е. Н. Крылов. — Иваново, 2004.

3. Гармаш, А. В. Метрологические основы аналитической химии / А. В. Гармаш, Н. М. Сорокина. — М., 2012.

4. Ахназарова, С. Методы оптимизации эксперимента в химии и химической технологии / С. Ахназарова, В. Кафаров. — М., 1985.

5. Румшиский, Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента / Л. З. Румшиский. — М., 1971.

6. Блохин, А. В. Теория эксперимента : курс лекций : в 2 ч. / А. В. Блохин. — Минск, 2002.

7. Буш, Р. Стохастические модели обучаемости / Р. Буш, Ф. Мостеллер. — М., 1962.

8. Гмурман, В. С. Теория вероятностей и математическая статистика / В С. Гмурман. — М., 1972.

Таблицы наиболее употребительных статистических критериев

Критические значения критерия Стьюдента t

f = n – 1	*Уровень значимости P*					
	0.10	*0.05*	*0.02*	*0.01*	*0.002*	*0.001*
1	6.31	12.71	31.82	63.7	318.3	637.0
2	2.92	4.30	6.97	9.92	22.33	31.6
3	2.35	-3.18	4.54	5.84	10.22	12.9
4	2.13	2.78	3.75	4.60	7.17	8.61
5	2.02	2.57	3.37	4.03	5.89	6.86
6	1.94	2.45	3.14	3.71	5.21	6.96
7	1.90	2.37	3.00	3.50	4.79	5.40
8	1.86	2.31	2.90	3.36	4.50	5.04
9	1.93	2.26	2.82	3.25	4.30	4.78
10	1.81	2.23	2.76	3.17	4.41	4.59
1 1	1.80	2.20	2.72	3.11	4.03	4.44
12	1.78	2.18	2.68	3.05	3.93	4.32
13	1.77	2.16	2.65	3.01	3.85	4.22
14	1.76	2.15	2.62	2.98	3.79	4.14
15	1.75	2.13	2.60	2.95	3.73	4.07
16	1.75	2.12	2.58	2.92	3.69	4.01
17	1.74	2.11	2.57	2.90	3.65	3.96
I8	1.73	2.10	2.55	2.88	3.61	3.92
19	1.73	2.54	2.54	2.86	3.58	3.88
20	1.73	2.53	2.53	2.85	3.55	3.85
21	1.72	2.52	2.52	2.83	3.53	3.82
22	1.72	2.51	2.51	2.82	3.51	3.79
23	1.71	2.50	2.50	2.81	3.49	3.77
24	1.71	2.49	2.49	2.80	3.47	3.74
25	1.71	2.48	2.49	2.79	3.45	3.72
26	1.71	2.06	2.48	2.78	3.44	3.71
27	1.71	2.05	2.47	2.77	3.42	3.69
28	1.70	2.05	2.46	2.76	3.40	3.66

29	1.70	2.05	2.46	2.76	3.40	3.66
30	1.70	2.04	2.46	2.75	3.39	3.65
40	1.68	2.02	2.42	2.70	3.31	3.55
60	1.67	2.00	2.39	2.66	3.23	3.46
120	1.66	1.98	2.36	2.62	3.17	3.37
∞	1.64	1.96	2.33	2.58	3.09	3.29

Критические значения критерия Пирсона X^2 (1 – p)

Число степеней свободы f	*Уровни значимости p*							
	0.99	*0.98*	*0.95*	*0.90*	*0.80*	*0.70*	*0.50*	*0.30*
1	0.00016	0.0006	0.0039	0.016	0.064	0.148	0.455	1.07
2	0.020	0.040	0.103	0.211	0.446	0.713	1.386	2.41
3	0.115	0.185	0.352	0.584	1.005	1.424	2.336	3.66
4	0.30	0.43	0.71	1.06	1.65	2.19	3.36	4.9
5	0.55	0.75	1.14	1.61	2.34	3.00	4.35	6.1
6	0.87	1.13	1.63	2.2	3.07	3.83	5.35	7.2
7	1.24	1.56	2.17	2.83	3.82	4.67	6.35	8.4
8	1.65	2.03	2.73	3.49	4.59	5.53	7.34	9.5
9	2.09	2.53	3.32	4.17	5.38	6.39	8.34	10.7
10	2.56	3.06	3.94	4.86	6.18	7.27	9.34	11.8
11	3.1	3.6	4.6	5.6	7.0	8.1	10.3	12.9
12	3.6	4.2	5.2	6.3	7.8	9.0	11.3	14.0
13	4.1	4.8	5.9	7.0	8.6	9.9	12.3	15.1
14	4.7	5.4	6.6	7.8	9.5	10.8	13.3	16.2
15	5.2	6.0	7.3	8.5	10.3	11.7	14.3	17.3
16	5.8	6.6	8.0	9.3	11.2	12.6	15.3	18.4
17	6.4	7.3	8.7	10.1	12.0	13.5	16.3	19.5
18	7.0	7.9	9.4	10.9	12.9	14.4	17.3	20.6
19	7.6	8.6	10.1	11.7	13.7	15.4	18.3	21.7
20	8.3	9.2	10.9	12.4	14.6	16.3	19.3	22.8
21	8.9	9.9	11.6	13.2	15.4	17.2	20.3	23.9
22	9.5	10.6	12.3	14.0	16.3	18.1	21.3	24.9
23	10.2	11.3	13.1	14.8	17.2	19.0	22.3	26.0
24	10.9	12.0	13.8	15.7	18.1	19.9	23.3	27.1
25	11.5	12.7	14.6	16.5	18.9	20.9	24.3	28.2
26	12.2	13.4	15.4	17.3	19.8	21.8	25.3	29.3
27	12.9	14.1	16.2	18.1	20.7	22.7	26.3	30.3
28	13.6	14.8	16.9	18.9	21.6	23.6	27.3	31.4
29	14.3	15.6	17.7	19.8	22.4	24.6	28.3	32.5
30	15.0	16.3	18.5	20.6	23.4	25.5	29.3	33.5

Продолжение таблицы

Число степеней свободы f	*Уровни значимости p*							
	0.20	*0.10*	*0.05*	*0.02*	*0.01*	*0.005*	*0.002*	*0.001*
1	1.64	2.7	3.8	5.4	6.6	7.9	9.5	10.8
2	3.22	4.6	6	7.8	9.2	10.6	12.4	13.8
3	4.64	6.3	7.8	9.8	11.3	12.8	14.8	16.3
4	6.0	7.8	9.5	11.7	13.3	14.9	16.9	18.5
5	7.3	9.2	11.1	13.4	15.1	16.3	18.9	20.5
6	8.6	10.6	12.6	15.0	16.8	18.6	20.7	22.5
7	9.8	12.0	14.1	16.6	18.5	20.3	22.6	24.3
8	11.0	13.4	15.5	18.2	20.1	21.9	24.3	26.1
9	12.2	14.7	16.9	19.7	21.7	23.6	26.1	27.9
10	13.4	16.0	18.3	21.2	23.2	25.2	27.7	29.6
11	14.6	17.3	19.7	22.6	24.7	26.8	29.4	31.3
12	15.8	18.5	21.0	24.1	26.2	28.3	31	32.9
13	17.0	19.8	22.4	25.5	27.7	29.8	32.5	34.5
14	18.2	21.1	23.7	26.9	29.1	31.3	34	36.1
15	19.3	22.3	25.0	28.3	30.6	32.8	35.5	37.7
16	20.5	23.5	26.3	29.6	32.0	34.3	37	39.2
17	21.6	24.8	27.6	31.0	33.4	35.7	38.5	40.8
18	22.8	26.0	28.9	32.3	34.8	37.2	40	42.3
19	23.9	27.2	30.1	33.7	36.2	38.6	41.5	43.8
20	25.0	28.4	31.4	35.0	37.6	40.0	43	45.3
21	26.2	29.6	32.7	36.3	38.9	41.4	44.5	46.8
22	27.3	30.8	33.9	37.7	40.3	42.8	46	48.3
23	28.4	32.0	35.2	39.0	41.6	44.2	47.5	49.7
24	29.6	33.2	36.4	40.3	43.0	45.6	48.5	51.2
25	30.7	34.4	37.7	41.6	44.3	46.9	50	52.6
26	31.8	35.6	38.9	42.9	45.6	48.3	61.5	54.1
27	32.9	36.7	40.1	44.1	47.0	49.6	53	55.5
28	34.0	37.9	41.3	45.4	48.3	51.0	54.5	56.9
29	35.1	39.1	42.6	46.7	49.6	52.3	56	58.3
30	36.3	40.3	43.8	48.0	50.9	53.7	57.5	59.7

Критические значения критерия Фишера F_{1-p} для p = 0.05

f_2	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	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	1.8
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	2.4	2.1	1.9	1.7
28	4.2	3.3	2.9	2.7	2.6	2.4	2.1	1.9	1.6
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
60	4.0	3.2	2.8	2.5	2.4	2.3	1.9	1.7	1.4
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

Недостающие значения получаются при помощи линейной интерполяции.

Критические значения критерия Кохрена G_{1-p} для p = 0.05

k	*f*										
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*8*	*10*	*16*	*36*	∞
2	9985	9750	9392	9057	8772	8534	8159	7880	7341	6602	5000
3	9669	8709	7977	7454	7071	6771	6333	6025	5466	4748	3333
4	9065	7679	6841	6287	5895	5598	5175	4884	4366	3720	2500
5	8412	6838	5981	5441	5065	4783	4387	4118	3645	3066	2000
6	7808	6161	5321	4803	4447	4184	3817	3568	3135	2612	1667
7	7271	5612	4800	4307	3974	3726	3384	3154	2756	2278	1429
8	6798	5157	4377	3910	3595	3362	3043	2829	2462	2022	1250
9	6385	4775	4027	3584	3286	3067	2768	2568	2226	1820	1111
10	6020	4450	3733	3311	3029	2823	2541	2353	2032	1655	1000
12	5410	3924	3264	2880	2624	2439	2187	2020	1737	1403	0833
15	4709	3346	2758	2419	2195	2034	1815	1671	1429	1144	0667
20	3894	2705	2205	1921	1735	1602	1422	1303	1108	0879	0500
24	3434	2354	1907	1656	1493	1374	1216	1113	0942	0743	0417
30	2929	1980	1593	1377	1237	1137	1001	0921	0771	0604	0333
40	2370	1576	1259	1082	0968	0887	0780	0713	0595	0462	0250
60	1737	1131	0895	0765	0682	0623	0552	0497	0411	0316	0167
120	0998	0632	0495	0419	0371	0337	0292	0266	0218	0165	0083
∞	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000

Все квантили G_{1-p} меньше единицы, поэтому в таблице приведены лишь десятичные знаки, следующие после запятой, перед которой при пользовании таблицей нужно ставить ноль целых. Например, при $n = 6, f = 3$ имеем $G_{0.95} = 0.5321$.

Критические значения критерия V (V') для оценки выбросов

f = n – 2	*Уровень значимости p*		
	0.10	*0.05*	*0.02*
1	1.406	1.412	1.414
2	1.645	1.689	1.723
3	1.791	1.869	1.955
4	1.894	1.996	2.130
5	1.974	2.093	2.265
6	2.041	2.173	2.374
7	2.097	2.237	2.464
8	2.164	2.294	2.540
9	2.190	2.343	2.606
10	2.229	2.387	2.663

Критические значения H-критерия для проверки коэффициента корреляции

f = n – 2	*Уровень значимости p*		
	0.10	*0.05*	*0.02*
10	1.65	1.90	2.29
11	1.65	1.90	2.32
12	1.65	1.91	2.35

Оглавление

Предисловие....3
1. Погрешности и неопределенности измерений....4
2. Оценка истинного значения результата эксперимента....7
3. Оценка разброса экспериментальных данных....11
4. Использование негауссовских распределений при обработке экспериментальных данных....14
5. Анализ экспериментальных данных с определением корреляционных и регрессионных параметров....21
6. Статистические принципы планирования эксперимента и математические модели химических процессов....32
Практические задания....52
Список литературы....60
Приложение....61

Учебное издание

Основы статистической обработки результатов научного эксперимента

Методические указания

Составители:
Орлов Владимир Юрьевич
Волков Евгений Михайлович

Редактор, корректор М. Э. Левакова
Верстка Е. Б. Половковой

Подписано в печать 29.10.14. Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. 3,95. Уч.-изд. л. 2,6.
Тираж 30 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Ярославский государственный университет
им. П. Г. Демидова.
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.