ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (РЕКОМЕНДАЦИИ IUPAC 1994 г.)[1]

Представление данных, полученных в ходе химического анализа, является наиболее важной его стадией. В данном документе предложены номенклатура и правила, которые приемлемы с точки зрения как математической статистики, так и химии. Терминология и формулировки взяты частично из стандарта ISO 3534 ("Статистика - глоссарий и условные обозначения"), а также из других источников, список которых приведен в конце данного документа. Настоящий документ охватывает три основных раздела: (1) общая терминология, связанная с правильностью и воспроизводимостью экспериментальных данных; (2) описательная статистика для статистического анализа одномерной выборки химических измерений; (3) понятия, пригодные для оценки и применения линейных градуировочных функций.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ценность большинства публикуемых исследовательских работ в области химического анализа снижается из-за того, что их авторы не придерживаются общепринятой системы описания численных результатов. Исследователь не всегда может включить в план работы статистическое изучение или, исходя из реальности, провести нечто большее, чем небольшую серию параллельных измерений в его собственной лаборатории. В процессе разработки нового аналитического метода для тестирования обычно используют искусственные или стандартные образцы с известным содержанием. И обычно полагают, что образцы гомогенны, а погрешности пробоотбора незначимы. Однако даже с учетом этих приближений результаты химических анализов поддаются простой статистической обработке.

Нижеследующий текст представляет собой список характеристик, необходимых для описания результатов в стандартизованной форме (используя рекомендованные термины и условные обозначения, автор может однозначно описать свои данные без какого-либо дополнительного пояснения терминологии или метода расчета). Только в случае, если использованы другие термины, автор обязан объяснить их значение.

Перечень включает стандартные термины (например, "медиана") и менее стандартизованные термины типа "относительная погрешность, выраженная в процентах", которые полезны химикам-аналитикам. Подобные нестандартные термины, несмотря на их повсеместное использование, часто приводят к путанице, поскольку обозначают подчас разные понятия. Статистические термины в этом документе и их определения выбраны исходя из практических нужд химиков-аналитиков, работающих в химических лабораториях. Читателям, незнакомым с основами статистики, имеет смысл обратиться к соответствующей вводной литературе, список которой приведен в конце текста.

Термины и их формулировки, помеченные звездочкой, взяты частично или полностью из Стандарта ISO 3534 (1993) "Статистика - глоссарий и условные обозначения".

1.1. **Приближения и предостережения.** Чрезвычайно важно понимать, что приближения играют центральную роль в том, насколько пригодны заключения после статистической обработки экспериментальных данных. Поскольку подобные приближения чаще всего являются неявными, мы считаем необходимым обратить внимание читателя на их существование и их важность. Принципиальные прибли-

[1] Один из документов Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) - "Правила представления результатов химического анализа", опубликованный в официальном органе ИЮПАК - журнале Pure and Applied Chemistry (Pure and Appl. Chem. 1994,V. 66, P. 595). - Перевод с английского М.А. Проскурнина опубликован в Журнале аналитической химии, 1998, том 53, № 9, С.999-1008.

жения, на которые следует обращать внимание, - это используемая модель. Например, если наблюдения y выражаются следующим образом:

$$y = f(x) + e_y,$$

то мы должны знать о приближениях, связанных с функцией $f(x)$, соединяющих параметры y и x, и о приближениях, связанных со структурой погрешности e_y. В разделе 3 данного документа $f(x)$ представляет собой **математическое ожидание** *(population mean)* величины x, т.е. ожидаемую величину наблюдений (постоянную); в разделе 4 $f(x)$ представляет собой выражение $a + bx$, т.е. прямую линию. Несоблюдение этих предполагаемых функциональных зависимостей неизбежно приведет к ошибочным результатам. К счастью, существуют статистические критерии, такие как t, χ^2 или F, а кроме того, методы - остаточных сумм, контрольных диаграмм и т.п., - которые помогают найти погрешности выбора модели. Однако слепо на них полагаться нельзя вследствие того, что все статистические критерии имеют два фундаментальных ограничения. Первое из них заключается в том, что они сами базируются на каких-либо приближениях. Во-вторых, их способность находить ошибочные модели (или альтернативные гипотезы) всегда ограничена, т.е. погрешности, не найденные в модели, могут тем не менее вызвать серьезные погрешности в заключениях. Более детальное обсуждение основ тестирования гипотез и связи между возможностями критериев и значимостью тестов (нуль-гипотезы) читатель может найти в вводном курсе по математической статистике.

Приближения, связанные с e_y, включают случайность, независимость, однородность дисперсии (гомоскедастичность) и тип распределения погрешностей (функцию распределения). В большинстве случаев в настоящем документе предполагается нормальное распределение погрешностей. Так же как и в случае предположений, связанных с функциональной взаимосвязью переменных, для исследования отклонений от предполагаемой модели ошибок можно использовать статистические критерии: знака погрешности, χ^2, Колмогорова-Смирнова и т.п. Однако и здесь упомянутые выше ограничения будут в силе. Действительно, исследование распределений приводит к приемлемым результатам только в случаях, когда число степеней свободы достаточно велико.

Вследствие этого мы приходим к заключению, что ученый, использующий методы математической статистики, должен нести полную ответственность за справедливость использованных приближений, осуществляя необходимые статистические тесты на соблюдение критических условий, но понимая, что положительный результат этих тестов *не доказывает* справедливость приближения. Если ложной является функциональная взаимосвязь (модель), то оценки средних значений и параметры градуировочных кривых будут смещены; если ложной окажется модель распределения погрешностей, доверительные интервалы и тесты на значимость могут привести к неверным результатам. *Единственный* путь к правильной модели лежит через глубокое, научное понимание процесса измерения.

2. ОБЩИЕ ТЕРМИНЫ

2.1. Измеренное значение *(measured value)*. Наблюдаемое значение массы или объема, показание прибора или другая величина, найденная при анализе образца.

2.2. **Результат** *(result)*. Окончательное значение для измеренного или рассчитанного значения, найденное по окончании измерения, включая все вспомогательные процедуры и численные оценки.

2.3. **Переменная** *(variable: x)*. Измеренная или рассчитанная численная величина или характеристика. См. также "независимые переменные" (п. 4.3) и "зависимые переменные" (п. 4.4). Соответствующая численная величина может быть использована для статистической обработки. Переменная величина, например, может быть измеренной величиной или результатом.

> **Комментарий.** Следует иметь в виду, что в статистике принято использовать заглавные буквы для случайных величин и строчные буквы для частных или наблюдаемых значений. В случаях, когда выбор "x" как обозначения может привести к путанице, можно использовать и другие символы.

2.4. **Серия** *(series)*. Ряд измеренных величин (x_1, x_2, ..., X_i, ..., x_n), которые эквивалентны друг другу с точки зрения статистического исследования, т.е. результаты повторяющихся анализов, использующих только один аналитический метод для вещества, которое считается гомогенным.

*2.5. **Истинная величина** *(true value: τ)*. Величина, которая характеризует некий параметр, однозначно определенный в условиях, существующих в то время, когда данный параметр рассматривается. Это - идеальная величина, которую можно достичь только в случае, когда устранены все источники погрешностей измерения и выбрана вся генеральная совокупность.

*2.6. **Правильность** *(accuracy).* Степень близости между полученным результатом и истинным значением. Правильность является качественной характеристикой и включает комбинацию компонентов случайных погрешностей и обычную систематическую погрешность (п. 3.14).

*2.7. **Воспроизводимость** *(precision).* Степень близости между независимыми результатами измерений, полученными при использовании экспериментальной методики при оговоренных условиях. Чем меньше случайная погрешность эксперимента, влияющая на результат, тем точнее данная методика. Мерой воспроизводимости (или невоспроизводимости) служит стандартное отклонение (пп. 3.7-3.9).

Комментарий. Как следует из Международного словаря основных и общих метрологических терминов *(International vocabulary of basic and general terms in metrology: ISO, 1993)*, термин "precision" часто используют в значении "правильность" (см. определение 3.5 этого словаря). Этой проблемы можно избежать, если четко представлять, что воспроизводимость (precision) относится *только* к дисперсии, но не к отклонению от истинного (в традиционном понимании) значения. Великолепная рекомендация приведена в справочнике по статистике *Experimental Statistics* (Natrella, 1963). В ней дается определение невоспроизводимости как "стандартной погрешности полученного значения".

*2.8. Сходимость *(repeatability).* Степень согласованности независимых результатов, полученных при помощи одного и того же метода или идентичного анализируемого материала в одинаковых условиях (один и тот же исполнитель, тот же прибор, та же лаборатория и незначительные интервалы между измерениями). Мерой сходимости является **стандартное отклонение** *(standard deviation)*, употребляемое с уточняющим термином, т.е. **"стандартное отклонение сходимости"** *(repeatability standard deviation).*

В некоторых случаях сходимость может быть определена как некоторая критическая величина, при значениях ниже которой абсолютное различие между двумя единичными результатами измерений, полученными при вышеуказанных условиях, может быть определено с некоторой заданной вероятностью.

*2.9. **Повторяемость** *(reproducibility).* Степень согласованности независимых результатов, полученных при помощи одного и того же метода или идентичного анализируемого материала, но при разных условиях (разные исполнители, разные приборы, разные лаборатории и (или) спустя различные интервалы времени). Мерой повторяемости является стандартное отклонение, употребляемое с уточняющим термином, т.е. **"стандартное отклонение повторяемости"** *(reproducibility standard deviation).*

В некоторых случаях повторяемость может быть определена как некоторая критическая величина, при значениях ниже которой абсолютное различие между двумя единичными результатами для одного и того же образца, полученными при вышеуказанных условиях, может быть определено с некоторой заданной вероятностью. Следует иметь в виду, что полная характеристика повторяемости требует указания экспериментальных условий и их различий.

3. ТЕРМИНЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПАРАЛЛЕЛЬНЫМ ИЗМЕРЕНИЯМ

При описании результатов, полученных при помощи **параллельных** *(replicate)* измерений, следует включать характеристики: число измерений (3.1), среднее арифметическое (3.4), стандартное отклонение (3.7) [или размах (3.6), см. комментарии к обоим терминам], границы доверительного интервала (3.3) и, если известно, истинное значение (2.5), а также оценку границ систематической погрешности (3.14). Данный раздел также включает и другие характеристики, которые встречаются реже.

*3.1. **Число измерений** *(number of observations; n).* Общее число полученных данных (измеренных значений) в серии, **объем выборки** *(sample size).*

Комментарий. Это число необходимо указывать *всегда.* В случае, если рассматривается генеральная совокупность, используют обозначение *N.*

3.2. **Число степеней свободы** *(degrees of freedom;* ν). Статистическая величина, показывающая число переменных, которые могут быть присвоены произвольно при характеристике выборки. В наиболее простом случае, когда мы имеем n измерений и один исследуемый параметр (среднее значение). $\nu = n - 1$.

*3.3. **Уровень доверительной вероятности** (confidence level; $1 - \alpha$). Вероятность того, что ожидаемая величина исследуемого параметра лежит внутри некоторого интервала. Уровень доверительной вероятности может быть выражен в виде числа между 0 и 1 или в процентах. Комплементарная величина α известна как **уровень значимости** (significance level).

Комментарий. В некоторых случаях уровень доверительной вероятности диктуется требованиями ситуации. Во всех других случаях рекомендуется использовать $1 - \alpha = 0.95$.

*3.4. **Среднее арифметическое, средняя величина** *(arithmetic mean, average;* $\bar{x}$ *).* Сумма всех значений серии наблюдений, деленная на число наблюдений:

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

Комментарий. Во всех процессах определения суммы (здесь и далее, если это не оговорено особо) пределы суммирования от 1 до n. Следует заметить, что среднее арифметическое является несмещенной оценкой математического ожидания μ. Иными словами, μ представляет собой предельную величину $\bar{x}$ при $n \to \infty$.

3.4.1. **Среднее взвешенное** *(weighted mean).* Если в серии измерений каждой величине присваивается соответствующий статистический вес w_i, то среднее взвешенное $\bar{x}_w$ рассчитывают по формуле

$$x_w = \frac{\sum w_i x_i}{\sum w_i}.$$

Комментарий. Если только использование статистических весов не обусловлено целями эксперимента, использовать среднее взвешенное обычно не рекомендуется.

3.5. **Отклонение** *(deviation; d).* Разница между наблюдаемой величиной и арифметическим средним выборки, к которой она принадлежит:

$$d_i = x_i - \bar{x}.$$

*3.6. **Размах выборки** *(range; R_x).* Разность наибольшей и наименьшей из наблюдаемых величин.

Комментарий. Этот параметр особенно удобен для малых выборок ($n < 10$) как альтернативная мера дисперсии. Наиболее важная область его применения - контрольные диаграммы.

3.7. **Стандартное отклонение** *(standard deviation).* Оценивается как положительный квадратный корень величины, получаемой при делении суммы квадратов разностей всех элементов выборки и среднего этой выборки на число степеней свободы (в простейшем случае - число измерений минус единица). Обозначения: s **(выборочное стандартное отклонение** [*estimated standard deviation*]) и σ **(стандартное отклонение** [*population standard deviation*]). Рассчитывают по следующим формулам:

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

Комментарий. Часто для обозначения стандартного отклонения среднего используют термин "стандартная погрешность" *(standard error).* Минимальное число наблюдений, которое необходимо для получения приемлемой оценки стандартного отклонения, равно 6. Для очень малого числа степеней свободы стандартное отклонение s оказывается чрезвычайно неточным и дает значимо смещенную оценку σ, хотя критерий Стьюдента по-прежнему приводит к достоверным значениям доверительного интервала [W.J. Dixon, F.J. Massey, *Introduction to Statistical Analysis*, Sect. 9-5, 3rd ed. 1969, New York: McGraw-Hill]. Обозначение "*c*" зарезервировано для обозначения стандартного отклонения.

3.7.1. **Стандартное отклонение для пар данных** *(standard deviation from paired data).* Возможно оценить стандартное отклонение и для больших выборок, включающих измерения, сделанные для подобных (но не обязательно идентичных) проб. Если анализ m проб привел к результатам x_i' и x_i'' (относящихся к i-му результату), то стандартное отклонение можно рассчитать из уравнения

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i' - x_i'')^2}{2m}},$$

где $m = V$- число степеней свободы. Более подробные данные по условиям выбора пар приведены в учебниках по математической статистике.

3.7.2. **Стандартное отклонение для групп данных** (standard deviation from grouped data). Если существует несколько выборок, включающих результаты анализов, полученных, например, в различное время или для слегка различающихся образцов, то результаты могут быть объединены в группы следующим образом:

Группа 1	Группа 2	Группа i	Группа m
x_{11}	x_{21}	x_{i1}	x_{m1}
x_{12}	x_{22}	x_{i2}	x_{m2}
x_{13}	x_{23}	x_{i3}	x_{m3}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
x_{1j}	x_{2j}	x_{ij}	x_{mj}
x_{1n_1}	x_{2n_2}	x_{in_i}	x_{mn_m}
число вариант в каждой группе			
n_1	n_2	n_i	n_m
арифметические средние для каждой группы			
$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_i$	$\bar{x}_m$

общее число групп: m

общее число вариант $n = \sum_{1}^{m} n_i$

Полное стандартное отклонение можно рассчитать из следующего уравнения:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{m}\sum_{1}^{n_i}(x_i - x_{ij}^{*})^2}{n-m}} = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{m}\sum_{1}^{n_i}x_{ij}^2 - \sum_{1}^{m}\left(\frac{1}{n_i}\right)\left(\sum_{1}^{n_i}x_{ij}\right)^2}{n-m}}.$$

Комментарий. Этот параметр известен также как **"суммарное стандартное отклонение"** (*pooled standard deviation*). Он эквивалентен квадратному корню взвешенной дисперсии среднего, когда числа степеней свободы каждой группы представляют собой статистические веса. Достоверность этой величины базируется на предположении об однородности дисперсии для всех групп.

3.8. **Дисперсия** (*variance: V* или σ^2). Квадрат стандартного отклонения.

3.9. **Относительное стандартное отклонение** (*relative standard deviation:* s_r или σ_r). Стандартное отклонение, деленное на среднее выборки:

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

3.10. **Относительное стандартное отклонение, выраженное в процентах** (*percentage standard deviation:* s_r *(%)* [или σ_r (%)]). Получают умножением величины относительного стандартного отклонения на 100.

Комментарий. Рекомендуется при описании результатов использовать относительное стандартное отклонение, *не* выраженное в процентах, во избежание путаницы в том случае, когда результаты также выражены в процентах. Термин **"коэффициент вариации"** (*coefficient of variation*) вместо термина "относительное стандартное отклонение" использовать не рекомендуется.

*3.11 **Погрешность результата** (*error of result: e*). Величина результата минус истинное значение (величина со знаком):

$$e_i = x_i - \tau.$$

Комментарий. Если результат, например концентрация определяемого вещества, выражен в процентах, данный параметр также, естественно, будет выражен в процентах. При этих обстоятельствах во избежание путаницы с термином "относительная погрешность, выраженная в процентах" (п. 3.13) данную величину можно указывать как "абсолютную погрешность, выраженную в процентах" (*percent absolute error*).

3.12. **Относительная погрешность** (*relative error:* e_r). Погрешность, деленная на истинное значение:

$$e_r = \frac{e}{\tau}.$$

3.13. **Относительная погрешность в процентах** (*percentage relative error:* e_r (%)). Получают умножением величины относительной погрешности на 100.

Комментарий. Данный термин нельзя называть "погрешностью" или "погрешностью, выраженной в процентах" во избежание путаницы (п. 3.11).

* 3.14. **Полная систематическая погрешность** (*bias:* Δ). Разность между математическим ожиданием и истинным значением (со знаком):

$$\Delta = \mu - \tau.$$

3.15. **Границы доверительного интервала** (*confidence levels about the mean*). Симметричные границы доверительного интервала

($\pm C$) для оценки среднего, в который с вероятностью $1-\alpha$ попадает математическое ожидание (среднее генеральной совокупности). Численное значение С рассчитывают по уравнению

$$C = \frac{t_{p,\nu} s}{\sqrt{n}},$$

где $t_{p,\nu}$ - табличное значение t-критерия Стьюдента для доверительного уровня $1-\alpha$ и числа степеней свободы ν. Символ p обозначает **процентиль** t-распределения. Для односторонних интервалов $p = 1-\alpha$ для двусторонних интервалов $p = 1-\alpha/2$. В обоих случаях уровень доверительной вероятности равен $1-\alpha$. Таблица величин t приведена в Приложении (раздел 5). **Доверительный интервал** *(confidence interval)* описывается как $\bar{x} \pm C$.

Комментарий. Если известно стандартное отклонение σ, то границы доверительного интервала для единичного результата могут быть рассчитаны по формуле

$$C = t_{p,\infty}\sigma.$$

Коэффициент $t_{p,\infty}$ представляет собой предельное значение функции t-распределения для $\nu = \infty$ для уровня доверительной вероятности $1-\alpha$ (см. последнюю строку таблицы Приложения). Это значение идентично z_p, p-тому процентилю варианты стандартного нормального распределения.

3.16. **Среднее геометрическое** ⟨**логарифмическое**⟩ *(geometric mean, logarithmic mean;* $\bar{x}_g$ *)*. Корень n-й степени из произведения абсолютных величин результатов (без учета знака):

$$\bar{x}_g = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^{n} |x_i|}.$$

Комментарий. Эту величину чаще всего определяют непосредственно из экспериментальных данных (например, при определении концентраций из измерений электродного потенциала или pH), хотя ее смысл не всегда понимают. Проблема заключается в том, что среднее некоторой переменной (например, pH), которая является *функцией* концентрации, - не то же, что значение этой функции при средней концентрации. В случае электродных потенциалов средний потенциал эквивалентен среднегеометрической концентрации. При правильном подходе к расчетам необходимо преобразовать полученные данные к концентрациям и только после этого проводить их усреднение. Единственная заслуживающая внимания ситуация, в которой использование среднего геометрического оказывается приемлемым, - это случай *логарифмически нормального распределения* определяемого соединения в образце (в некоторых объектах окружающей среды или геологических материалах).

3.17. **Среднее гармоническое** *(harmonic mean;* $\bar{x}_h$*)*. Число результатов, деленное на сумму величин, обратных полученным результатам:

$$\bar{x}_h = \frac{n}{\sum x_i^{-1}}.$$

Комментарий. Как и в случае среднего геометрического, эту величину часто рассчитывают напрямую (при этом некорректно). В качестве примера можно привести обработку результатов кинетических измерений, в которых время реакции обратно пропорционально концентрации.

3.18. **Среднее квадратичное** *(quadratic mean;* $\bar{x}_q$ *)*. Квадратный корень из суммы квадратов результатов, деленной на размах выборки *n:*

$$\bar{x}_q = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n}}.$$

Комментарий. Как и в предыдущих случаях, эту величину часто рассчитывают напрямую (и так же некорректно), например, если наблюдаемый параметр пропорционален квадрату концентрации. Тем не менее применение среднего квадратичного (оно также может называться **среднеквадратичным**, *root mean square)* может оказываться корректным, например, для некоторых формул, связанных с построением и описанием линейных градуировочных функций (например, см. пп. 4.8 или 4.11).

3.19. **Медиана** *(median)*. В зависимости от четности или нечетности числа измерений медиану рассчитывают как

(а) $n = 2m + 1$: величина срединного элемента выборки, отсортированной по возрастанию (убыванию);

(б) $n = 2m$: среднее арифметическое значений двух срединных элементов выборок, полученных сортировкой исходной выборки по возрастанию и убыванию.

Комментарий. Использование медианы при описании результатов химического анализа чаще всего не рекомендуется, поскольку статистическая эффективность этого понятия не столь велика, как у понятия "среднее". Однако в некоторых случаях, особенно при работе с маленькими выборками, использование медианы может стать предпочтительным, так как этот термин относится к т.н. **устойчивой статистике** (*robust statistic*), т.е. медиана проявляет устойчивость к эффектам отдельных **выбросов** (*outliers*).

3.20. **Мода** (*mode*). Величина переменной, встречающаяся в выборке с наибольшей частотой.

Комментарий. Использование термина "мода" при описании результатов химического анализа чаще всего не рекомендуется.

4. ТЕРМИНЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ЛИНЕЙНЫМ ГРАДУИРОВОЧНЫМ ФУНКЦИЯМ

При описании результатов, полученных при помощи линейных градуировочных функций, рекомендуется включать следующие характеристики: число измерений (4.1), уравнение, отражающее функциональную связь (4.5), стандартное отклонение измерений от прямой (4.9), а также рассчитанные (*fitted*) параметры и их стандартные отклонения. Результат химического анализа следует приводить как рассчитанное значение независимой переменной (4.14) с указанием границ доверительного интервала (4.15).

4.1. **Число измерений** (*number of observations; m*). Общее число данных (измеренных значений), использованных при построении градуировочных кривых.

4.2. **Число степеней свободы** (*degrees of freedom:* ν). Число измерений минус число переменных. Для линейной градуировки $\nu = m - 1$ (см. также п. 3.2).

4.3. **Независимая переменная** (*independent variable; x*)*. Величина (измеренная или рассчитанная), выбранная произвольно или при планировании процесса градуировки. Предполагается, что данная величина не имеет погрешности.

4.4. **Зависимая переменная** (*dependent variable; y*)**. Величина (измеренная или рассчитанная), использованная как функция независимой переменной. Имеет погрешность и характеризуется стандартным отклонением и другими подобными параметрами. При проведении анализа эту величину измеряют или рассчитывают из измеренного сигнала.

4.5. **Уравнение функциональной (градуировочной) зависимости** (*equation for calibration relation*). Уравнение, отражающее линейную связь независимой и зависимой переменных:

$$y = a + bx,$$

где a - отрезок, отсекаемый градуировочной прямой на оси y, а b - наклон этой прямой. Оба параметра рассчитывают по методу наименьших квадратов.

4.6. **Наклон градуировочной зависимости** (*slope*). Параметр b градуировочной функции:

$$\widehat{b} = \frac{m\sum x_j y_j - \sum x_j \sum y_j}{m\sum x_j^2 - \left(\sum x_j\right)^2}.$$

4.7. **Отрезок, отсекаемый на оси ординат** (*intercept*). Параметр a градуировочной функции:

$$\widehat{a} = \frac{\sum y_j \sum x_j^2 - \sum x_j \sum x_j y_j}{m\sum x_j^2 - \left(\sum x_j\right)^2} = \left(\sum y_j - b\sum x_j\right)/m.$$

4.8. **Коэффициент корреляции** (*correlation coefficient*). Термины "корреляция" и "регрессия" описывают статистическую, а не функциональную связь между переменными. Таким образом, статистически рассчитанные значения наклона регрессионной зависимости и отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, могут быть должным образом описаны коэффициентом корреляции:

$$r\ (a,\ b) = -\overline{x}/\overline{x}_q.$$

Знание коэффициента корреляции и связанного с ним эллипса доверительной вероятности для *взаимозависимых* значений a и b необходимо в ряде случаев. Например, эллипс доверительной вероятности может быть использован для определения границ полной градуировочной зависимости, т.е. границ, которые могут быть использованы для любых x, которые могут появиться в будущем. Знание коэффициента корреляции также требуется в двух следую-

* В данном тексте индивидуальные значения будут обозначаться x_j.

** В данном тексте индивидуальные значения будут обозначаться y_j.

щих ситуациях: (а) при редуцировании области доверительной вероятности для линейной зависимости, когда известно, что a и b ограничены некоторым диапазоном; (б) когда желательно знать доверительные интервалы *функций* оцениваемых параметров (***a, b***).

Комментарий. Довольно популярное использование коэффициента корреляции в качестве меры совместного изменения зависимой переменной y и независимой переменной x при описании градуировочных зависимостей не рекомендуется, поскольку r относится только к *статистическим* связям переменных.

4.9. **Стандартное отклонение точек от най-денной зависимости** (*standard deviation of points about the fitted line: s* или s_y). Оценка воспроизводимости измерений (зависимой переменной). Этот параметр также носит название остаточной суммы **отклонений** (*residual standard deviation*). Данный параметр рассчитывают как

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum y_j^2 - \frac{\left(\sum y_j\right)^2}{m} - \frac{\left(\sum x_j y_j - \frac{\sum x_j \sum y_j}{m}\right)^2}{\left(\sum x_j^2 - \frac{\left(\sum x_j\right)^2}{m}\right)}}{m-2}}$$

или, проще, исходя из его определения (с учетом формул для a и b):

$$s_y = \sqrt{\sum \left[y - (\widehat{a} + \widehat{b}x)\right]^2 / (m-2)},$$

где $m - 2$ есть число степеней свободы.

4.10. **Стандартное отклонение рассчитанного значения наклона градуировочной зависимости** (*standard deviation of the slope:* s_b.). Параметр, характеризующий воспроизводимость расчета наклона найденной регрессионной зависимости:

$$s_b = \sqrt{\frac{m s_y^2}{m\sum x_j^2 - \left(\sum x_j\right)^2}}.$$

4.11. **Стандартное отклонение рассчитанного значения отрезка, отсекаемого на оси ординат** (*standard deviation of the intercept:* s_a). Параметр, характеризующий воспроизводимость расчета отрезка, отсекаемого найденной регрессионной зависимостью на оси ординат:

$$s_a = s_b\sqrt{\frac{\sum x_j^2}{m}} = s_b \bar{x}_q.$$

4.12. **Границы доверительного интервала рассчитанного значения наклона регрессионной зависимости** (*confidence limits about the slope:* $\pm C_b$.). Границы доверительного интервала, соответствующего уровню доверительной вероятности $1 - \alpha$:

$$C_b = t_{p,v}\, s_b.$$

Определение $t_{p,v}$ см. п. 3.15.

4.13. **Границы доверительного интервала для рассчитанного значения отрезка, отсекаемого на оси ординат** (*confidence limits about the intercept:* $\pm C_a$). Границы доверительного интервала, соответствующего уровню доверительной вероятности $1 - \alpha$:

$$C_a = t_{p,v}\, s_a.$$

Определение $t_{p,v}$ см. п. 3.15. См. в п. 4.8 комментарий по поводу эллипса доверительной вероятности.

4.14. **Рассчитанная величина независимой переменной** (*estimated value of the independent variable:* $\widehat{x}$). Значение независимой переменной, полученное из измеренного или выбранного значения зависимой переменной (y') при помощи уравнения регрессионной зависимости:

$$\widehat{x} = \frac{y' - \widehat{a}}{\widehat{b}}.$$

4.15. **Границы доверительного интервала для рассчитанного значения независимой переменной** (*confidence limits about the fitted value of the independent variable:* $\pm C_x$.). Границы доверительного интервала для уровня доверительной вероятности $1 - \alpha$, в который попадает рассчитанное значение независимой переменной $\widehat{x}$:

$$C_x \approx t_{p,v}\frac{s_y}{b}\sqrt{1 + \frac{1}{m} + \frac{m\left[y' - \frac{\sum y_j}{m}\right]^2}{\left[m\sum x_j^2 - \left(\sum x_j\right)^2\right]b^2}}.$$

Определение $t_{p,v}$ см. п. 3.15. Данное выражение является приближенным, поскольку случайная погрешность в $\widehat{b}$ вносит некоторую асимметрию (которая может быть учтена в более строгом выражении). За исключением случаев, когда относительное стандартное отклонение $\widehat{b}$

велико, вышеприведенное выражение является достаточно точным (Natrella, 1963, раздел 5-4.1).

Комментарий. Если среднее значение $\widehat{y}'$ представляет собой среднее арифметическое n параллельных измерений, можно использовать следующее выражение:

$$C_x \approx t_{p,v}\frac{s_y}{b}\sqrt{\frac{1}{n}+\frac{1}{m}+\frac{m\left[\widehat{y}'-\frac{\sum y_j}{m}\right]^2}{\left[m\sum x_j^2-(\sum x_j)^2\right]b^2}}.$$

4.16. **Рассчитанное значение зависимой переменной** (*estimated value of the dependent variable:* $\widehat{y}$). Предсказываемое значение зависимой переменной, соответствующее выбранному значению независимой переменной, x':

$$y = \widehat{a} + \widehat{b}x.$$

4.17. **Границы доверительного интервала для рассчитанного значения зависимой переменной** (*confidence limits about the fitted value of the dependent variable:* $\pm C_y$). Границы доверительного интервала для уровня доверительной вероятности $1-\alpha$, в который попадает рассчитанное значение зависимой переменной $\widehat{y}$:

$$C_y = t_{p,v}s_y\sqrt{\frac{1}{m}+\frac{m\left[x'-\frac{\sum x_j}{m}\right]^2}{m\sum x_j^2-(\sum x_j)^2}}.$$

Определение $t_{p,v}$ см. п. 3.15.

4.18. **Минимальный значимый сигнал** (*minimum significant signal, critical level:* S_c). Минимальное статистически значимое значение чистого сигнала $y-\widehat{a}$:

$$S_c = t_{p,v}s_0,$$

где $t_{p,v}$ - табличное значение t-распределения (п. 3.15), а s_0 - рассчитанное стандартное отклонение чистого сигнала при $x = 0$:

$$s_0 = (s_a^2 + s_y^2)^{1/2}.$$

Комментарий. S_c используют при принятии решения о возможности детектирования. Если наблюдаемый чистый сигнал превышает S_c, то он считается детектируемым для уровня значимости $(1-p)$, так как он представляет собой односторонний тест.

4.19. **Предел обнаружения, минимально обнаруживаемое содержание** (*detection limit, minimum detectable quantity:* x_D). Минимальное значение независимой переменной, которое может быть с уверенностью обнаружено (с вероятностью p) при использовании S_c как порогового значения критерия (*decision threshold*):

$$x_D = 2(s_C/b(K/I),$$

где

$$K = 1 + r(a,b)(s_a/s_0)t_{p,v}(s_b/b)$$

и

$$I = 1 - t_{p,v}(s_b/b)^2.$$

Комментарий. Строго говоря, как упомянуто выше, величина x_D является *оценкой* минимально обнаруживаемого содержания. Она представляет собой максимальный нулевой сигнал *некоторого экземпляра* градуировочной кривой. Если значение σ_y не содержит погрешности, то интервал относительной неопределенности x_D не будет превышать интервал неопределенности для наклона кривой. Если в качестве оценки σ_y используют s_y, то неопределенность x_D увеличивается на ширину доверительного интервала для σ/s. Следует отметить, что отношение $K/I \approx 1$ при $s_b \ll b/t_{p,v}$; в том случае, когда $s_b \geq b/t_{p,v}$, неопределенность предела обнаружения неограниченна (Currie, 1984).

5. ПРИЛОЖЕНИЕ

Табличные значения (пределы интегрирования для t-распределения (распределения Стьюдента))

Число степеней свободы (ν)	2-сторонний уровень доверительной вероятности (*2-sided confidence level*) $1-\alpha$ [процентиль (p)]			
	0.90 [0.95]	0.95 [0.975]	0.99 [0.995]	0.997 [0.9986]
1	6.31	12.71	63.66	235
2	2.92	4.30	9.92	19.2
3	2.35	3.18	5.84	9.22
4	2.13	2.78	4.60	6.62
5	2.02	2.57	4.03	5.51
6	1.94	2.45	3.71	4.90
7	1.90	2.37	3.50	4.53
8	1.86	2.31	3.36	4.27
9	1.83	2.26	3.25	4.09
10	1.81	2.23	3.17	3.98
24	1.71	2.06	2.80	3.34
∞	1.64	1.96	2.58	3.00

ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM: "Standard Terminology for Statistical Methods" E 456-83a, 1984. Annual Book of Standards. American Society for Testing and Materials (Philadelphia, PA USA).

2. ISO Standard ISO 3534-1993 on Statistics - Vocabulary and Symbols. International Organization for Standardization (Geneva, Switzerland).

3. ISO (1993). International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, 2nd Ed. International Organization for Standardization (Geneva, Switzerland).

4. IUPAC, Ed., H. Freiser, G.H. Nancollas. Compendium of Analytical Nomenclature, 2nd Ed. Oxford: Blackwell Scientific Publ., 1987.

5. *Page C.H., Vigoureux P.* The International System of Units (SI). NBS Special Publication. 1974. P. 330.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Carrie L.A.* Sources of Error and the Approach to Accuracy in Analytical Chemistry. Ed. I.M. Kolthoff, P.J. Elving. Treatise on Analytical Chemistry. 1978. V. I, Ch.4.

2. *Currie L.A.* The Many Dimensions of Detection in Chemical Analysis, with Special Emphasis on the One - Dimensional Calibration Curve / Chemometrics in Pesticide/Environmental Residue Analytical Determination. Ed. D. Kurtz (American Chemical Society). ACS Symposium. 1984. Series 284. Ch. 5. P. 49.

3. *Dixon W.J., Massey F.J.* Introduction to Statistical Analysis. New York: McGraw-Hill, 3rd Ed., 1969.

4. *Eisenhart C.* //J. Res. NBS. 1963. V. 67C. P. 161.

5. International Federation of Clinical Chemistry // Clin. Chim. Acta. 1979. V. 98. P. 129. Pure Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 2451.

6. *Mandel J.* The Statistical Analysis of Experimental Data. New York: Wiley-interscience, 1964.

7. *Natrella M.* Experimental Statistics. NBS Handbook 91 (U. S. Government Printing Office, Washington), 1963.

ТЕРМИНЫ ПО ПРЕДСТАВЛЕНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (В АЛФАВИТНОМ ПОРЯДКЕ)

Воспроизводимость - precision
Выборочное стандартное отклонение - estimated standard deviation
Выброс - outlier
Границы доверительного интервала - confidence levels about the mean
Границы доверительного интервала для рассчитанного значения зависимой переменной - confidence limits about the fitted value of the dependent variable
Границы доверительного интервала для рассчитанного значения наклона регрессионной зависимости - confidence limits about the slope
Границы доверительного интервала для рассчитанного значения независимой переменной - confidence limits about the fitted value of the independent variable
Границы доверительного интервала для рассчитанного значения отрезка, отсекаемого на оси ординат - confidence limits about the intercept
Дисперсия - variance
Доверительный интервал - confidence interval
Зависимая переменная - dependent variable
Измеренное значение - measured value
Истинная величина - true value
Коэффициент вариации - coefficient of variation
Коэффициент корреляции - correlation coefficient
Математическое ожидание — population mean
Медиана - median
Минимально обнаруживаемое содержание - minimum detectable quantity
Минимальный значимый сигнал - minimum significant signal, critical level
Мода - mode
Наклон градуировочного графика - slope
Независимая переменная - independent variable
Объем выборки - sample size
Остаточная сумма отклонений - residual standard deviation
Отклонение - deviation
Относительная погрешность - relative error
Относительная погрешность в процентах- percentage relative error
Относительное стандартное отклонение - relative standard deviation
Относительное стандартное отклонение в процентах - percentage standard deviation
Отрезок, отсекаемый на оси ординат - intercept
Параллельные измерения - replicate measurements
Переменная - variable
Погрешность результата - error of result
Полная систематическая погрешность - bias
Пороговое значение критерия - decision threshold
Правильность - accuracy
Предел обнаружения - detection limit

Повторяемость - repeatability
Размах выборки - range
Рассчитанное значение независимой переменной -estimated value of the independent variable
Рассчитанное значение зависимой переменной-estimated value of the dependent variable
Результат - result
Серия - series
Среднее арифметическое - arithmetic mean
Среднее взвешенное - weighted mean
Среднее гармоническое - harmonic mean
Среднее геометрическое (логарифмическое) - geometric mean, logarithmic mean
Среднее квадратичное - quadratic mean
Среднеквадратичное отклонение - root mean square deviation
Среднее значение - average
Стандартная погрешность - standard error
Стандартное отклонение - standard deviation
Стандартное отклонение для групп данных - standard deviation from grouped data
Стандартное отклонение для пар данных - standard deviation from paired data
Стандартное отклонение повторяемости - reproducibility standard deviation
Стандартное отклонение рассчитанного значения наклона градуировочной кривой - standard deviation of the slope
Стандартное отклонение рассчитанного значения отрезка, отсекаемого на оси ординат - standard deviation of the intercept
Стандартное отклонение сходимости - repeatability standard deviation
Стандартное отклонение точек от найденной зависимости - standard deviation of points about the fitted line
Суммарное стандартное отклонение - pooled standard deviation
Сходимость - repeatability
Уравнение функциональной (градуировочной) зависимости - equation for calibration relation
Уровень доверительной вероятности - confidence level
Уровень значимости - significance level
Устойчивая статистика - robust statistics
Число измерений - number of observations
Число степеней свободы - degrees of freedom

Комиссия по терминологии Научного совета РАН по аналитической химии

* * * * *