

РОБОЧИЙ ЗОШИТ
ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ
(аудиторної та позааудиторної)

Навчальна дисципліна	Основи хімічної метрології
Галузь знань	22 «Охорона здоров'я»
Спеціальність	226 «Фармація, промислова фармація»
Спеціалізація	226.01 «Фармація»
Кафедра	Аналітичної, фізичної та колоїдної хімії

Затверджено на засіданні кафедри аналітичної, фізичної та колоїдної хімії
Протокол № 1 від 29 серпня 2024 р.

Розглянуто та затверджено на засіданні ЦМК зі спеціальності 226 «Фармація,
промислова фармація»
Протокол № 2 від 07 жовтня 2024 р.

Автори:

к.хім.н., доцентка, доцентка закладу вищої освіти кафедри аналітичної, фізичної та колоїдної хімії Пушкарьова Я.М.,

к.хім.н., доцентка, завідувачка кафедри аналітичної, фізичної та колоїдної хімії
Зайцева Г.М.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
Тема 1. Значущі цифри. Округлення результатів вимірювання.....	5
Тема 2. Виявлення грубих похибок.....	10
Тема 3. Основи статистичної обробки результатів хімічного експерименту.	16
Тема 4. Довірчі інтервали й оцінка їх величини	21
Тема 5. Порівняння двох методик аналізу за відтворюваністю	26
Тема 6. Порівняння середніх результатів двох вибірок.....	31
Тема 7. Оцінка правильності визначень.....	36
Тема 8. Оцінка збіжності результатів паралельних випробувань	41
Тема 9. Розрахунок параметрів лінійної залежності. Статистична оцінка межі виявлення	46
Тема 10. Теорія ймовірностей у фармації.....	51
ДОДАТКИ.....	56

ВСТУП

Робочий зошит для самостійної аудиторної та позааудиторної роботи студентів спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація» з вибіркового компоненту «Основи хімічної метрології» – структурована методична розробка, що містить основну інформацію для успішного засвоєння навчального матеріалу кожної з тем дисципліни та підготовки до практичних занять.

Головною метою використання робочого зошиту є оптимізація та підвищення ефективності навчально-пізнавальної діяльності студентів шляхом оволодіння способами самостійного набуття, активного засвоєння та застосування знань щодо статистичної обробки результатів хімічного (фармацевтичного) експерименту, інтерпретації та оцінки результатів аналізу лікарських засобів згідно з вимогами Державної Фармакопеї України.

Особливості запропонованих завдань

Запропоновані завдання для аудиторної та позааудиторної роботи спрямовані на розвиток абстрактного мислення, аналізу та синтезу, уміння працювати в команді та формування здатності застосовувати знання у практичних ситуаціях.

Порядок виконання завдань для самостійної роботи

Завдання для самостійної позааудиторної підготовки мають бути виконані до проведення практичного заняття з даної теми.

Завдання для аудиторної самостійної роботи виконуються під час проведення практичного заняття.

Під час самостійної роботи студенту необхідно у робочому зошиті зазначити свої відповіді на поставлені завдання.

Критерії оцінювання

При оцінюванні виконання самостійної роботи приділяється перевага стандартизованим методам контролю: тестовим питанням та структурованим письмовим завданням.

Оцінка **відмінно «5»** – студент (студентка) дає не менше 90% правильних відповідей на стандартизовані тестові завдання, без помилок відповідає на письмові завдання.

Оцінка **добре «4»** – студент (студентка) дає не менше 75% правильних відповідей на стандартизовані тестові завдання, має незначні помилки у відповідях на письмові завдання.

Оцінка **задовільно «3»** – студент (студентка) дає не менше 60% правильних відповідей на стандартизовані тестові завдання, має значні помилки у відповідях на письмові завдання.

Оцінка **незадовільно «2»** – студент (студентка) дає менше 60% правильних відповідей на стандартизовані тестові завдання, має грубі помилки у відповідях на письмові завдання або не дає відповідей на них.

Правила ведення робочого зошита

Обов'язкове дотримання академічної доброчесності студентами, а саме:

- ✓ самостійне виконання всіх видів робіт, завдань, форм контролю, передбачених робочою програмою даної навчальної дисципліни;
- ✓ посилання на джерела інформації у разі використання ідей, розробок, тверджень, відомостей;
- ✓ дотримання норм законодавства про авторське право і суміжні права;
- ✓ надання достовірної інформації про результати власної навчальної (наукової, творчої) діяльності, використанні методики досліджень і джерела інформації.



ID курсу: 6841 (денна форма), 8225 (вечірня форма), 6291 (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»), 6935 (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

До Вашої уваги для підготовки до практичних занять на платформі є:

- навчально-методичний посібник
- методичні рекомендації до практичних занять
- лекції (презентації, відео, методичні рекомендації)
- рекомендована література

Автори посібника сподіваються, що запропонований елективний курс буде цікавим та корисним для майбутніх магістрів фармації! Бажаємо успіхів!

Тема 1. Значущі цифри. Округлення результатів вимірювання

Мета: здатність подавати результати хімічного (фармацевтичного) експерименту з необхідною точністю.

Студент повинен:

- ✓ знати правило парної цифри;
- ✓ вміти визначати число значущих цифр у числі;
- ✓ вміти визначати значущість результату внаслідок різних математичних дій (додавання, віднімання, множення, ділення, піднесення до степеню, добування кореня, логарифмування, обчислення антилогарифму).

Основні поняття теми:

<i>Термін, параметр, характеристика</i>	<i>Визначення</i>
Точність виміру	головна характеристика якості виміру, що відображає близькість результату до дійсного значення вимірюваної величини.
Значущі цифри	усі достовірні цифри та перша недостовірна.

Рекомендована література:

Основна

1. Пушкарьова Я. М., Зайцева Г. М. Основи хімічної метрології: навчально-методичний посібник. [Електронне видання]. Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. – Київ, 2024. – С. 11-20. URL: <http://ir.library.nmu.com/handle/123456789/11217> (дата звернення: 23.07.2024).

Додаткова

1. Bettencourt da Silva R., Ellison S. L. R. (eds.). Eurachem/CITAC Guide: Assessment of performance and uncertainty in qualitative chemical analysis. First Edition. Eurachem, 2021. 48 p. URL: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/AQA_2021_EN_v01a.pdf (дата звернення: 23.07.2024).

Інформаційні ресурси

1. <https://nmuofficial.com/zagalni-vidomosti/kafedri/department-medical-general-chemistry/>
2. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6841> (денна форма)
3. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=8225> (вечірня форма)
4. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6291> (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»)
5. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6935> (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

Питання для теоретичного опрацювання:

1. Точність подання результатів. Число значущих цифр.

2. Визначення значущості результату внаслідок різних математичних дій.

Завдання для самостійного опрацювання теми:

Тестові завдання

Оберіть та обґрунтуйте правильну відповідь.

1. Скільки значущих цифр містить число 0,0702?

- A. 4
- B. 2
- C. 3
- D. 5

2. Скільки значущих цифр містить число $0,01300 \cdot 10^{-2}$?

- A. 2
- B. 4
- C. 3
- D. 5

3. Виконати дію та подати відповідь із необхідною кількістю значущих цифр: $12,3 + 4,25$.

- A. 17,0
- B. 16,55
- C. 16,5
- D. 16,6

4. Розрахувати вираз $1,1 \cdot 1,25$ та навести відповідь з необхідною кількістю значущих цифр.

- A. 1,4
- B. 1,37
- C. 1,375
- D. 1,38

5. Округлити число 3,245, враховуючи, що недостовірною є третя значуща цифра (використовуйте правило парної цифри).

- A. 3,20
- B. 3,25
- C. 3,24
- D. 3,2

Вписати у клітинки ті літери, якими позначені вірні відповіді тестових питань:

1- 2- 3- 4- 5-

Письмові завдання

Завдання 1. Скільки значущих цифр містить число?

- 1) 128,3;
- 2) 0,015;
- 3) 709;
- 4) $3 \cdot 10^{-3}$;
- 5) $5,71 \cdot 10^4$
- 6) $0,01300 \cdot 10^{-2}$

Відповідь та її обґрунтування

Завдання 2. Округліть числа, враховуючи, що недостовірною є третя значуща цифра (використовуйте правило парної цифри):

- 1) 40,23; 2) 3,245; 3) 0,8450; 4) 0,3235.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна колективна робота:

Завдання 1. Додати числа $0,120 \cdot 10^{-3}$; $5,00 \cdot 10^{-2}$; $2,1 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-5}$ та навести відповідь з необхідною кількістю значущих цифр.

Відповідь та її обґрунтування

Завдання 2. Обчислити рН розчину, якщо молярна концентрація йонів Гідрогену у ньому дорівнює $4,3 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³. Відповідь наведіть з необхідною кількістю значущих цифр.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна самостійна робота (під курацією викладача):

Завдання 1. рН розчину дорівнює 4,73. Обчислити молярну концентрацію йонів Гідрогену у розчині. Відповідь наведіть з необхідною кількістю значущих цифр.

Відповідь та її обґрунтування

Приклад задачі з еталоном відповіді:

Змішали рівні об'єми розчинів хлориду натрію з молярною концентрацією $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, хлориду калію з молярною концентрацією $0,33 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, хлоридної кислоти з молярною концентрацією $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Яка концентрація хлорид-йонів у одержаному розчині? Відповідь наведіть з необхідною кількістю значущих цифр.

Еталон відповіді

Перетворимо числа, приводячи показники степенів до найбільшого. Одержимо:

$$\begin{aligned} 2 \cdot 10^{-5} &= 0,2 \cdot 10^{-4} \\ 0,33 \cdot 10^{-4} &= 0,33 \cdot 10^{-4} \text{ (без змін)} \\ 5,0 \cdot 10^{-5} &= 0,50 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Розраховуємо концентрацію хлорид-йонів у одержаному розчині:

$$\frac{0,2 \cdot 10^{-4} + 0,33 \cdot 10^{-4} + 0,50 \cdot 10^{-4}}{3} = 0,343 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Найменшу кількість значущих цифр після коми має число $0,2 \cdot 10^{-4}$, тому результат $0,343 \cdot 10^{-4}$ має бути округлено до $0,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Відповідь: $0,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Тема 2. Виявлення грубих похибок

Мета: здатність класифікувати похибки вимірів та оцінювати наявність грубих похибок.

Студент повинен:

- ✓ знати базові знання щодо похибок вимірів та їх класифікації;
- ✓ вміти оцінювати наявність грубих похибок за допомогою критерію Q та $3s$ -критерію;
- ✓ вміти інтерпретувати результати своїх обчислень.

Основні поняття теми:

<i>Термін, параметр, характеристика</i>	<i>Визначення</i>
Випадкова величина (відповідно до кількісного аналізу)	вимірюваний аналітичний сигнал (маса, об'єм, оптична щільність та ін.) або результат аналізу.
Генеральна сукупність	ідеалізована сукупність результатів нескінченно великого числа вимірів випадкових величин.
Вибірка	сукупність обмеженого числа статистично еквівалентних вимірів випадкових величин (варіант), що розглядається як випадкова вибірка з генеральної сукупності, отриманої в зазначених умовах.
Обсяг вибірки	число вимірів n , що входять до складу вибірки.
Варіанти вибірки	результати (або значення), що увійшли у дану вибірку.
Статистична надійність P , або довірча ймовірність	число, що показує, скільки результатів із 100 паралельних вимірів потрапляє в довірчий інтервал. У фармацевтичному аналізі при контролі якості лікарських препаратів довірчу ймовірність найчастіше приймають рівною 0,95 (95%).
Число ступенів свободи	число незалежних варіант (зазвичай на одиницю менше обсягу вибірки).

Рекомендована література:

Основна

1. Пушкарьова Я. М., Зайцева Г. М. Основи хімічної метрології: навчально-методичний посібник. [Електронне видання]. Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. – Київ, 2024. – С. 21-32. URL: <http://ir.library.nmu.com/handle/123456789/11217> (дата звернення: 23.07.2024).

Додаткова

1. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Доповнення 2. Харків : Державне підприємство «Український науковий

фармакопейний центр якості лікарських засобів, 2018. – 5.3.N.1. Статистичний аналіз результатів хімічного експерименту (розділ 1.2).

Інформаційні ресурси

1. <https://nmuofficial.com/zagalni-vidomosti/kafedri/department-medical-general-chemistry/>
2. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6841> (денна форма)
3. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=8225> (вечірня форма)
4. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6291> (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»)
5. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6935> (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

Питання для теоретичного опрацювання:

1. Класифікація похибок.
2. Виключення грубих похибок за допомогою критерію Q .
3. Виключення грубих похибок за допомогою $3s$ -критерію.

Завдання для самостійного опрацювання теми:

Тестові завдання

Оберіть та обґрунтуйте правильну відповідь.

1. У фармацевтичному аналізі при контролі якості лікарських препаратів довірчу ймовірність найчастіше приймають рівною:
 - A. 90%
 - B. 99%
 - C. 95%
 - D. 80%
2. Результати визначення антипірину в крові хроматографічним методом (мкг/г): 0,01; 0,06; 0,03; 0,04; 0,02; 0,05. Визначити для наведених експериментальних даних обсяг вибірки та число ступенів свободи.
 - A. 6 та 4
 - B. 5 та 5
 - C. 6 та 6
 - D. 6 та 5
3. Вибірка вважається однорідною, якщо вона не містить:
 - A. систематичної похибки
 - B. грубої похибки
 - C. інструментальної похибки
 - D. методичної похибки
4. Результати визначення твердості природної води методом комплексометрії (ммоль/дм³): 8,55; 8,80; 8,75; 8,65; 8,55; 8,50. Яке значення контрольного критерію Q для цього випадку при довірчій ймовірності 95%?
 - A. 0,51
 - B. 0,64
 - C. 0,56
 - D. 0,48

5. Що таке розмах варіювання?

- A. добуток мінімального та максимального значень вибірки
- B. сума мінімального та максимального значень вибірки
- C. різниця між мінімальним та максимальним значеннями вибірки
- D. відношення максимального значення вибірки до мінімального значення вибірки

Вписати у клітинки ті літери, якими позначені вірні відповіді тестових питань:

1- 2- 3- 4- 5-

Письмові завдання

Завдання 1. При титруванні розчину хлоридної кислоти розчином гідроксиду натрію отримана наступна серія значень об'єму титранту (см³): 3,1; 3,3; 3,2; 3,0; 3,6. Для вказаних експериментальних даних:

- 1) упорядкувати вибірку в порядку зростання,
- 2) розрахувати розмах варіювання,
- 3) розрахувати середнє значення вибірки,
- 4) розрахувати стандартне відхилення.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна колективна робота:

Завдання 1. Перевірити представлені дані на наявність грубих похибок за критерієм Q ($P = 0,95$). Результати титрування бурштинової кислоти розчином натрій гідроксиду (см³): 40,12; 40,15; 40,25; 40,05; 40,10.

Відповідь та її обґрунтування

Завдання 2. Перевірити представлені дані на наявність грубих похибок за $3s$ -критерієм. Результати визначення рН розчину: 8,29; 8,30; 8,39; 8,28; 8,31; 8,29; 8,39; 8,28; 8,30; 8,31; 8,28.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна самостійна робота (під курацією викладача):

Завдання 1. Порівняйте підходи щодо оцінки однорідності вибірки

<i>Характеристика</i>	<i>Критерій Q</i>	<i>3s-критерій</i>
Обсяг вибірки		
Попереднє обчислення статистичних характеристик		
Порівняння із контрольним (табличним) значенням		

Приклад задачі з еталоном відповіді:

При титруванні розчину хлоридної кислоти розчином гідроксиду натрію отримана наступна серія значень об'єму титранту (см³): 5,15; 5,28; 5,12; 5,16; 5,17. Перевірити наявність грубих похибок за критерієм Q ($P = 0,95$).

Еталон відповіді

Упорядковуємо результати у порядку зростання ($n=5$):

$$5,12; 5,15; 5,16; 5,17; 5,28.$$

Перевіряємо чи є крайні варіанти (найменше значення 5,12 та найбільше значення 5,28) грубими похибками.

– критичне значення критерію Q при $P = 0,95$ та $n=5 \rightarrow Q(0,95; 5) = 0,64$;

– розмах вибірки $R = 5,28 - 5,12 = 0,16$;

– сусіднє (найближче за значенням) число до 5,12 є число 5,15, розраховуємо значення критерію Q для числа 5,12:

$$Q = \frac{|5,12-5,15|}{0,16} = 0,1875 \approx 0,19.$$

Розраховане значення критерію Q (0,19) менше за табличне значення критерію Q (0,64), тому робимо висновок, що число 5,12 не є промахом (є достовірним) і враховується для проведення подальших розрахунків.

– сусіднє (найближче за значенням) число до 5,28 є число 5,17, розраховуємо значення критерію Q для числа 5,28:

$$Q = \frac{|5,17-5,28|}{0,16} = 0,6875 \approx 0,69.$$

Розраховане значення критерію Q (0,69) більше за табличне значення критерію Q (0,64), тому робимо висновок, що число 5,28 є промахом (тобто його вважаємо недостовірним) і виключаємо його з числа величин, що статистично обробляються.

Таким чином, у результаті виключення числа 5,28 ми отримали нову вибірку зменшеного об'єму ($n=4$)

$$5,12; 5,15; 5,16; 5,17$$

та повторюємо процедуру оцінки наявності грубої похибки.

– критичне значення критерію Q при $P = 0,95$ та $n=4 \rightarrow Q(0,95; 4) = 0,77$;

– розмах вибірки $R = 5,17 - 5,12 = 0,05$;

– сусіднє (найближче за значенням) число до 5,12 є число 5,15, розраховуємо значення критерію Q для числа 5,12:

$$Q = \frac{|5,12-5,15|}{0,05} = 0,60.$$

Розраховане значення критерію Q (0,60) менше за табличне значення критерію Q (0,77), тому робимо висновок, що число 5,12 не є промахом і враховується для подальших розрахунків.

– сусіднє (найближче за значенням) число до 5,17 є число 5,16, розраховуємо значення критерію Q для числа 5,17:

$$Q = \frac{|5,16-5,17|}{0,05} = 0,20.$$

Розраховане значення критерію Q (0,20) менше за табличне значення критерію Q (0,77), тому робимо висновок, що число 5,17 не є промахом і враховується для проведення подальших розрахунків.

Висновок: гіпотеза про те, що значення 5,28 має бути виключене з розглядуваної сукупності результатів вимірів як обтяжене грубою похибкою, може бути прийнята з довірчою ймовірністю 95%.

Тема 3. Основи статистичної обробки результатів хімічного експерименту

Мета: здатність коректно здійснювати статистичну обробку результатів хімічного аналізу та інтерпретувати свої обчислення.

Студент повинен:

- ✓ знати специфіку хімічного аналізу як метрологічної дисципліни;
- ✓ вміти розраховувати основні статистичні параметри.

Основні поняття теми:

<i>Термін, параметр, характеристика</i>	<i>Визначення</i>
Хімічний аналіз як метрологічна дисципліна	вивчає методи і засоби вимірювання хімічних властивостей речовин та складу зразків.
Основні метрологічні параметри	середнє значення, дисперсія, стандартне відхилення, стандартне відхилення середнього результату, відносна дисперсія, відносне стандартне відхилення, відносне стандартне відхилення середнього результату.
Дисперсія	квадрат стандартного відхилення.

Рекомендована література:

Основна

1. Пушкарьова Я. М., Зайцева Г. М. Основи хімічної метрології: навчально-методичний посібник. [Електронне видання]. Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. – Київ, 2024. – С. 33-41. URL: <http://ir.library.nmu.com/handle/123456789/11217> (дата звернення: 23.07.2024).

Додаткова

1. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Доповнення 2. Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2018. – 5.3.N.1. Статистичний аналіз результатів хімічного експерименту (розділ 1.1).

Інформаційні ресурси

1. <https://nmuofficial.com/zagalni-vidomosti/kafedri/department-medical-general-chemistry/>
2. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6841> (денна форма)
3. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=8225> (вечірня форма)
4. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6291> (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»)

5. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6935> (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

Питання для теоретичного опрацювання:

1. Специфіка хімічного аналізу як метрологічної дисципліни.
2. Розрахунок основних метрологічних характеристик методики аналізу.

Завдання для самостійного опрацювання теми:

Тестові завдання

Оберіть та обґрунтуйте правильну відповідь.

1. Результати визначення вмісту гідроген пероксиду у розчині методом перманганатометрії (%): 7,30; 7,28; 7,38; 7,28; 7,25. Розрахувати середнє значення отриманих експериментальних даних.

- A. 7,40
- B. 7,20
- C. 7,30
- D. 7,25

2. Квадрат стандартного відхилення це:

- A. середнє значення
- B. довірчий інтервал
- C. дисперсія
- D. відносне стандартне відхилення

3. Результати титрування розчину аскорбінової кислоти розчином йоду у калій йодиді (cm^3): 10,2; 10,5; 10,4; 10,2. Стандартне відхилення становить $15 \cdot 10^{-2}$. Розрахувати стандартне відхилення середнього значення.

- A. 0,30
- B. 0,075
- C. 0,0375
- D. 0,60

4. У випадку визначення NaOH методом ацидиметрії на титрування аліквоти об'ємом 15 мл у трьох паралельних вимірах пішло 6,7, 6,8 та 6,9 мл титранту. Визначити стандартне відхилення отриманих результатів.

- A. $5,0 \cdot 10^{-2}$
- B. $1,0 \cdot 10^{-2}$
- C. $2,0 \cdot 10^{-1}$
- D. $1,0 \cdot 10^{-1}$

5. Чому для характеристики відтворюваності результатів найчастіше застосовують величину відносного стандартного відхилення?

- A. є безрозмірною величиною
- B. виражається у тих же одиницях, що й вимірювана величина
- C. не вимагає жодних розрахунків
- D. є довідниковою величиною

Вписати у клітинки ті літери, якими позначені вірні відповіді тестових питань:

1- 2- 3- 4- 5-

Письмові завдання

Завдання 1. Проаналізувати та записати формули для розрахунку основних метрологічних характеристик методик аналізу

<i>Метрологічна характеристика</i>	<i>Формула для розрахунку</i>
Середнє значення	
Стандартне відхилення	
Дисперсія	
Стандартне відхилення середнього результату	
Відносна дисперсія	
Відносне стандартне відхилення	
Відносне стандартне відхилення середнього результату	

Аудиторна колективна робота:

Завдання 1. Результати визначення молярної концентрації розчину хлоридної кислоти (моль/дм³): 0,1113; 0,1112; 0,1109; 0,1111; 0,1110. Для представлених даних розрахувати наступні метрологічні характеристики: середнє значення, стандартне відхилення, дисперсія, стандартне відхилення середнього результату, відносну дисперсію, відносне стандартне відхилення, відносне стандартне відхилення середнього результату.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна самостійна робота (під курацією викладача):

Завдання 1. Оцінити відтворюваність результатів титрування, що наведені у попередньому прикладі.

Відповідь та її обґрунтування

Приклад задачі з еталоном відповіді:

При визначенні вмісту Нікелю у стандартному зразку сталі отримали такі результати (%): 5,1; 5,5; 5,4; 5,8; 5,2; 7,1. Для представлених даних розрахувати середнє значення, стандартне відхилення та дисперсію, попередньо оцінивши однорідність вибірки ($P = 0,95$).

Еталон відповіді

1) Перевіряємо на наявність грубих промахів за критерієм Q

$$5,1; 5,2; 5,4; 5,5; 5,8; 7,1$$

$$R = |5,1 - 7,1| = 2$$

$$Q(0,95; 6) = 0,56$$

$$Q_1 = \frac{|5,1 - 5,2|}{2} = 0,05$$

Результат 5,1 не є промахом.

$$Q_2 = \frac{|5,8 - 7,1|}{2} = 0,65$$

Результат 7,1 є недостовірним, грубою похибкою, тому виключається з числа величин, що статистично обробляються.

Повторюємо процедуру оцінки наявності грубих похибок для нової вибірки зменшеного об'єму.

$$5,1; 5,2; 5,4; 5,5; 5,8$$

$$R = |5,1 - 5,8| = 0,7$$

$$Q(0,95; 5) = 0,64$$

$$Q_1 = \frac{|5,1 - 5,2|}{0,7} = 0,1428 \approx 0,14$$

Результат 5,1 не є промахом.

$$Q_2 = \frac{|5,5 - 5,8|}{0,64} = 0,4688 \approx 0,47$$

Результат 5,8 не є промахом.

Отже, вибірка є однорідною.

2) Розраховуємо середнє значення

$$\bar{x} = \frac{5,1 + 5,2 + 5,4 + 5,5 + 5,8}{5} = 5,4$$

3) Розраховуємо стандартне відхилення

$$s = \sqrt{\frac{(5,1^2 + 5,2^2 + 5,4^2 + 5,5^2 + 5,8^2) - 5 \cdot 5,4^2}{5 - 1}} =$$

$$\sqrt{\frac{(26,01 + 27,04 + 29,16 + 30,25 + 33,64) - 145,8}{4}} = \sqrt{0,075} = 0,2739 \approx 0,27 (2,7 \cdot 10^{-1})$$

4) Розраховуємо дисперсію

$$s^2 = 0,2739^2 = 0,075 (7,5 \cdot 10^{-2})$$

Відповідь: значення 7,1 має бути виключене з розглядуваної сукупності результатів вимірів як обтяжене грубою похибкою; $\bar{x} = 5,4$, $s = 0,27$, $s^2 = 0,075$.

Тема 4. Довірчі інтервали й оцінка їх величини

Мета: здатність коректно здійснювати розрахунок довірчого інтервалу та інтерпретувати свої обчислення.

Студент повинен:

- ✓ знати практичну цінність довірчого інтервалу;
- ✓ вміти розраховувати довірчий інтервал;
- ✓ вміти представляти результати кількісного аналізу.

Основні поняття теми:

<i>Термін, параметр, характеристика</i>	<i>Визначення</i>
Довірчий інтервал	інтервал значень, у якому перебуває справжнє значення аналітичного сигналу із певним значенням статистичної надійності P (зазвичай 95%).

Рекомендована література:

Основна

1. Пушкарьова Я. М., Зайцева Г. М. Основи хімічної метрології: навчально-методичний посібник. [Електронне видання]. Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. – Київ, 2024. – С. 42-48. URL: <http://ir.library.nmu.com/handle/123456789/11217> (дата звернення: 23.07.2024).

Додаткова

1. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Доповнення 2. Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів, 2018. – 5.3.N.1. Статистичний аналіз результатів хімічного експерименту (розділи 1.4 та 1.5).

Інформаційні ресурси

1. <https://nmuofficial.com/zagalni-vidomosti/kafedri/department-medical-general-chemistry/>
2. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6841> (денна форма)
3. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=8225> (вечірня форма)
4. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6291> (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»)
5. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6935> (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

Питання для теоретичного опрацювання:

1. Розрахунок довірчого інтервалу.
2. Представлення результатів кількісного аналізу.

Завдання для самостійного опрацювання теми:

Тестові завдання

Оберіть та обґрунтуйте правильну відповідь.

1. Який критерій застосовується при обчисленні довірчого інтервалу?
 - A. критерій Кокрена
 - B. критерій Фішера
 - C. критерій Стьюдента
 - D. критерій Пірсона
2. Довірчий інтервал – інтервал значень, у якому перебуває:
 - A. справжнє значення аналітичного сигналу із певним значенням статистичної надійності
 - B. середнє значення аналітичного сигналу із певним значенням статистичної надійності
 - C. найбільше значення аналітичного сигналу із певним значенням статистичної надійності
 - D. найменше значення аналітичного сигналу із певним значенням статистичної надійності
3. Результати визначення вмісту ацетатної кислоти у розчині методом кислотно-основного титрування (%): 6,82; 6,12; 6,32; 6,22; 6,02. Яке значення контрольного критерію Стьюдента для цього випадку при довірчій ймовірності 95%?
 - A. 3,7469
 - B. 2,5706
 - C. 3,1824
 - D. 2,7764
4. Перший крок статистичної обробки результатів хімічного аналізу?
 - A. обчислення довірчого інтервалу
 - B. оцінка систематичної похибки
 - C. знаходження стандартного відхилення
 - D. перевірка результатів на наявність грубих похибок (промахів)
5. Для знаходження контрольного критерію Стьюдента вам необхідно знати:
 - A. стандартне відхилення та число ступенів свободи
 - B. довірчу ймовірність та обсяг вибірки
 - C. довірчу ймовірність та число ступенів свободи
 - D. дисперсію та обсяг вибірки

Вписати у клітинки ті літери, якими позначені вірні відповіді тестових питань:

1- 2- 3- 4- 5-

Письмові завдання

Завдання 1. Проаналізувати та записати формулу для розрахунку довірчого інтервалу. Які метрологічні характеристики попередньо потрібно знати для розрахунку довірчого інтервалу? Що таке напівширина довірчого інтервалу?

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна колективна робота:

Завдання 1. Розрахувати для представлених даних межі довірчого інтервалу для середнього значення при довірчій ймовірності 0,95: результати титрування розчину оксалатної кислоти розчином калій перманганату (см³): 25,20; 25,35; 25,30; 25,25; 25,32.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна самостійна робота (під курацією викладача):

Завдання 1. Описати основні кроки статистичної обробки результатів хімічного аналізу

Відповідь та її обґрунтування

Приклад задачі з еталоном відповіді:

При титруванні розчину хлоридної кислоти розчином гідроксиду натрію отримали такі значення об'єму титранту (см³): 5,15; 5,12; 5,16; 5,17. Знайти межі довірчого інтервалу для середнього значення об'єму титранту при довірчій ймовірності $P = 0,95$.

Еталон відповіді

Довірчий інтервал обчислюють за формулою:

$$\bar{x} \pm t_{P,v} \frac{s}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \Delta_{\bar{x}},$$

де $t_{P,v}$ – коефіцієнт Стюдента або t -критерій, $\Delta_{\bar{x}}$ – напівширина довірчого інтервалу, \bar{x} – середнє значення, s – стандартне відхилення, n – об'єм вибірки.

Розраховуємо необхідні величини:

1) середнє значення

$$\bar{x} = \frac{5,15 + 5,12 + 5,16 + 5,17}{4} = 5,15$$

2) розраховуємо стандартне відхилення

$$\begin{aligned} s^2 &= \frac{(5,15^2 + 5,12^2 + 5,16^2 + 5,17^2) - 4 \cdot 5,15^2}{4 - 1} \\ &= \frac{(26,5225 + 26,2144 + 26,6256 + 26,7289) - 106,09}{3} \\ &= 4,6667 \cdot 10^{-4} \approx 4,67 \cdot 10^{-4} \\ s &= \sqrt{s^2} = \sqrt{4,67 \cdot 10^{-4}} = 0,02161 \approx 2,16 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

3) виписуємо коефіцієнт Стюдента при $P = 0,95$ та $v = 4 - 1 = 3$ – його значення становить 3,1824 (див. додаток)

4) розраховуємо напівширину довірчого інтервалу

$$\Delta_{\bar{x}} = \frac{3,1824 \cdot 2,161 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{4}} = \frac{6,87198 \cdot 10^{-2}}{2} = 3,43858 \cdot 10^{-2} = 0,0343858$$

$\approx 0,03$

Відповідь: істинне значення об'єму титранту з ймовірністю 95% буде знаходитися в інтервалі $5,15 \pm 0,03$.

Тема 5. Порівняння двох методик аналізу за відтворюваністю

Мета: здатність порівнювати дві методики аналізу за відтворюваністю та інтерпретувати свої обчислення.

Студент повинен:

- ✓ знати алгоритм порівняння двох методик аналізу за відтворюваністю;
- ✓ вміти розраховувати критерій Фішера;
- ✓ вміти інтерпретувати результати своїх обчислень.

Основні поняття теми:

<i>Термін, параметр, характеристика</i>	<i>Визначення</i>
Прецизійність (precision) аналітичної методики	виражає ступінь близькості (або ступінь розкиду) результатів для серії вимірювань, виконаних за цією методикою на різних пробах того самого однорідного зразка.
Внутрішньолабораторна прецизійність (intermediate precision)	характеризує вплив внутрішньолабораторних варіацій: різні дні, різні аналітики, різне обладнання тощо.
Відтворюваність (reproducibility)	характеризує прецизійність у міжлабораторному експерименті. Зазвичай використовується для стандартизації методології.

Рекомендована література:

Основна

1. Пушкарьова Я. М., Зайцева Г. М. Основи хімічної метрології: навчально-методичний посібник. [Електронне видання]. Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. – Київ, 2024. – С. 49-56. URL: <http://ir.library.nmu.com/handle/123456789/11217> (дата звернення: 23.07.2024).

Додаткова

1. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Доповнення 2. Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів, 2018. – 5.3.N.1. Статистичний аналіз результатів хімічного експерименту (розділ 3).

Інформаційні ресурси

1. <https://nmuofficial.com/zagalni-vidomosti/kafedri/department-medical-general-chemistry/>
2. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6841> (денна форма)
3. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=8225> (вечірня форма)
4. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6291> (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»)

5. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6935> (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

Питання для теоретичного опрацювання:

1. Визначення термінів «прецизійність», «відтворюваність».
2. Порівняння двох методик аналізу за відтворюваністю (порівняння дисперсій).

Завдання для самостійного опрацювання теми:

Тестові завдання

Оберіть та обґрунтуйте правильну відповідь.

1. Порівняння двох методик аналізу за відтворюваністю передбачає:
 - A. порівняння обсягів вибірки
 - B. порівняння довірчих інтервалів
 - C. порівняння стандартних відхилень
 - D. порівняння дисперсій
2. При порівнянні відтворюваності двох методик аналізу обчислюють:
 - A. критерій Стьюдента
 - B. критерій Фішера
 - C. критерій Q
 - D. критерій Гауса
3. Визначення антипірину у крові (мкг/г плазми) провели хроматографічним (I) та кінетичним (II) методами.

I – 0,022; 0,042; 0,037; 0,028; 0,050	$s^2 = 0,000123$
II – 0,030; 0,075; 0,050; 0,066; 0,045	$s^2 = 0,000314$

Розрахувати критерій Фішера.

 - A. 2,55
 - B. 0,39
 - C. 1,78
 - D. 0,029
4. Визначення антипірину у крові (мкг/г плазми) провели хроматографічним (I) та кінетичним (II) методами.

I – 0,022; 0,042; 0,037; 0,028	$s^2 = 8,02 \cdot 10^{-5}$
II – 0,030; 0,075; 0,050; 0,066; 0,045	$s^2 = 3,14 \cdot 10^{-4}$

Яке значення контрольного критерію Фішера для цього випадку при довірчій ймовірності 95%?

 - A. 6,26
 - B. 6,59
 - C. 9,12
 - D. 5,19
5. Оберіть вірне твердження. Критерій Фішера не може бути:
 - A. більше за одиницю
 - B. менше за одиницю
 - C. додатним значенням

D. рівним одиниці

Вписати у клітинки ті літери, якими позначені вірні відповіді тестових питань:

1- 2- 3- 4- 5-

Письмові завдання

Завдання 1. Проаналізувати алгоритм порівняння двох методик аналізу за відтворюваністю, записати його основні принципи та формули.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна колективна робота:

Завдання 1. Визначення антипірину у крові (мкг/г плазми) провели хроматографічним (I) та кінетичним (II) методами.

I – 0,022; 0,042; 0,037; 0,028; 0,050

II – 0,030; 0,075; 0,050; 0,066; 0,045

Розрахувати критерій Фішера.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна самостійна робота (під курацією викладача):

Завдання 1. Використати дані попереднього прикладу та відповідні обчислення до нього. Дати відповіді на наступні питання:

- 1) чи можна об'єднати результати двох методів в одну генеральну сукупність?
- 2) чи є дисперсії однорідними?
- 3) чи є статистично значуще розходження між значеннями двох дисперсій?

Відповідь та її обґрунтування

Приклад задачі з еталоном відповіді:

Для визначення Кадмію використали вольтамперометричну методику та атомно-абсорбційну методику. Чи можна об'єднати результати двох методів аналізу в одну вибірку ($P = 0,95$)? Відповідь підтвердити відповідними розрахунками.

Результати аналізу (нг/см^3):

вольтамперометрична методику 20,5; 22,4; 23,4; 20,8

атомно-абсорбційна методику 23,5; 20,1; 19,9; 19,2; 19,0; 22,8

Еталон відповіді

Для відповіді на поставлене питання маємо використати критерій Фішера.

Статистичні параметри для вольтамперометричної методики:

$$\bar{x} = \frac{20,5 + 22,4 + 23,4 + 20,8}{4} = 21,775 \approx 21,8$$

$$s^2 = \frac{(20,5^2 + 22,4^2 + 23,4^2 + 20,8^2) - 4 \cdot 21,775^2}{4 - 1} = \frac{(420,25 + 501,76 + 547,56 + 432,68) - 1896,6025}{3} = 1,8825 \approx 1,9$$

Статистичні параметри для атомно-абсорбційної методики:

$$\bar{x} = \frac{23,5 + 20,1 + 19,9 + 19,2 + 19,0 + 22,8}{6} = 20,75 \approx 20,8$$

$$s^2 = \frac{(23,5^2 + 20,1^2 + 19,9^2 + 19,2^2 + 19,0^2 + 22,8^2) - 6 \cdot 20,75^2}{6 - 1} = 3,675 \approx 3,7$$

Розраховуємо критерій Фішера та порівнюємо його з критичним значенням $F(0,95; 5; 3)$:

$$F_{\text{розрах.}} = \frac{3,675}{1,8825} = 1,9521 \approx 1,95; F_{\text{табл.}}(P = 0,95; 5; 3) = 9,01.$$

Оскільки $F_{\text{розрах.}} < F_{\text{табл.}}$, то різниця між значеннями дисперсій s_1^2 та s_2^2 випадкова, статистично не значуща, та дисперсії однорідні; досліджувані вибіркові сукупності належать до однієї генеральної сукупності.

Відповідь: досліджувані вибіркові сукупності належать до однієї генеральної сукупності.

Тема 6. Порівняння середніх результатів двох вибірок

Мета: здатність порівнювати середні результати експериментальних даних, отриманих за двома різними методиками або для двох різних об'єктів, та інтерпретувати свої обчислення.

Студент повинен:

- ✓ знати алгоритм порівняння середніх результатів двох вибірок при статистично незначущому розходженні дисперсій;
- ✓ знати алгоритм порівняння середніх результатів двох вибірок при статистично значущому розходженні дисперсій;
- ✓ вміти інтерпретувати результати своїх обчислень.

Основні поняття теми:

<i>Термін, параметр, характеристика</i>	<i>Визначення</i>
Середнє значення вибірки	число, що дорівнює відношенню суми всіх чисел вибірки до їхньої кількості.

Рекомендована література:

Основна

1. Пушкарьова Я. М., Зайцева Г. М. Основи хімічної метрології: навчально-методичний посібник. [Електронне видання]. Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. – Київ, 2024. – С. 57-64. URL: <http://ir.library.nmu.com/handle/123456789/11217> (дата звернення: 23.07.2024).

Додаткова

1. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Доповнення 2. Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2018. – 5.3.N.1. Статистичний аналіз результатів хімічного експерименту (розділ 5).

Інформаційні ресурси

1. <https://nmuofficial.com/zagalni-vidomosti/kafedri/department-medical-general-chemistry/>
2. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6841> (денна форма)
3. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=8225> (вечірня форма)
4. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6291> (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»)
5. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6935> (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

Питання для теоретичного опрацювання:

1. Порівняння середніх результатів двох вибірок для випадків:
 - 1.1. Розходження дисперсій статистично незначуще.

1.2. Розходження дисперсій статистично значуще.

Завдання для самостійного опрацювання теми:

Тестові завдання

Оберіть та обґрунтуйте правильну відповідь.

1. При порівнянні середніх результатів двох вибірок обчислюють:
 - A. критерій Q
 - B. критерій Пірсона
 - C. критерій Стюдента
 - D. критерій Гауса
2. При порівнянні середніх результатів двох вибірок на першому етапі треба встановити чи існує статистично значуще розходження між:
 - A. дисперсіями
 - B. стандартними відхиленнями
 - C. довірчими інтервалами
 - D. відносними стандартними відхиленнями середнього результату
3. При порівнянні середніх результатів двох вибірок у випадку статистично незначущого розходження дисперсій є необхідність у розрахунку:
 - A. об'єданого середнього значення
 - B. об'єданого довірчого інтервалу
 - C. об'єданого стандартного відхилення
 - D. об'єданої дисперсії
4. Порівнюють середні результати двох вибірок, при чому обсяги вибірок складають наступні значення: $n_1 = 5$, $n_2 = 6$. Встановлено, що розходження дисперсій є статистично незначущим. Яке значення числа ступенів свободи ви використаєте для пошуку у таблиці теоретичного (контрольного) значення критерію Стюдента?
 - A. 11
 - B. 9
 - C. 10
 - D. 8
5. Порівнюють середні результати двох вибірок, при чому обсяги вибірок складають наступні значення: $n_1 = 4$, $n_2 = 5$. Встановлено, що розходження дисперсій є статистично незначущим. Яке табличне (контрольне) значення критерію Стюдента для цього випадку при довірчій ймовірності 95%?
 - A. 2,3060
 - B. 2,2622
 - C. 2,3646
 - D. 2,9980

Вписати у клітинки ті літери, якими позначені вірні відповіді тестових питань:

1- 2- 3- 4- 5-

Письмові завдання

Завдання 1. Проаналізувати алгоритми порівняння середніх значень двох вибірок, записати їх основні принципи та формули.

<i>Розходження дисперсій статистично незначуще</i>	<i>Розходження дисперсій статистично значуще</i>

Аудиторна колективна робота:

Завдання 1. Визначення антипірину у крові (мкг/г плазми) провели хроматографічним (I) та кінетичним (II) методами.

I – 0,022; 0,042; 0,037; 0,028; 0,050

II – 0,030; 0,075; 0,050; 0,066; 0,045

Порівняти середні значення двох вибірок, враховуючи, що різниця між значеннями дисперсій випадкова, статистично незначуща (див. тему 5).

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна самостійна робота (під курацією викладача):

Завдання 1. Використати дані попереднього прикладу та відповідні обчислення до нього. Дати відповіді на наступні питання:

1) чи є статистично значуще розходження між значеннями середніх результатів?

2) відомо, що хроматографічний метод є атестованим та не містить систематичної похибки. Опираючись на проведені обчислення, зробити висновок чи містить кінетичний метод систематичну похибку.

Відповідь та її обґрунтування

Приклад задачі з еталоном відповіді:

Для перевірки правильності вольтамперометричної методики визначення Кадмію використали атомно-абсорбційну методику, яка не містить систематичну похибку. При аналізі одного й того ж об'єкту отримані наступні результати (нг/см³):

вольтамперометрична методика 20,5; 22,4; 23,4; 20,8 $s^2=1,9$

атомно-абсорбційна методика 23,5; 20,1; 19,9; 19,2; 19,0; 22,8 $s^2=3,7$

Чи містить вольтамперометрична методика систематичну похибку ($P = 0,95$)? Враховуємо, що різниця між значеннями дисперсій випадкова, статистично незначуща.

Еталон відповіді

Для відповіді на поставлене питання маємо використати критерій Стьюдента.

Розраховуємо значення середньозваженої дисперсії двох серій даних

$$s_p^2 = \frac{3 \cdot 1,9 + 5 \cdot 3,7}{3 + 5} = \frac{5,7 + 18,5}{8} = 3,025 \approx 3,0$$

Розраховуємо значення дисперсії різниці ($\bar{x}_1 - \bar{x}_2$)

$$s_d^2 = \frac{3,025 \cdot 10}{4 \cdot 6} = 1,26 \approx 1,3$$

Розраховуємо критерій Стьюдента та порівнюємо його з табличним значенням $t(0,95; 8)$

$$s_d = \sqrt{1,26} = 1,12$$

$$t_{\text{пор.}} = \frac{|21,775 - 20,75|}{1,12} = 0,9151 \approx 0,92$$

$$t_{\text{табл.}}(0,95; 8) = 2,3060.$$

Оскільки $t_{\text{розн.}} < t_{\text{табл.}}$, розбіжність між середніми значеннями двох методів статистично не значуща; так як за умовою задачі результати атомно-абсорбційного аналізу не містять систематичної помилки, то і результати вольтамперометричного аналізу також її не містять.

Відповідь: систематична похибка у результатах вольтамперометричного аналізу відсутня.

Тема 7. Оцінка правильності визначень

Мета: здатність оцінювати правильність визначень, отриманих експериментальним шляхом, та інтерпретувати свої обчислення.

Студент повинен:

- ✓ знати алгоритм оцінки правильності визначень за допомогою довірчих інтервалів;
- ✓ знати алгоритм оцінки правильності визначень за допомогою критерію Стьюдента;
- ✓ вміти інтерпретувати результати своїх обчислень.

Основні поняття теми:

<i>Термін, параметр, характеристика</i>	<i>Визначення</i>
Правильність (trueness, accuracy)	характеризує ступінь відповідності між відомим справжнім значенням або довідковою величиною і значенням, одержаним за цією методикою.

Рекомендована література:

Основна

1. Пушкарьова Я. М., Зайцева Г. М. Основи хімічної метрології: навчально-методичний посібник. [Електронне видання]. Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. – Київ, 2024. – С. 65-72. URL: <http://ir.library.nmu.com/handle/123456789/11217> (дата звернення: 23.07.2024).

Додаткова

1. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Доповнення 2. Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів, 2018. – 5.3.N.1. Статистичний аналіз результатів хімічного експерименту (розділ 2.4).

Інформаційні ресурси

1. <https://nmuofficial.com/zagalni-vidomosti/kafedri/department-medical-general-chemistry/>
2. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6841> (денна форма)
3. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=8225> (вечірня форма)
4. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6291> (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»)
5. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6935> (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

Питання для теоретичного опрацювання:

1. Оцінка правильності визначень за допомогою довірчих інтервалів.
2. Оцінка правильності визначень за допомогою критерію Стьюдента.

Завдання для самостійного опрацювання теми:

Тестові завдання

Оберіть та обґрунтуйте правильну відповідь.

1. Показником правильності методу зазвичай є значення:
 - A. методичної похибки
 - B. випадкової похибки
 - C. систематичної похибки
 - D. грубої похибки
2. Оцінити правильність визначень можна за допомогою:
 - A. критерію Пірсона
 - B. критерію Стьюдента
 - C. критерію Фішера
 - D. критерію Гауса
3. Оцінити правильність визначень можна за допомогою:
 - A. довірчих інтервалів
 - B. дисперсій
 - C. середніх значень
 - D. стандартних відхилень
4. Оцінити наявність систематичної похибки неможливо без:
 - A. неіснуючого значення шуканої величини
 - B. вигаданого значення шуканої величини
 - C. випадкового значення шуканої величини
 - D. справжнього значення шуканої величини
5. Для оцінки правильності визначень за допомогою критерію Стьюдента необхідно розрахувати такі параметри:
 - A. дисперсію та стандартне відхилення
 - B. середнє значення та стандартне відхилення
 - C. середнє значення та довірчий інтервал
 - D. стандартне відхилення та довірчий інтервал

Вписати у клітинки ті літери, якими позначені вірні відповіді тестових питань:

1- 2- 3- 4- 5-

Письмові завдання

Завдання 1. Проаналізувати алгоритми оцінки правильності визначень за допомогою довірчих інтервалів та критерію Стьюдента, записати їх основні принципи та формули.

<i>Оцінка правильності визначень за допомогою довірчих інтервалів</i>	<i>Оцінка правильності визначень за допомогою критерію Стьюдента</i>

Аудиторна колективна робота:

Завдання 1. Встановити за допомогою критерію Стьюдента, чи є систематична похибка у представлених результатах визначень та зробити висновок щодо правильності одержаних результатів ($P = 0,95$): результати визначення вмісту бромід-йонів у стандартному зразку мінеральної води потенціометричним методом (г/л) 0,008; 0,01; 0,019; 0,007; 0,016; 0,007 (дійсне значення вмісту бромід-йонів, згідно з паспортом, становить 0,019 г/л).

Відповідь та її обґрунтування

Завдання 2. Встановити за допомогою довірчих інтервалів, чи є систематична похибка у представлених у завданні 1 визначень та зробити висновок щодо правильності одержаних результатів ($P = 0,95$).

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна самостійна робота (під курацією викладача):

Завдання 1. Оцінити значення відносної систематичної похибки для представлених результатах у завданні 1.

Відповідь та її обґрунтування

Приклад задачі з еталоном відповіді:

При визначенні масової частки Хрому у стандартному зразку сталі одержані такі дані (%): 2,51; 2,42; 2,57; 2,49. Дійсне значення масової частки Хрому у зразку сталі становить 2,57%. Встановити за допомогою довірчих інтервалів, чи допущена систематична похибка у визначенні масової частки

Хрому у зразку ($P = 0,95$) та зробити висновок щодо правильності результатів аналізу.

Еталон відповіді

Першим кроком є перевірка наявності промахів:

$$2,42; 2,49; 2,51; 2,57;$$

$$R = 2,57 - 2,42 = 0,15;$$

$$Q(0,95; 4) = 0,77;$$

$$Q_1 = \frac{|2,42-2,49|}{0,15} = 0,4666 \approx 0,47;$$

$$Q_2 = \frac{|2,51-2,57|}{0,15} = 0,40.$$

Розраховані значені критерію Q менші за табличне (критичне) значення, тому представлена вибірка не містить грубих похибок.

Для оцінки наявності систематичної похибки застосовуємо правило: якщо розходження між дійсним (μ) і середнім значенням більше або дорівнює напівширині довірчого інтервалу $|\bar{x} - \mu| \geq \left| \frac{t(P,v) \cdot s}{\sqrt{n}} \right|$, то можна говорити про наявність систематичної похибки. Іншими словами можна сказати так: якщо дійсне значення знаходиться у межах довірчого інтервалу, то використаний метод визначення Хрому не містить систематичної помилки. Розраховуємо необхідні статистичні параметри:

$$\bar{x} \pm t_{P,v} \frac{s}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \Delta_{\bar{x}},$$

– середнє значення $\bar{x} = \frac{2,42+2,49+2,51+2,57}{4} = 2,4975 \approx 2,50$ (округлюємо до двох десяткових знаків);

– стандартне відхилення

$$s = \sqrt{\frac{(2,42^2+2,49^2+2,51^2+2,57^2)-4 \cdot 2,4975^2}{4-1}} = \sqrt{\frac{(5,8564+6,2001+6,3001+6,6049)-24,9500}{3}} =$$

$$\sqrt{\frac{0,011475}{3}} = 0,06184 \approx 6,18 \cdot 10^{-2};$$

– коефіцієнт Стюдента при $P = 0,95$ та $v = 3$ становить 3,1824;

– напівширина довірчого інтервалу $\Delta_{\bar{x}} = \frac{3,1824 \cdot 0,06184}{\sqrt{4}} = \frac{0,1967996}{2} = 0,0983998 \approx 0,10$;

– інтервальні межі довірчого інтервалу $2,50 \pm 0,10$ ($2,40 \div 2,60$).

Висновок: дійсне значення вмісту Хрому 2,57 знаходиться у межах довірчого інтервалу $2,40 \div 2,60$, тому використаний метод не містить систематичної помилки; результати визначення масової частки Хрому у стандартному зразку сталі можна вважати правильними.

Тема 8. Оцінка збіжності результатів паралельних випробувань

Мета: здатність оцінювати збіжність визначень, отриманих експериментальним шляхом, та інтерпретувати свої обчислення.

Студент повинен:

- ✓ знати алгоритм оцінки збіжності результатів паралельних випробувань;
- ✓ вміти інтерпретувати результати своїх обчислень.

Основні поняття теми:

<i>Термін, параметр, характеристика</i>	<i>Визначення</i>
Збіжність (repeatability)	характеризує прецизійність методики в разі її виконання в тих самих умовах (зокрема, тим самим аналітиком або групою аналітиків) протягом невеликого проміжку часу.

Рекомендована література:

Основна

1. Пушкарьова Я. М., Зайцева Г. М. Основи хімічної метрології: навчально-методичний посібник. [Електронне видання]. Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. – Київ, 2024. – С. 73-79. URL: <http://ir.library.nmu.com/handle/123456789/11217> (дата звернення: 23.07.2024).

Додаткова

1. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Доповнення 2. Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів, 2018. – 5.3.N.1. Статистичний аналіз результатів хімічного експерименту (розділ 6.1).

Інформаційні ресурси

1. <https://nmuofficial.com/zagalni-vidomosti/kafedri/department-medical-general-chemistry/>
2. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6841> (денна форма)
3. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=8225> (вечірня форма)
4. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6291> (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»)
5. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6935> (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

Питання для теоретичного опрацювання:

1. Оцінка збіжності результатів.
2. Валідація аналітичних методик і випробувань: основні терміни та поняття.

Завдання для самостійного опрацювання теми:

Тестові завдання

Оберіть та обґрунтуйте правильну відповідь.

1. Для оцінки збіжності результатів використовують фактор, розрахований:
 - A. за Фішером
 - B. за Стьюдентом
 - C. за Пірсоном
 - D. за Гаусом
2. Для оцінки збіжності результатів використовують добуток:
 - A. стандартного відхилення на фактор, розрахований за Пірсоном
 - B. стандартного відхилення на фактор, розрахований за Стьюдентом
 - C. дисперсії на фактор, розрахований за Пірсоном
 - D. середнього значення на фактор, розрахований за Пірсоном
3. Питання валідації аналітичних методик не розглядаються для такого типу:
 - A. випробування на ідентифікацію
 - B. випробування на втому
 - C. кількісні випробування для визначення домішок
 - D. випробування на граничний вміст для контролю домішок
4. Що не належить до типових валідаційних характеристик?
 - A. межа виявлення
 - B. прецизійність
 - C. лінійність
 - D. гнучкість
5. Мета валідації аналітичної методики полягає в демонстрації того, що вона:
 - A. придатна до включення у робочий навчальний план
 - B. придатна до зберігання
 - C. придатна для свого передбачуваного застосування
 - D. придатна для опису в інтернеті

Вписати у клітинки ті літери, якими позначені вірні відповіді тестових питань:

1- 2- 3- 4- 5-

Письмові завдання

Завдання 1. Перерахувати типові валідаційні характеристики

Відповідь та її обґрунтування

Завдання 2. Проаналізувати алгоритм оцінки збіжності результатів, записати його основні принципи та формули

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна колективна робота:

Завдання 1. Оцінити збіжність представлених результатів визначень ($P = 0,95$): результати визначення вмісту кальцій оксиду у кальциті (%): 55,95; 56,00; 56,04; 56,23.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна самостійна робота (під курацією викладача):

Завдання 1. Порівняти валідаційні характеристики «збіжність» та «відтворюваність», відмітити спільне і відмінне.

Характеристика	Спільне	Відмінне
Збіжність		
Відтворюваність		

Приклад задачі з еталоном відповіді:

У таблиці 8.1 представлені результати титриметричного визначення концентрації оцтової кислоти. Оцінити збіжність отриманих результатів.

Таблиця 8.1

Експериментальні дані прикладу

Експериментальні дані			Кількість вимірів	Середнє арифметичне	Стандартне відхилення
$V_1, \text{см}^3$	$V_2, \text{см}^3$	$V_3, \text{см}^3$	n	\bar{x}	s
12,20	12,10	12,30	3	12,20	0,11

Еталон відповіді

1) Розраховуємо розмах вибірки:

$$|x_1 - x_n| < L(P, n) \cdot s$$

$$x_{max} - x_{min} = 12,30 - 12,10 = 0,20.$$

2) Випишемо з таблиці 1 значення критерію $L(95\%, 3) \rightarrow 3,31$.

3) Знаходимо добуток $L(95\%, 3) \cdot s = 0,11 \cdot 3,31 = 0,36$.

4) Порівнюємо отримані значення: $0,20 < 0,36$.

Висновок: результати аналізу можна вважати збіжними.

Тема 9. Розрахунок параметрів лінійної залежності. Статистична оцінка межі виявлення

Мета: здатність визначати параметри лінійної залежності та оцінювати межу виявлення.

Студент повинен:

- ✓ знати основи регресійного аналізу та кореляційного аналізу;
- ✓ вміти розраховувати параметри лінійної регресії;
- ✓ вміти визначати межу виявлення аналітичної методики.

Основні поняття теми:

<i>Термін, параметр, характеристика</i>	<i>Визначення</i>
Регресійний аналіз	розділ математичної статистики, присвячений методам аналізу залежності однієї величини від іншої.
Коефіцієнт кореляції	показник кореляції (лінійної залежності) між двома змінними, який набуває значень від -1 до $+1$ включно.
Лінійність	здатність методики (у межах діапазону застосування) давати величини прямо пропорційні концентрації (кількості) аналізованої речовини в зразку.
Межа виявлення (detection limit) аналітичної методики	мінімальна кількість аналізованої речовини в зразку, яка може бути виявлена.

Рекомендована література:

Основна

1. Пушкарьова Я. М., Зайцева Г. М. Основи хімічної метрології: навчально-методичний посібник. [Електронне видання]. Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. – Київ, 2024. – С. 80-87. URL: <http://ir.library.nmu.com/handle/123456789/11217> (дата звернення: 23.07.2024).

Додаткова

1. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Доповнення 2. Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів, 2018. – 5.3.N.1. Статистичний аналіз результатів хімічного експерименту (розділ 7).

Інформаційні ресурси

1. <https://nmuofficial.com/zagalni-vidomosti/kafedri/department-medical-general-chemistry/>
2. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6841> (денна форма)
3. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=8225> (вечірня форма)

4. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6291> (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»)
5. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6935> (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

Питання для теоретичного опрацювання:

1. Лінійні та нелінійні регресії.
2. Статистична оцінка межі виявлення.

Завдання для самостійного опрацювання теми:

Тестові завдання

Оберіть та обґрунтуйте правильну відповідь.

1. Показником сили лінійної залежності між двома змінними є:
 - A. коефіцієнт сили
 - B. коефіцієнт подібності
 - C. коефіцієнт кореляції
 - D. коефіцієнт зв'язку
2. При використанні багатьох хімічних і фізико-хімічних методів кількісного аналізу найчастіше зустрічається така залежність між деякою величиною (параметром) та шуканою концентрацією (кількістю) визначуваної речовини:
 - A. лінійна
 - B. поліноміальна
 - C. ступенева
 - D. експоненційна
3. Для визначення коефіцієнтів регресії застосовується:
 - A. метод найбільших квадратів
 - B. метод найменших квадратів
 - C. метод найменших трикутників
 - D. метод найменших прямокутників
4. Обчислення межі виявлення неможливе без:
 - A. стандартного відхилення для середнього значення аналітичного сигналу «повного» досліджу
 - B. стандартного відхилення для середнього значення аналітичного сигналу «випадкового» досліджу
 - C. стандартного відхилення для середнього значення аналітичного сигналу «найкращого» досліджу
 - D. стандартного відхилення для середнього значення аналітичного сигналу «холостого» досліджу
5. Обчислення межі виявлення неможливе без:
 - A. інструментального коефіцієнту прецизійності
 - B. інструментального коефіцієнту специфічності
 - C. інструментального коефіцієнту чутливості
 - D. інструментального коефіцієнту кореляції

Вписати у клітинки ті літери, якими позначені вірні відповіді тестових питань:

1- 2- 3- 4- 5-

Письмові завдання

Завдання 1. Спектрофотометричне визначення концентрації Купруму у досліджуваному зразку було проведено із застосуванням градуовальної залежності, що описується рівнянням $y = -0,0002875 + 0,1578 \cdot x$. Значення оптичної густини становить 0,517. Розрахувати концентрацію Купруму у досліджуваному розчині.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна колективна робота:

Завдання 1. Розрахувати параметри a і b лінійної залежності $y = a + bx$ при визначенні фенолу спектрофотометричним методом, якщо отримані такі дані для побудови градуовального графіку:

$c, \text{мкг/см}^3$	0	1,0	2,0	4,0	8,0
A	0,050	0,148	0,241	0,452	0,820

Середнє значення оптичної густини при $c=0$ отримано з наступних значень: 0,055; 0,047; 0,053; 0,045; 0,048; 0,050; 0,052.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна самостійна робота (під курацією викладача):

Завдання 1. Розрахувати межу виявлення (при $P = 0,999$) визначення фенолу спектрофотометричним методом (див. попередній приклад).

Відповідь та її обґрунтування

Приклад задачі з еталоном відповіді:

Для спектрофотометричного визначення вмісту Купруму експериментально отримана така градувальна залежність (y – оптична густина):

x_{Cu} мкг/см ³	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0
y	0,081	0,154	0,233	0,320	0,474	0,788

Розрахувати параметри a і b лінійної залежності $y = a + bx$.

Еталон відповіді

Розраховуємо параметр a :

$$a = \frac{[2,05 \cdot (0,25 + 1 + 2,25 + 4 + 9 + 25)] - 13 \cdot (0,0405 + 0,154 + 0,3495 + 0,64 + 1,422 + 3,94)}{6 \cdot 41,5 - 169} = \frac{85,075 - 85,098}{80} = -0,0002875$$

Розраховуємо параметр b :

$$b = \frac{6 \cdot 6,546 - 13 \cdot 2,05}{80} = \frac{39,276 - 26,65}{80} = 0,1578$$

Відповідь: $y = -0,0002875 + 0,1578 \cdot x$

Тема 10. Теорія ймовірностей у фармації

Мета: здатність коректно застосовувати основні теореми теорії ймовірностей, оцінювати ймовірність випадкової події та розраховувати ймовірність послідовних незалежних подій відповідно до формули Бернуллі.

Студент повинен:

- ✓ знати основні теореми теорії ймовірностей;
- ✓ вміти оцінювати ймовірність випадкової події;
- ✓ вміти розраховувати ймовірність послідовних незалежних подій відповідно до формули Бернуллі.

Основні поняття теми:

<i>Термін, параметр, характеристика</i>	<i>Визначення</i>
Теорія ймовірностей	наука про випадкові події; розділ математики, в якому вивчаються математичні моделі випадкових (стохастичних) явищ.
Стохастичний експеримент	певне випробування, спостереження чи дослід, результат якого не можна передбачити однозначно.
Подія	все те, що може статися чи не статись при визначених умовах.
Ймовірність події A	відношення кількості результатів випробування, сприятливих для A , до кількості всіх рівноможливих і попарно несумісних наслідків випробування.

Рекомендована література:

Основна

1. Пушкарьова Я. М., Зайцева Г. М. Основи хімічної метрології: навчально-методичний посібник. [Електронне видання]. Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. – Київ, 2024. – С. 88-97. URL: <http://ir.library.nmu.com/handle/123456789/11217> (дата звернення: 23.07.2024).

Додаткова

1. Руденко В. М. Математична статистика. Навч. посіб. – К.: Центр учбової літератури, 2012. – С. 74-93.

Інформаційні ресурси

1. <https://nmuofficial.com/zagalni-vidomosti/kafedri/department-medical-general-chemistry/>
2. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6841> (денна форма)
3. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=8225> (вечірня форма)
4. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6291> (заочна форма, 4.5 р.н. «Фармація»)

5. <https://likar.nmu.kiev.ua/md/course/view.php?id=6935> (заочна форма, 4.5 р.н. друга вища освіта)

Питання для теоретичного опрацювання:

1. Основні теореми теорії ймовірностей.
2. Послідовні незалежні випробування. Формула Бернуллі.

Завдання для самостійного опрацювання теми:

Тестові завдання

Оберіть та обґрунтуйте правильну відповідь.

1. Теорія ймовірностей – наука про:
 - A. усі події
 - B. систематичні події
 - C. випадкові події
 - D. приємні події
2. Ймовірність характеризує:
 - A. силу залежності між двома величинами
 - B. шанс появи певної події
 - C. придатність аналітичної методики
 - D. наявність випадкової похибки
3. В урну поклали три синіх, п'ять чорних і вісім червоних куль. Знайти ймовірність вийняти білу кулю.
 - A. 0,8
 - B. 0,2
 - C. 0,5
 - D. 0,0
4. В урну поклали три синіх, п'ять чорних і вісім червоних куль. Знайти ймовірність вийняти червону кулю.
 - A. 0,5
 - B. 0,1
 - C. 0,9
 - D. 0,4
5. Формула Бернуллі дозволяє обчислити ймовірність успіхів у серії:
 - A. залежних випробувань
 - B. незалежних випробувань
 - C. найкращих випробувань
 - D. надійних випробувань

Вписати у клітинки ті літери, якими позначені вірні відповіді тестових питань:

1- 2- 3- 4- 5-

Письмові завдання

Завдання 1. У закритому штативі знаходиться 30 пробірок: 10 з червоним розчином, 5 – з блакитним розчином та 15 – з безбарвним розчином. Знайти ймовірність появи кольорової пробірки.

Відповідь та її обґрунтування

Завдання 2. Маємо три ящики, в яких знаходяться по 10 склянок з розчинами. В першому ящику 8 стандартних розчинів, у другому – 7 стандартних розчинів, у третьому – 9 стандартних розчинів. З кожного ящика навмання виймають по одній склянці. Знайти ймовірність того, що у всіх трьох вийнятих склянках розчини будуть стандартними.

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна колективна робота:

Завдання 1. Студент прийшов на екзамен з аналітичної хімії, вивчивши лише 40 питань з 50. В екзаменаційному білеті три питання. Розрахуйте ймовірність того, що студент відповість на перше питання білету, на друге питання та на третє питання.

Відповідь та її обґрунтування

Завдання 2. В аптеці є 100 упаковок одного лікарського засобу. Термін придатності 20 упаковок складає 90% від терміну реалізації, 50 упаковок – 70%, 24 упаковки – 50%. Термін придатності 6 упаковок закінчився. Яка ймовірність того, що взята навмання упаковка препарату може бути допущена до реалізації?

Відповідь та її обґрунтування

Завдання 3. В аптеці є 40 різних аналептиків, 40 анальгетиків і 20 анестетиків. Яка ймовірність того, що фармацевт відповість покупцю про властивості та дозування конкретного препарату, якщо йому добре відомі лише 30 аналептиків, 10 анальгетиків і 8 анестетиків?

Відповідь та її обґрунтування

Аудиторна самостійна робота (під курацією викладача):

Завдання 1. Монету підкинуто 6 разів. Знайти ймовірність того, що герб випаде 4 рази.

Відповідь та її обґрунтування

Приклад задачі з еталоном відповіді:

Кухар приготував 160 кексів із 10 кг тіста та 300 ізюминок. Яка ймовірність того, що в одному навмання обраному кексі не буде жодної ізюминки?

Еталон відповіді

Використовуємо формулу Бернуллі: $n = 300$ (загальна кількість ізюминок), $k = 0$ (оскільки шукаємо ймовірність того що в одному навмання обраному кексі не буде жодної ізюминки), $p = 1/160$ (оскільки обираємо 1 кекс із 160):

$$P = \frac{300!}{0!(300-0)!} \cdot \frac{1}{160} \cdot \left(1 - \frac{1}{160}\right)^{300-0} = 0.15 = 15\%$$

Відповідь: 15%.

ДОДАТКИ

Таблиця Д1

Числові значення контрольного критерію Q при довірчій ймовірності P та
обсязі вибірки n

n	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58
9	0,38	0,46	0,55

Таблиця Д2

Числові значення критерію Стюдента при довірчій ймовірності P та ступенях свободи ν

ν	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,98$	$P = 0,99$
1	6,3138	12,7062	31,8205	63,6567
2	2,9200	4,3027	6,9646	9,9248
3	2,3534	3,1824	4,5407	5,8409
4	2,1318	2,7764	3,7469	4,6041
5	2,0150	2,5706	3,3649	4,0321
6	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074
7	1,8946	2,3646	2,9980	3,4995
8	1,8595	2,3060	2,8965	3,3554
9	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498
10	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693
11	1,7956	2,2010	2,7181	3,1058
12	1,7823	2,1788	2,6810	3,0545
13	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123
14	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768
15	1,7530	2,1314	2,6025	2,9467
16	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208
17	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982
18	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784
19	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609
20	1,7247	2,0860	2,5280	2,8453
25	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874
30	1,6973	2,0423	2,4573	2,7564
40	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045
50	1,6759	2,0086	2,4033	2,6778
100	1,6602	1,9840	2,3642	2,6259

Таблиця ДЗ

Значення F -критерію Фішера при довірчій ймовірності $P = 0,95$
 (v_1 – число ступенів свободи для вибірки з більшою дисперсією, v_2 – число ступенів свободи для вибірки з меншою дисперсією)

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	8	12	24	∞
1	161,5	199,5	215,7	224,6	230,2	233,9	238,9	243,9	249,0	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,41	19,45	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,74	8,64	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,77	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,53	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00	3,84	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,57	3,41	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,12	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,90	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,74	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,79	2,61	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,50	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,60	2,42	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,53	2,35	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,48	2,29	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,24	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,38	2,19	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,15	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,31	2,11	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,08	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,42	2,25	2,05	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,23	2,03	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,38	2,20	2,00	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	1,98	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,34	2,16	1,96	1,71
26	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,15	1,95	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,30	2,13	1,93	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,29	2,12	1,91	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43	2,28	2,10	1,90	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,09	1,89	1,62

35	4,12	3,26	2,87	2,64	2,48	2,37	2,22	2,04	1,83	1,57
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,00	1,79	1,51
45	4,06	3,21	2,81	2,58	2,42	2,31	2,15	1,97	1,76	1,48
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,13	1,95	1,74	1,44
60	4,00	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25	2,10	1,92	1,70	1,39
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,07	1,89	1,67	1,35

Таблиця десяткових логарифмів

0,m n	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1	0,000	041	079	114	146	176	204	230	255	279
2	301	322	342	362	380	398	415	431	447	462
3	477	491	505	519	532	544	556	568	580	591
4	602	613	623	634	644	653	663	672	681	690
5	699	708	716	724	732	740	748	756	763	771
6	778	785	792	799	806	813	820	826	833	839
7	845	851	857	863	869	875	881	887	892	898
8	903	909	914	919	924	929	935	940	945	949
9	954	959	964	969	973	978	982	987	991	996