

К. Дёрффель

# Статистика в аналитической ХИМИИ

---

Отсканировал Вячеслав Ёршик  
SlawaVGMU@mail.ru

Перевод с немецкого  
Л. Н. Петровой

под редакцией  
и с предисловием  
канд. техн. наук Ю. П. Адлера

Москва «Мир» 1994

# Statistik in der analytischen Chemie

---

Von Prof. Dr. sc. nat. KLAUS DOERFFEL

5., erweiterte und überarbeitete Auflage



DEUTSCHER VERLAG  
FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE GMBH LEIPZIG

ББК 24.4  
Д36  
УДК 543+519 22/25

**Дёрффель К.**

Д36      Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. — М.: Мир, 1994. — 268 с., ил.

ISBN 5-03-002799-8

Перевод пятого издания книги немецкого автора. Более раннее издание этой книги было выпущено в русском переводе (Дерфель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1969), быстро раскуплено и сейчас является раритетом. Предлагаемое издание значительно переработано. Обсуждаются традиционные методы математической статистики и их применение в аналитической химии, а также некоторые разделы теории эксперимента. Приведены примеры применения полного факторного эксперимента.

Для химиков-аналитиков, химиков-экспериментаторов, студентов, аспирантов и преподавателей химических и химико-технологических вузов, а также всех специалистов (в том числе инженеров), применяющих в работе статистические методы.

**ББК 24.4**

Издание выпущено в счет дотации, выделенной  
Комитетом РФ по печати

*Редакция литературы по химии*

ISBN 5-03-002799-8(русск.)  
ISBN 3-342-00557-2(нем.)

© Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie  
GmbH, Leipzig, 1990

© перевод на русский язык, Петрова Л. Н.,  
1994

# Предисловие редактора перевода

---

## Знак качества

Был язык мой правдив, как  
спектральный анализ.

*А. Тарковский*

Может ли вообще спектральный анализ быть правдивым? Физические процессы, сопровождающие возбуждение спектра и его регистрацию происходят в мире, где нет этого понятия. Оно возникает лишь при попытке использовать результаты для каких-то решений и действий. Вот тут-то и появляется статистика. Появляется, чтобы стать гарантом правдивости, знаком качества результата анализа. Ясно, что верно это не только для спектрального анализа, но и вообще для всех возможных методов анализа, любых измерений. Книга, которую вы открыли, как раз и рассказывает о многих важных практических аспектах приложения статистических методов в аналитической химии. А цель этих вводных заметок — попытаться вписать материал книги в общий, более широкий контекст, найти ее место в рамках всей проблемы “статистика — аналитика”. Давайте посмотрим, как складываются отношения между анализом и статистикой на различных этапах анализа.

## 1. Роль статистических методов на разных этапах анализа

Обратимся к созданию новой методики анализа. Прежде всего надо придумать новый метод анализа, как это было, скажем, при создании хроматографического или полярографического метода. Хотя статистика вездесуща и могла играть определенную роль в таких знаменательных событиях, мы все же не станем вдаваться в обсуждение подобных возможностей. Пока идея не сформировалась, трудно говорить о каких бы то ни было регулярных методах исследования.

Но вот новая мысль сформулирована и начался процесс ее всестороннего опробывания. Это как раз тот самый случай, когда статистика может проявить себя во всем блеске. Выбор подходящего растворителя, катализатора, буфера, вообще реакционной среды и используемых веществ, ведет к перебору, как правило, огромного числа мыслимых вариантов. Такие комбинаторные задачи весьма трудоемки и дороги. Поэтому даже самые незначительные возможности сокращения перебора вариантов желательны, ибо ведут к экономии времени и средств.

Неудивительно, что проблема перебора вариантов встречается не только при разработке новой методики анализа, но и во многих иных случаях, например при выборе лекарств [1]. Проблема перебора вариантов обычно усложняется стремлением к возможно более полному учету априорной информации. А это ведет к задачам распознавания образов и многомерной классификации [2–4]. А

когда речь идет о реальных объектах, то все упомянутые подходы опираются на статистические процедуры.

В рамках теории планирования эксперимента существует целое направление, связанное с построением таких комбинаторных схем, как латинские и греко-латинские квадраты, полноблочные и неполноблочные схемы и другие подобные структуры, а также с обработкой результатов экспериментов, получаемых в ходе реализации таких планов [5–7].

Существует и еще одна возможность, связанная с так называемыми отсеивающими экспериментами. Обычно отсеивающий эксперимент реализуется в несколько более определенной ситуации, чем комбинаторный перебор. При отсеивании из каких-то априорных соображений уже известен некоторый класс объектов, среди которых и надо выбрать наилучший (или наилучшие) в некотором заданном смысле, причем так, чтобы минимизировались затраты времени и средств на проведение самого отсеивания. Стоит еще иметь в виду, что объектами отсеивания могут быть как некоторые вещества или изделия, так и переменные (факторы), с помощью которых описываются некоторые объекты.

Когда речь идет об отсеивании переменных, то прежде всего приходит в голову предложенный Ф. Саттерзвайтом метод “случайного баланса” (см., например, [8]). В связи с широким распространением ЭВМ появилось множество планов и процедур отсеивания, подробно описанных, например, в работе [9]. Они находят применение не только в обычных физических экспериментах, но и в машинных имитационных исследованиях, что значительно расширяет возможности, в том числе и для аналитики.

Задача отсеивания объектов получила наиболее широкое распространение в фармакологии, где она известна под названием “скрининг-процедуры” [10]. Вызывает удивление практическое отсутствие работ по выбору нового метода анализа, в которых бы систематически использовались разнообразные отсеивающие подходы.

Создание новых методов анализа — всегда актуальная задача. Однако на практике аналитик чаще сталкивается в некотором смысле с “обратной” ситуацией, когда известно довольно много различных методов анализа данного вещества на требуемый компонент и надо выбрать среди этих методов наиболее подходящий. Тогда возникает типичная задача статистической теории принятия решений в многокритериальной ситуации [11]. Из-за значительной неопределенности исходной ситуации и противоречивости критериев (надо, чтобы одновременно было очень точно, очень быстро и очень дешево) обычно решение приходится искать экспертными методами. А это снова статистическая задача [12]. Более того, она даже была гостирована [13]; теперь этот ГОСТ стал методическими рекомендациями. Формализованные процедуры принятия ответственных решений о выборе подходящего метода анализа существенно повышают эффективность работы аналитика.

Конечно, перебор и отсеивание могут возникать и в других ситуациях, к рассмотрению которых мы теперь и переходим. Создание нового метода — очень важно, но, до тех пока он не представлен в виде рабочей прописи, им трудно воспользоваться. Пропись предполагает, что полно и точно описана вся последовательность операций, необходимых для получения результата анализа. Причем этот результат должен обладать при строгом соблюдении прописи некоторыми оптимальными свойствами. Для достижения оптимальных результатов мало

А задача ее оптимизации естественно сводится к задаче планирования экстремального эксперимента. До настоящего времени это одна из наиболее важных и наиболее распространенных аналитических ситуаций, где на помощь аналитику приходит статистика [14].

В рамках планирования эксперимента есть по крайней мере два широко распространенных метода поиска экстремума, т. е. оптимизации. Этот метод Бокса — Уилсона или метод крутого восхождения [15] и метод последовательной симплексной оптимизации (ПСМ) [16]. Между ними наблюдается некоторая конкуренция, но каждый из них использовался сотни раз в различных задачах аналитической химии. Попытка дать систематический обзор этих приложений потребовала бы целого тома. Впрочем, мы еще скажем ниже о библиографических источниках.

С проблемой оптимизации тесно связана и проблема выбора критерия оптимизации или показателя качества. Не вдаваясь сейчас в подробности, заметим только, что наиболее часто рассматриваются такие критерии, как точность, правильность и воспроизводимость анализа. Самому термину “точность”, правда, не очень везет: некоторые предлагают вместо него пользоваться термином “прецизионность”, что, на наш взгляд, вполне допустимо, хотя и напоминает известную дискуссию между “остроконечниками” и “тупоконечниками”.

Хорошо иметь оптимальную пропись. Но и этого мало. Важно еще приладить ее к конкретной обстановке данной аналитической лаборатории, да и обеспечить сохраняемость во времени. Так, в прописи может, например, стоять требование “сушить пробу один час при температуре 90°С”. А вот в работе [17], где, между прочим, использовался метод случайного баланса, было показано, что в разных областях пода сушильной печи температура настолько разная, что требования прописи выполняются только в определенных зонах, да еще далеко не все форвакуумные насосы обеспечивают требуемое разряжение.

Всякая методика анализа нуждается в наладке, настройке, юстировке и периодической проверке. Здесь мы попадаем в область метрологии — близкой родственницы статистики. Роль метрологии в аналитической химии трудно переоценить [18, 19]. Она призвана ответить на ключевой вопрос: обеспечиваются ли на практике те характеристики результатов анализа, которые декларированы? Систематическая погрешность или потеря точности может сделать затраты на проведение анализа бессмысленными. Отсюда понятна та роль, которую играет статистическая процедура аттестации аналитических методик и их периодической поверки. Поскольку речь идет об обеспечении единства измерений, проблема приобретает государственный и даже международный характер. Для ее решения разработаны системы государственных и международных стандартов. Для удобства читателя сошлемся здесь на некоторые из них [20–26]. Конечно, есть и другие документы, касающиеся, например, измерительного оборудования.

В большинстве методов анализа используются стандартные образцы и градуировочные графики. Значит, и мы не можем обойти молчанием эти важные объекты, тесно связанные с применением статистических методов. Итак, стандартные образцы — это столь дорогое ответственное дело, что его приходится брать на себя государству или каким-то очень богатым структурам [27–29]. Упомянем в этой связи еще несколько важных работ [30–33].

Кроме стандартных образцов широко используются и лабораторные (или цеховые) эталоны. Именно по ним обычно градуируются (калибруются) аналити-

как правило, лежат методы линейной регрессии [34], чаще всего однофакторной, хотя бывают и многофакторные, и нелинейные градуировочные зависимости [35]. Трудность построения и использования градуировок связана с проблемой так называемой обратной регрессии. Дело в том, что зависимая и независимая переменные меняются местами при использовании готового графика. То, что при построении было независимой переменной, при измерении становится результатом, что порождает существенные проблемы. Они привели, например, к заметному уменьшению эйфории вокруг знаменитого метода радиоуглеродной датировки, поскольку корректные доверительные границы, построенные методом обратной регрессии, оказались во многих случаях удручающе широкими.

Среди метрологических проблем отметим еще клубок трудностей, связанных с межлабораторной воспроизводимостью [36]. Они проявляются особенно ярко, когда на основе результатов анализа принимаются решения, имеющие далеко идущие последствия, как это бывает, например, в геологии при решении о перспективности капиталовложений в разработку некоторого месторождения [37].

К пока еще мало реализованным метрологическим резервам можно отнести планы взвешивания [38], позволяющие снижать предел обнаружения в некоторых важных случаях [39].

Теперь все готово для проведения анализа. Осталось только взять пробу, да вот беда, оказывается, что это весьма сложная статистическая задача [40]. К пробам одновременно предъявляется так много противоречивых требований, что в пору власть в уныние. Судите сами. Чем проба меньше, тем она дешевле. Но чем она меньше, тем труднее вести анализ, тем меньше шансов, что она окажется репрезентативной, т. е. будет хорошо соответствовать по составу и структуре тому исходному образцу или изделию, или партии продукции, которые она призвана представлять. Ведь именно по результатам ее анализа мы собираемся судить о положении дел с исходным продуктом. А если исходный продукт неоднороден? Хорошо, если это газ, а что если это куски руды в перемешку с кусками пустой породы?

Таким образом, пробоотбор — еще один ключевой вопрос на долгом пути обеспечения эффективности анализа. Его успех определяется в значительной степени однородностью исходного продукта в пространстве и, что часто не выполняется, во времени. Для резко неоднородных продуктов приходится прибегать к стратификации, т. е. к разделению на более однородные части. Этот важный прием широко используется в статистических процедурах от классического дисперсионного анализа [41] до современных японских изобретений [42]. Представительность и оценка однородности в пространстве обеспечиваются способом расположения проб (планом пробоотбора) и механизмом рандомизации, т. е. при прочих равных случайным способом попадания доли вещества в пробу.

А для прослеживания за однородностью и воспроизводимостью аналитических проб во времени обычно используются контрольные карты [43]. Мы к ним еще вернемся, поскольку они работают и при слежении за результатами анализа.

Конечно, техника и тактика пробоотбора определяются агрегатным состоянием продукта, экономическими соображениями и естественными ограничениями. Наиболее характерные проявления ограничений возникают в криминалистике, где объем и характер пробы нельзя изменить.

Теперь нас уже ничто не остановит от проведения анализа. Значит, мы вступаем в область обеспечения текущих анализов. Прежде всего здесь область наи-

ботки отдельных результатов анализов [43–47 и др.]. На этом этапе статистика решает три задачи: переход от косвенных показателей, которые обычно измеряются, к интересующим нас характеристикам, например к концентрациям; свертка, обобщение данных, обеспечивающая их обозримость, и, наконец, представление данных в форме, удобной для принятия решений. В последние годы в связи с широким распространением компьютеров все отчетливее проявляется такой аспект обработки данных, как визуализация.

Кроме текущих задач, относящихся к отдельным результатам, есть еще задачи прослеживания за результатами во времени. В этой связи отметим принцип дуальности при использовании информации, получаемой в ходе анализов. Он не нашел пока еще широкого распространения. Идея заключается в том, чтобы одновременно с использованием результатов по назначению, воспользоваться ими и для текущей характеристики самого анализа. Тогда стало бы возможным корректирование всей процедуры в реальном времени с изменением, например, числа параллельных определений, объема пробы, периодичности анализа при изменении характеристик однородности.

Для этого естественно пользоваться разными типами контрольных карт, замечательного изобретения У. Шухарта, которое мы уже упоминали. Вообще у такого подхода богатые возможности. Бывший руководитель службы качества фирмы “Кодак Истмен” в США д-р Г. Вернимонт рассказывал, что сразу после второй мировой войны он ввел очень простой и эффективный метод оплаты труда лаборантов-аналитиков на промышленном предприятии, где шли непрерывные анализы однородной продукции. Каждый лаборант получал шесть раз в месяц под серийными номерами эталонные образцы. По прошествии месяца по их результатам вычислялась квадратичная ошибка и переменная часть зарплаты оказывалась тем меньше, чем больше получалась характеристика разброса, то есть чем хуже была в данном месяце воспроизводимость результатов анализов.

Конечно, воспроизводимость — одна из наиболее важных характеристик любой аналитической процедуры. Поэтому имеет смысл распространить на нашу область последние достижения в оценивании воспроизводимости, какие только появляются в недрах статистики. А там появился новый и весьма перспективный подход, связанный с вычислением так называемых индексов воспроизводимости. Недавно появившийся новый отечественный журнал “Курс на качество” посвятил этим индексам большую подборку работ [48] (еще см. [49]).

Перефразируя американского математика Хеминга хочется сказать: “цель анализа не числа, а знания”. Превращение чисел в знания осуществляется через механизм принятия решений, частью которого служит интерпретация. А решения в свою очередь определяются той ситуацией, в которой они принимаются.

Одну из типичных ситуаций порождает “чистая” наука, когда цель анализа состоит в строгой констатации некоторых фактов, например, что в молекуле воды на два атома водорода приходится один атом кислорода. Проблемы в таких исследованиях обычно называют методологическими. Задачи статистики здесь весьма сложны и трудно поддаются описанию вне конкретной ситуации (см., например, [50]).

Другой случай, очень широко распространенный, — это контроль качества продукции. Здесь анализ служит средством для получения (или не получения) сертификата качества, для проверки статистических гипотез о том, попадает ли



качества (многие из которых обычно результаты анализа) или нет. Конечно, в такой ситуации уже нет места произволу и регламентируются все ответственные операции и правила принятия решений. Эта регламентация идет либо в рамках договорного права, т. е. определяется договором между производителем и потребителем, либо в рамках закона (ГОСТа) государственного, а то и международного. Примером международного закона в этой области служит система стандартов ИСО 9000 или аналогичные документы МЭК, а также правила аккредитации лабораторий и их сотрудников. Понятно, что такая жесткая регламентация объясняется экономическими и юридическими последствиями ошибочных решений, а также конкуренцией на мировом рынке [51].

Наконец, остановимся еще на одной типичной ситуации — ситуации управления с обратной связью. Представьте себе производство, в котором осуществляется окраска ткани. У барабана, на который непрерывно наматывается готовая продукция, стоит контролер и время от времени кричит своему напарнику в другом конце цеха: “Подсыпь-ка краски в бак! А то что-то продукт пошел бледный”. Вот это и есть управление с обратной связью. Только хорошо бы, чтоб показатель качества измерялся прибором, например автоматическим анализатором с сенсором (чувствительным элементом), а управление осуществлялось автоматически через микропроцессор, встроенный в систему управления объектом [52].

Вроде бы мы таким образом охватили все этапы длинной дороги анализа и пора переходить непосредственно к нашей книге. Но дело обстоит, однако, гораздо сложнее. Достигнув определенного уровня внедрения в аналитическую химию, статистические методы столкнулись со многими препятствиями, преодоление которых оказалось во многих отношениях гораздо более трудным делом, чем казалось сначала. Без их рассмотрения нам не обойтись.

## 2. Проблемы, трудности, новые горизонты

Особенность многих статистических процедур состоит в том, что они работают эффективно только при выполнении определенных предпосылок. На практике же аналитик либо не настолько владеет статистикой, чтобы отдавать себе в этом отчет, либо он все понимает, но сознает и то, что у него нет ни времени, ни средств для скрупулезной проверки всех этих предпосылок. Поэтому он просто “верит им на слово”. Ясно, что время от времени это приводит к разочарованиям. Трудность носит принципиальный характер и к ее преодолению шли с двух сторон [53]. Статистики искали и иногда находили новые подходы, смягчающие или даже отменяющие все или некоторые предпосылки, а химики искали “статистику с химическим лицом”, что в конце концов привело к созданию хемометрии (или хемометрики). Рассмотрим оба пути. Чтобы быть беспристрастным, я кинул монетку и получилось, что начинаем со статистических исканий, а потом уже хемометрия. Рандомизация!

Центральное место среди предпосылок занимает требование нормальности распределения измеряемых случайных величин. Как быть с этим жестким условием? Есть несколько вариантов, о которых нам уже приходилось неоднократно писать [54]. Упомянем их здесь вкратце.

Итак, самое спокойное — верить предпосылкам и действовать так, как будто они всегда выполняются. Применение статистики при этом становится догма-

наглядно проявляется почему-то в медицинских приложениях статистики. Создается впечатление, что от такого “применения” все-таки больше вреда, чем пользы.

Экспериментальные проверки предпосылок, как правило, лежат в области прекраснотушных мечтаний (хотя бывают редкие приятные исключения) и рассмотрения не заслуживают.

Самым радикальным средством представляются полный или почти полный отказ от предпосылок и попытка получения результатов и их интерпретации в такой новой обстановке. Как ни странно, этот подход оказался вполне конструктивным и привел к созданию непараметрической статистики [55]. Между прочим, в книге [55] читатель найдет более десятка примеров обработки аналитических данных. Непараметрические методы оказались проще классических, и только трудности внедрения все еще сохраняют преимущества за классикой. Есть основания думать, что ситуация уже начала меняться. Сторонники непараметрического подхода платят за потерю информации о предпосылках некоторой потерей эффективности экспериментов. Поскольку каждый эксперимент дается потом и кровью, всякой даже незначительной потери жалко. Ну что ж, тогда надо искать компромисс. Один из возможных компромиссов — ослабленные предпосылки — ведет к робастным методам [56], т. е. к таким процедурам, которые способны “сопротивляться” некоторым нарушениям предпосылок.

Если вы располагаете компьютером, то можно переложить часть ваших проблем на машинное моделирование в духе бутстреп-процедуры [57]. Отрадно, что на эту процедуру обращено внимание в интересной работе [58], открывающей очень важный для нашей темы сборник.

Если же вы никуда не спешите и согласны терпеливо накапливать данные, то можно обратиться к байесовскому подходу [59], где предпосылки рассматриваются как априорная информация, подлежащая уточнению в ходе накопления данных.

Есть, наконец, и еще один радикальный путь — это поиск таких преобразований исходных данных, при которых выполнялись бы все предпосылки [34, гл. 5]. Технически это не так уж и сложно, но камнем преткновения служит интерпретация полученных преобразованных данных. Если она удастся, результат может претендовать на Нобелевскую премию, как это было, например, с Аррениусом в 1903 году.

В последовательности анализов часто нарушается “незаметная” предпосылка о статистической независимости результатов. Есть масса причин, мешающих ее выполнению. Для многих химических процессов характерны регулярные дрейфы. А коррелированность результатов во времени или в пространстве существенно усложняет обработку данных, что важно иметь в виду.

К сказанному можно еще добавить, что и при представлении или визуализации данных мы сталкиваемся с аналогичными трудностями: плохой интерпретируемостью и сложностью процедур, граничащей с их практической недоступностью для аналитика. Это относится почти ко всем методам многомерного статистического анализа, таким, как кластерный анализ, факторный анализ и т. п. И далеко не всегда статистик может посоветовать что-либо более существенное, чем бросить все дела и заняться самообразованием в области статистических методов.

Поэтому так соблазнительно выглядит идея собрать вместе все статистиче-

вообще и аналитику в частности, и изложить их без математического садизма химиками для химиков. Эта идея и привела в начале 70-х к созданию хеометрии [60–61].

Надо признать, что появление хеометрии было встречено с энтузиазмом, и работа сразу закипела. Об этом свидетельствуют многие факты. Так, в наиболее престижном американском журнале по аналитической химии с периодичностью раз в два года опубликовано уже 8 больших обзоров, причем последние семь из них назывались “Хеометрия”. Вот ссылки на два последних [62, 63]. В 1993 году выходит уже 7-й том специального журнала [64], редколлегия которого в США группируется вокруг авторов книги [60]. Вполне сложившиеся школы существуют теперь и в Японии, и в ряде стран Европы. Отметим, например, интересную школу, сложившуюся в университете Умео в Швеции вокруг С. Волда и Р. Карлсона [65, 66]. Приведем несколько ссылок на диссертации, выполненные в этом коллективе [67–69]. На первых порах становление хеометрии поддерживала такая мощная организация, как НАТО [70]. Можно было бы указать еще на французский коллектив, возглавляемый Фан-Тан-Лу, и на его тесные связи со шведскими коллегами. Да и в Германии тоже ведется интенсивная работа. Отметим лишь работы О. Гроссман [71] и Дёрффеля [72]. Представляемую в русском переводе книгу Дёрффеля можно рассматривать как логическое основание книги [72]. Развитие хеометрии в значительной степени способствовало приобщению химиков к статистическим методам и особенно к методам планирования эксперимента. И одно из ее главных достижений — это, несомненно, изменение стиля мышления химиков.

Парадигмы в наше время сменяются очень быстро. И вот уже появилась как бы из хеометрии и как бы независимо новое образование — компьютерная химия. Здесь все как прежде и все чуть-чуть не так. Нам же не уклониться от обсуждения этого нового монстра.

Ясно, что многие достижения последних лет непосредственно связаны с использованием вычислительной техники. Верно это и для аналитической химии. Достаточно вспомнить впечатляющие успехи в данном направлении известной фирмы “Хьюлетт-Паккард” [73]. Если обратиться к рекламе Американского химического общества [74], то хорошо видно, что распространяемое этим обществом программное обеспечение охватывает как все методы анализа, так и основные статистические процедуры.

В химии потребляются самые разнообразные программные продукты, от классических средств обработки данных и управления производством [75], до современных сложных систем [76]. Остановимся на них несколько подробнее.

Во многих случаях аналитик может ограничиться самыми простыми статистическими пакетами [77, 78], часто даже никак не связанными с химической спецификой.

В более сложных случаях приходится покупать или заказывать специальные разработки [79–81]. Есть осторожные сообщения о полностью автоматизированных аналитических системах [82].

Одна из ключевых проблем химии — поиск информации в больших массивах — приводит к широкому использованию баз данных как для традиционного библиографического или фактографического поиска, так и специально для аналитических целей, когда речь идет, например, о библиотеках спектров и т. п. [83, 84].

ний день главного детища теории искусственного интеллекта. Исторически первой такой системой была знаменитая система ДЕНДРАЛ [85]. А дальше они посыпались как из рога изобилия [86]. Все это сулит аналитике новые горизонты.

### 3. Проблемы внедрения

Все это огромное многообразие идей, методов, процедур, приемов, конечно, не войдет в повседневную жизнь аналитиков само по себе. Нужны специальные целенаправленные усилия. Давайте обсудим их в общих чертах.

Области приложения аналитической химии столь разнообразны, что нет надежды на унифицированные подходы к внедрению наших статистико-хеометрических идей. Возьмем, например, острейшую современную проблему мониторинга окружающей среды, где аналитика играет решающую роль при прослеживании за изменением концентраций десятков веществ в трех средах и сравнении получаемых данных с ПДК. Ясно, что тут не обойтись без глубокой компьютеризации и максимально возможной автоматизации всех операций. При этом важно еще следить и за соответствующими стандартами, например, [87]. На это и надо будет делать упор. Кстати, недавно возникла еще одна новая наука "инвайронметрия", т. е. наука о применении статистических методов при изучении окружающей среды и управлении ею. Уже четвертый год выходит и соответствующий журнал [88].

Совсем иная ситуация в научных исследованиях многокомпонентных систем, где ключевую роль играют экспериментальные планы [89, 90] и методы разделения смесей. Понятно, что приходится менять стратегию внедрения.

Можно, видимо, уже и не говорить, какие требования предъявляет нам клиническая аналитика, анализ лунного грунта, оценка содержания нитратов в пищевых продуктах и многие другие практические ситуации. Всякий раз меняются обстоятельства и критерии, что не облегчает нашу задачу.

Но есть и еще одна трудность, о которой надо упомянуть. Речь идет об анализе информационных потоков в аналитической химии, да и в химии вообще. А это, как известно, весьма трудоемко. Недаром реферативный журнал "Химия" выходит чаще, чем любые другие реферативные журналы. Облегчить дело призваны некоторые справочники, например, [91, 92], и широко ведущиеся в последние годы наукометрические исследования — еще одна область интенсивного приложения статистических методов, кстати, есть и соответствующий журнал [93], а также публикации [94–96].

Большую пользу может принести "Индекс научных цитат". Так, например, с его помощью мы можем узнать, что замечательная книга В. В. Налимова [36] к 1990 году цитировалась более 955 раз. Такое огромное число цитирований делает эту книгу классической [97].

Есть две вещи, которые друг другу противоречат, но друг без друга существовать не могут. Это рутинность и творчество. Рутинность фиксируется в стандартах, например, [98–99], а творчеству посвящаются руководства, например, [100].

Обратимся, наконец, к проблемам обучения. Что нужно для хорошего обучения (кроме желания учиться, конечно)? Нужны программы и учебники. В программах недостатка нет. Так, в существовавшем до недавнего времени Московском институте повышения квалификации руководящих работников и специалистов химической промышленности много лет велось обучение по 240- и 360-

тистические методы контроля в аналитической химии” [101]. Есть, конечно, и другие программы в вузах и институтах повышения квалификации, направленные на аналогичные цели.

А вот с учебниками и учебными пособиями мы испытываем известные сложности. Было бы неверно считать, что их нет. Но это такой продукт, которого всегда не хватает. Так вот, представляемая русскому читателю книга Дёрффеля, к рассмотрению которой уже давно пора перейти, может (и будет) служить прекрасным учебником для химиков-аналитиков. Наша уверенность в этом опирается на опыт использования первого издания этой книги, вышедшего в свет в 1969 году по редакцией В. В. Налимова. Теперь мы издаем перевод с 5-го немецкого издания, которое существенно переработано и значительно модернизировано. Что же касается первого издания, то оно и по сей день пользуется высокой репутацией у аналитиков и как учебник, и как справочное руководство непосредственно в лаборатории. Высокий авторитет достигнут благодаря простоте и точности изложения многих важных вопросов. Заметим, что мы несколько изменили русскую транскрипцию фамилии автора, приблизив ее к оригиналу.

Мы не станем пересказывать здесь содержание самой книги, оно говорит само за себя. Вместо этого приведем цитату из предисловия В. В. Налимова к первому изданию: “. . . Не слишком ли много сейчас проводят ненужных определений из-за перестраховки, из-за того, что вся организация аналитической службы базируется на каких-то устаревших, очень давно выработанных правилах, не приведенных в соответствие с современными статистическими представлениями? При разработке новых методов анализа уже давно следовало бы применять современные методы планирования эксперимента с представлением результатов поверхностями отклика. . . Вся система организации работ в аналитической химии должна быть перестроена под влиянием идей математической статистики и тех новых возможностей, которые открываются при применении электронной вычислительной техники”. Все ли мы сделали, чтобы эти слова уже перестали быть актуальными?

В заключение выражаю благодарность своему учителю В. В. Налимову за многолетнюю поддержку и своему коллеге Ю. В. Грановскому за помощь в редактировании перевода и написании этого предисловия. Когда-то мы с ним написали заметку в журнал “Химия и жизнь” [102], которая называлась “Опыт, опыт, повторись!”. Хочется, чтобы эти слова можно было отнести и ко второму изданию на русском языке интересной и полезной книги Дёрффеля.

Ю. Адлер

## Литература

1. Розенблит А. Б., Голендер В. Е. Логико-комбинаторные методы в конструировании лекарств. — Рига: Зинатне, 1983.
2. Джурс П., Айзенауэр Т. Распознавание образов в химии. Пер. с англ./Под ред. А. М. Евсеева, Г. Г. Вайнштейна. — М.: Мир, 1977.
3. Иоффе И. И., Решетов В. А., Добротворский А. М. Расчетные методы в прогнозировании активности гетерогенных катализаторов. — Л.: Химия, 1977.
4. Савицкий Е. М., Грибуля В. Б. Прогнозирование неорганических соединений с помощью ЭВМ. — М.: Наука, 1977.
5. Маркова Е. В., Лисенков А. Н. Планирование эксперимента в условиях неоднородностей. — М.: Наука, 1973.

6. Маркова Е. В., Лисенков А. Н. Комбинаторные планы в задачах многофакторного эксперимента. — М.: Наука, 1979.
7. Бродский В. З. Введение в факторное планирование эксперимента. — М.: Наука, 1976.
8. Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента. — М.: Metallurgia, 1969, с. 53–68.
9. Клейнен Дж. Статистические методы в имитационном моделировании. Пер. с англ./Под ред. Ю. П. Адлера, В. Н. Варыгина. — М.: Финансы и статистика, 1978. — Вып. 1, 2.
10. Federer W. T. Procedures and designs useful for screening materials in selection and allocation, with bibliography. — *Biometrics*. — 1963, v. 19, No 4, p. 553–587.
11. Науман Э. Принять решение — но как? Пер. с нем./Под ред. Ю. П. Адлера. — М.: Мир, 1987.
12. Статистические методы анализа экспертных оценок. (Ученые записки по статистике, т. 29.) — М.: Наука, 1977.
13. ГОСТ 23554.2–81. Экспертные методы оценки качества промышленной продукции. Обработка значений... — М.: Стандарты, 1982.
14. Грановский Ю. В., Каменев А. И., Беликов В. Г. Применение многофакторного планирования эксперимента при анализе вещества. — Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. — 1980, т. 25, No 1, с. 46–54.
15. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. — 2-е изд. — М.: Наука, 1976.
16. Горский В. Г., Адлер Ю. П. Планирование промышленных экспериментов (Модели статистики). — М.: Metallurgia, 1974, с. 176–257.
17. Bunde T. A. Application of random balance design. — *Technometrics*. — 1959, v. 1, No 2, p. 139–144.
18. Шаевич А. Б. Измерение и нормирование химического состава вещества. — М.: Стандарты, 1971.
19. Адамович Л. П. Химическая метрология и ее место в системе естественных наук. — Харьков: ХГУ, 1978.
20. ГОСТ 1.25–76.ГСС. Метрологическое обеспечение. Основные положения.
21. ГОСТ 8.001–80.ГСИ. Организация и порядок проведения государственных испытаний средств измерений.
22. ГОСТ 8.002–86.ГСИ. Государственный надзор и ведомственный контроль за средствами измерений. Основные положения.
23. ГОСТ 8.009–84.ГСИ. Нормируемые метрологические характеристики средств измерений.
24. ГОСТ 8.010–90.ГСИ. Методики выполнения измерений.
25. ГОСТ 8.326–89.ГСИ. Метрологическая аттестация средств измерений.
26. ISO 5725-86. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1. General principles and definitions; Part 2. A basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method; Part 3. Intermediate measures on the precision of a test method (Draft); Part 4. Basic methods for estimating the trueness of a test method; Part 6. Practical applications.
27. Catalog of standart reference materials, NBS Special Publication, No 260, July 1970, U.S.Dept. of commerce NBS.
28. British chemical standards and spectroscopic standards, prepared and issued by Bureau of analysed samples, Ltd. — 1971, No 437.
29. Стандартные образцы, выпускаемые в СССР. Справочник/Под ред. А. Б. Шаевича. — М.: Стандарты, 1973.
30. Коробков В. И., Лукьянов В. Б. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности. — М.: Атомиздат, 1973.

31. *Плинер Ю. Л., Степин В. В., Устинова В. И.* Стандартные образцы металлургических материалов. — М.: Металлургия, 1976.
32. *Шаевич А. Б.* Стандартные образцы для аналитических целей. — М.: Химия, 1987.
33. *Макулов Н. А.* Оптимальные системы стандартных образцов. — В кн.: Регрессионные эксперименты (Планирование и анализ)/Под ред. В. В. Налимова. — М.: МГУ, 1977, с. 159–171.
34. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ. — Изд. 2-е. Пер. с англ. — М.: Финансы и статистика, 1986. — Вып. 1, 2; 1, с. 69–72; 162–163.
35. *Martens H., Naes T.* Multivariate calibration. — New York: J. Wiley, 1991.
36. *Налимов В. В.* Применение математической статистики при анализе вещества. — М.: Физматгиз, 1960.
37. *Бернштейн Л. Е., Налимов В. В., Фалькова О. Б.* Планирование эксперимента и представление его результатов при оценке точности и правильности анализа геологических проб. — Зав. лаб., 1961, т. 22, No 10.
38. *Горский В. Г., Адлер Ю. П., Бродский В. З., Кузнецов В. С.* Линейные планы с целочисленными уровнями. — Зав. лаб., 1973. — т. 34, No 5, с. 539–583.
39. *Мартыненко О. Н., Каплин А. А., Пичугина В. М.* О возможности применения планов взвешивания для снижения пределов обнаружения при определении элементов методом полярографии с накоплением. — Деп. ВИНТИ, 16. XI. 1976, No 3970–76, РЖХим., 1977, 5Г95 Деп.
40. *Катеман Т., Пийперс Ф. В.* Контроль качества химического анализа. Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Карпова. — Челябинск: Металлургия, 1989.
41. *Браунли К. А.* Статистические исследования в производстве. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Колмогорова. — М.: ИЛ, 1949.
42. Статистические методы повышения качества. Пер. с англ./Под ред. Х. Кумэ. — М.: Финансы и статистика, 1990.
43. *Мердок Дж.* Контрольные карты. Пер. с англ. — М.: Финансы и статистика, 1986.
44. *Чарыков А. К.* Математическая обработка результатов химического анализа. — Л.: ЛГУ, 1977.
45. *Барский В. Д., Коган Л. А.* Практический математико-статистический анализ в коксохимии. — М.: Металлургия, 1975.
46. Математическое моделирование и планирование эксперимента (УНИХИМ). — Л.: Химия, 1971.
47. *Беликов В. Г., Пономарев В. Д., Коковкин-Шербак Н. И.* Применение математического планирования и обработка результатов эксперимента в фармации. — М.: Медицина, 1973.
48. Курс на качество, 1992, No 2.
49. *Adler Yu., Shper V.* Some remarks on capability indices. — In: Proceedings 9-th International Conference of the ISQA. — 1992, p. 921–926.
50. *Турусов В. С., Парфенов Ю. Д.* Методы выявления и регламентирования химических канцерогенов. — М.: Медицина, 1986.
51. *Кардашевский В. В., Грузберг Д. М.* Управление качеством продукции в химической промышленности. — М.: Химия, 1989. См. также Европейские стандарты, регламентирующие деятельность испытательных лабораторий, органов по сертификации и изготовителя при заявлении о соответствии продукции: EN 45001, EN 45002, EN 45003, EN 45011, EN 45012, EN 45013, EN 45014. — М.: Инсар Лтд., 1993.
52. Микропроцессоры в химической промышленности/Под ред. Р. И. Батырева. — М.: Химия, 1988.
53. *Адлер Ю. П.* Предпланирование эксперимента. — М.: Знание, 1978.

54. Адлер Ю. П. Планирование эксперимента. (Новые горизонты.) — М.: Знание, 1987, с. 79–83.
55. Холлендер М., Вулф Д. Непараметрические методы статистики. Пер. с англ./Под ред. Ю. П. Адлера, Ю. Н. Тюрина. — М.: Финансы и статистика, 1983.
56. Мостеллер Ф., Тьюки Дж. Анализ данных и регрессия. Пер. с англ./Под ред. Ю. П. Адлера. — М.: Финансы и статистика, 1982. — Вып. 1, с. 204–217.
57. Эфрон Б. Нетрадиционные методы многомерного статистического анализа. Пер. с англ./Под ред. Ю. П. Адлера. — М.: Финансы и статистика, 1988.
58. Грибов Л. А. Математика и аналитическая химия. — В сб.: Математические методы и ЭВМ в аналитической химии. Проблемы аналитической химии, т. IX — М.: Наука, 1989, с. 5–25.
59. Райфа Г. Анализ решений. Введение в проблему выбора в условиях неопределенности. Пер. с англ. — М.: Наука, 1977.
60. Шараф М. А., Иллман Д. Л., Ковальски Б. Р. Хемометрика. Пер. с англ./Под ред. И. А. Ибрагимова, А. К. Чарыкова. — Л.: Химия, 1989.
61. Morgan E. Chemometrics. Experimental design. — Chichester, U. K.: J. Wiley, 1991.
62. Brown S. D. Chemometrics. — Analytical Chemistry. — 1990, v. 62, No 12, p. 84R–101R.
63. Brown S. D., Bear R. S., Jr., Blank T. B. Chemometrics. — Analytical Chemistry. — 1992, v. 64, No 12, p. 22R–49R.
64. Journal of Chemometrics. — Editor-in-Chief: B. R. Kowalski (from 1987).
65. Wold S. Cross-validatory estimation of the number of components in factor and principal components models. — Technometrics. — 1978, v. 20, No 2, p. 397–405.
66. Carlson R. Design and optimization in organic synthesis. — Amsterdam: Elsevier, 1991.
67. Lundstedt T. The Willgerodt — Kindler reaction. A multivariate approach. — Dissertation. Umeå Universitet, 1986.
68. Prochazka M. Multivariate modelling in synthesis. Determination of reaction space through PC and PLS modelling. Applications to the Fisher indole synthesis. — Dissertation. Universitet of Umeå, 1990.
69. Nordahl Å. Methods for information optimization in organic synthesis. — Dissertation. Umeå Universitet, 1990.
70. Kowalski B. R. (ed.) Proceeding of the NATO Advanced Study Institution Chemometrics, Mathematics and Statistics in Chemistry, Cosenza, Italy, September 1983, Dordrecht, Holland: Riedel Publishing Co., 1984.
71. Großmann O. Beiträge zur Anwendung der statistischen Versuchsplanung bei der Ausarbeitung chemischer Analysenverfahren. — Dresden, September, 1989.
72. Doerffel K., Eckschlager K., Henrion G. Chemometrische Strategien in der Analytik. — Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1990.
73. Hewlett-Packard PEAK. — 1991, No 1.
74. ACS Software. Scientific Software for the PC and Macintosh, 1993.
75. Бэйнс А., Бредбери Ф., Саклинг С. Организация исследований в химической промышленности. Условия, цели и стратегия. Пер. с англ. — М.: Химия, 1974.
76. Саутин С. Н., Пунин А. Е. Мир компьютеров и химическая технология. — Л.: Химия, 1991.
77. Meier P. C., Zund R. E. Statistical methods in analytical chemistry. — New York: J. Wiley, 1993.
78. Контроль качества с помощью персональных компьютеров. Пер. с япон./Под ред. Ю. П. Адлера. — М.: Машиностроение, 1991.
79. Автоматизация научных исследований в химии (Материалы 5-й Всесоюзной школы). — Рига: Зинатне, 1975.
80. Применение ЭВМ в химических и биохимических исследованиях/Под ред.



- Ч. Е. Клопфенштейна, Ч. Л. Уилкинсона/Пер. с англ.; Под ред. А. Ф. Васильева, т. 1. — М.: Химия, 1976.
81. *Hartley T. F.* Computerized quality control. Program for analytical laboratory. — New York: Ellis Horwood, 1990.
82. *Закускин С. В.* Математическое обеспечение автоматизированных систем аналитического контроля/рентгеноспектральный анализ/. — Автореферат ктн. — М.: ГИРЕДМЕТ, 1986, 15 с.
83. *Гейвандов Э. А., Рьдник В. И.* Автоматизированные банки данных по свойствам веществ и материалов за рубежом. — М.: ВНИИКИ, 1977, 80 с.
84. Автоматизированная информационно-диагностическая система для минералов. — М.: Недра, 1986.
85. *Элти Дж., Кумбс М.* Экспертные системы: концепции и примеры. Пер. с англ. — М.: Финансы и статистика, 1987.
86. Искусственный интеллект: применение в химии/Под ред. Т. Пирса, Б. Хони/Пер. с англ.; Под ред. В. Л. Стефанюка. — М.: Мир, 1988.
87. ГОСТ 17.0.02-79. Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязнения атмосферы, поверхности вод и почвы. Основные положения.
88. *Environmetrics.* — Editors: A. H. El-Shaarawi, I. V. MacNeil (from 1990).
89. *Чемлева Т. А., Адлер Ю. П.* Планирование эксперимента при построении диаграмм состав-свойство. (Обзор.) — В кн.: Применение математических методов для исследования многокомпонентных систем. — М.: Metallurgia, 1974; с. 11-42.
90. *Адлер Ю. П., Грязев Н. Н., Рахлевская М. Н., Румянцева Г. А.* О применении метода симплексных решеток при изучении адсорбции из многокомпонентных систем. — Доклады АН СССР, 1971, No 5, с. 1123-1125.
91. *Романенко В. Н., Орлов А. Г., Никитина Г. В.* Книга для начинающего исследователя — химика. — Л.: Химия, 1987.
92. *Потапов В. М., Кочеткова Э. К.* Химическая информация. Где и как искать химику нужные сведения. — Изд. 2-е. — М.: Химия, 1988.
93. *Scientometrics.* — Editor-in-Chief: T. Braun (from 1978).
94. Наукометрические исследования в химии. — Сб. — М.: МГУ, 1974.
95. Логика развития и наукометрический анализ отдельных направлений в химии. — Сб. — М.: МГУ, 1976.
96. *Грановский Ю. В.* Наукометрический анализ информационных потоков в химии. — М.: Наука, 1980.
97. *Nalimov V. V.* Return from exile. — Current Contents, 1990, v. 22, No 23, p. 15-16.
98. ГОСТ 24555-81. СГИП. Порядок аттестации испытательного оборудования. Основные положения.
99. РД 50-502-84. Показатели точности, достоверности и воспроизводимости результатов испытаний. Методические указания.
100. *Орлов А. Г.* Методы расчета в количественном спектральном анализе. — Л.: Недра, 1977.
101. Статистические методы контроля качества в аналитической химии. Учебный план, программа и методические указания/Под ред. Ю. П. Адлера. — М.: МИПК, 1981, 105 с.
102. *Адлер Ю., Грановский Ю.* Опыт, опыт, повторись! — Химия и жизнь, 1978, No 10, с. 93-98.

*Моему высокопочтимому учителю и руководителю, доктору Г. Грюссу (1902 — 1950), профессору математики и технической механики Горной академии во Фрайберге, с благодарностью посвящаю*

## Предисловие

---

После выхода в свет первого издания этой книги прошло более 20 лет. За эти годы у книги появилось много друзей и внутри страны и за рубежом; она переведена на многие языки. Методы, описанные в том издании, стали теперь неотъемлемым инструментом химиков-аналитиков, когда речь идет о характеристике методов анализа или об оценке результатов. Разумеется, за эти два десятилетия развитие методологии шагнуло далеко вперед. Теоретические исследования расширили область применения многих моделей, появились также и новые модели. Развитие вычислительной техники упростило методы обработки результатов и автоматизировало их. Однако по-прежнему задача химиков-аналитиков состоит в том, чтобы правильно подобрать математическую модель к данной аналитической задаче, критически оценить полученный результат и выразить его в подходящей форме.

Отразить эти основные требования и тенденции развития и было целью и причиной переработки книги. Без изменений осталась основная концепция: обосновать правильное применение математико-статистических методов. Кроме того, большое значение уделяется сравнению вариантов и методов. Удалось подобрать дополнительные примеры, обоснованные с точки зрения материала и задачи интерпретации результатов вычислений, эти примеры возникли главным образом из обсуждений данной проблемы с коллегами. Актуальной проблеме временных рядов посвящен специальный раздел. Кроме того, обобщен опыт обработки логарифмически нормально распределенных измерений для работы с дробными факторными планами, а также для проведения и сравнения межлабораторных опытов. Раздел о статистической оптимизации написан под руководством доцента д-ра г-жи Арпадян (г. София).

Идея переработки книги появилась у меня после бесед с коллегами внутри страны и за рубежом, а также во время обсуждений с сотрудниками и студентами. Всем им я искренне благодарен. Я хочу поблагодарить также профессоров Аккермана и Данцера за их критические замечания. Я благодарю мою сотрудницу фрау Биела за неутомимый и добросовестный труд по перепечатке рукописи и подготовке иллюстраций. Немецкому издательству Добывающей Промышленности (Dt. Verlag für Grundstoffindustrie) я выражаю благодарность за сотрудничество и издание моей книги.

Надеюсь, что и это издание книги будет принято хорошо. С удовольствием приму к сведению все предложения по дальнейшему совершенствованию книги или возможности ее улучшения.

*Клаус Дёрффель*

# Использованные обозначения

---

$a, b$	— константы линий регрессий
$k$	— число классов в эмпирическом распределении частот
$m$	— число проб различного содержания
$\mu$	— среднее генеральной совокупности
$n$	— число измерений
$n_j$	— число параллельных определений
$P$	— вероятность
$r$	— коэффициент корреляции
$R$	— размах
$s$	— оценка стандартного отклонения (средней квадратичной ошибки)
$s^2$	— оценка дисперсии
$\sigma$	— стандартное отклонение генеральной совокупности
$x$	— измерение
$\bar{x}$	— оценка среднего
$\tilde{x}$	— срединное значение (медиана)
$\pm\Delta\bar{x}$	— доверительный интервал среднего

Другие редко встречающиеся обозначения объясняются по тексту.

# Стандартные задачи

---

В аналитике встречается целый ряд часто повторяющихся задач. Ниже приводится перечень подобных стандартных задач с указанием основных разделов книги, где они рассматриваются.

## Характеристика методов анализа

Наряду с исчерпывающей инструкцией по проведению анализа и выбором метода аналитические процедуры можно охарактеризовать следующими величинами:

- случайная ошибка [величина (4; 5.1); зависимость от содержания (5.2); влияние рабочих условий (2.1; 5.2; 8.1)];
- систематическая ошибка [отсутствие (9.2.4), текущий контроль (12.1)];
- селективность (4.6; 0; особенно 10.3);
- градуировочный график [вид функции (9.2.2); границы применимости (4.2; 9.2.3)];
- возможность обнаружения [предел обнаружения с уровнем значимости  $\bar{P}$ , предел чувствительности с уровнем значимости  $P^+ \gg P^-$  (6.3), обработка результатов холостого опыта (6.2; 9.2.3)];
- расход времени и средств.

## Представление аналитических данных

Результаты анализа должны быть представлены в общепринятой понятной и неаналитичекой форме. Для этого служат следующие величины:

- доверительный интервал (6.1; 8.4; 9.2.3);
- доказательство правильности (7.4; 8.4; [8.7]<sup>1)</sup>);
- предел чувствительности (6.3) при анализе следов.

## Анализ следов

При проведении анализов следов аналитические методы часто работают на пределе возможностей. Это обуславливает особенности описания методов анализа и представления результатов. Особенно следует обратить внимание на:

- логарифмическое распределение результатов анализа (2.1; 5.1; 5.4; 6.1);
- логарифмический градуировочный график (9.2.2);
- пределы обнаружения (обработка значений холостого опыта, значимость  $\bar{P}$ ) для методов (6.2; 9.2.3);
- предел чувствительности (с уровнем значимости  $P^+ \gg P^-$ ) (6.3);

---

<sup>1)</sup> Номера в квадратных скобках относятся к примерам в тексте.

- представление данных в соответствии с логарифмическим распределением результатов анализа (6 1)

## Обеспечение качества

Для соблюдения, например, границ, предписанных допусками, надо учитывать случайную ошибку (аналитического значения, предполагаемого “правильным”) В связи с этим целесообразно рассмотреть следующие моменты

- доверительный интервал (6 1),
- требования к качеству с учетом рисков потребителя и производителя (6 3),
- правовые основы договоров (6 3),
- применение коррелированных показателей (12 4),
- проверка на тренды (дрейфы) и периодичности временных рядов (12 2),
- методы контрольных карт (12 1),
- частота отбора проб (12 3),
- использование контрольных проб (8 4, [8 7])

## Отбор проб (пробоотбор)

Отбор достаточной для анализа пробы требует глубоких знаний о химическом и фазовом составе вещества (см. примеры [4 10] и [8 2]) Кроме того, нельзя забывать общих закономерностей, например

- число проб [4 8],
- объем проб [8 2],
- частота отбора проб [12 3],
- возможности обнаружения ошибки пробоотбора (8 2),
- возможности работы с выборками (12 5)

## Межлабораторные работы

При межлабораторных опытах пробы анализируются в разных лабораториях Для информативной оценки данных и для эффективного проведения таких опытов важно обратить внимание на следующие моменты

- наглядное изображение данных (2 1),
- дисперсионный анализ как модель оценки (8 4),
- сравнимость лабораторий (8 4),
- использование сертифицированных материалов (8 4),
- специальная подготовка к проведению анализов следов (5 1, 6 1, 8 4),
- проведение межлабораторных опытов с участием нескольких лабораторий (2 1, 8 4)