

# Вычисление стандартного отклонения и размаха для логарифмического нормального распределения

На практике аналитик часто встречается с ситуацией, когда в результате проверки на корреляцию оказывается, что экспериментальные данные не могут быть описаны линейной зависимостью. В этом случае пытаются преобразовать результаты в удобную для статистической обработки форму. Часто целесообразным является использование полулогарифмического или логарифмического преобразования.

Этот приём обычно применяется:

- при анализе очень малых концентраций (анализ следов);
- при проведении анализа в очень широкой области концентраций (несколько десятков процентов);
- при большой случайной ошибке (например, при полуколичественном спектральном анализе) и т.д.



Если имеет место зависимость вида  $y=bx^a$ , то после логарифмирования будем иметь линейную зависимость

$$Y=aX+B$$

где  $Y=\lg y$ ,  $X=\lg x$ ,  $B=\lg b$ .

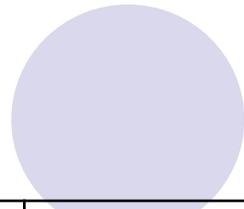
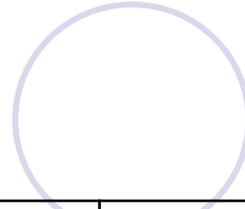
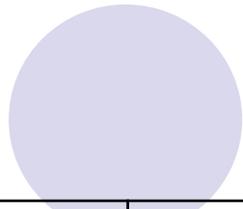
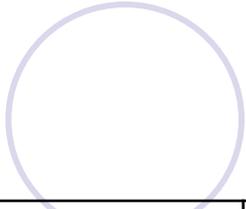
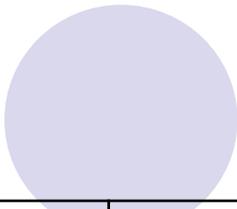
Далее обработка результатов проводится по методике, обработки прямых линий. После определения  $X_K \pm \Delta X_K$  для пробы  $K$  с неизвестной концентраций необходимо перейти от логарифмов к реальным значениям параметра  $x$ . Поскольку  $X_K \pm \Delta X_K = \lg x \pm \lg \Delta x$ , то это соответствует интервалу от  $x \cdot \Delta x$  до  $x/\Delta x$ .

Следует обратить внимание на то, что в этом случае доверительный интервал задаётся относительной ошибкой.

**Пример.** При определении зависимости разности электрического потенциала на конденсаторе ( $u$ , В) от концентрации микропримесей кобальта ( $c$ , мас. %) на приборе МФС-4 были получены следующие экспериментальные данные:

	$u_{\text{фон}} = 40 \text{ В}, 35 \text{ В}, 42 \text{ В};$
при $c_1 = 10^{-3}$ мас. %	$u_1 = 265 \text{ В}, 332 \text{ В};$
при $c_2 = 10^{-2}$ мас. %	$u_2 = 675 \text{ В};$
при $c_3 = 10^{-1}$ мас. %	$u_3 = 1771 \text{ В}, 2139 \text{ В}, 1811 \text{ В}.$

Среднее значение фона составляет 39 В. Обозначив  $y = u = u_i - u_{\text{фон}}$ , а концентрацию кобальта в пробе  $x$ , проводим логарифмическое преобразование данных ( $Y = \lg y$ ,  $X = \lg x$ ) и вносим полученные результаты в таблицу.



№	$x_i$	$y_i$	$X_i$	$Y_i$	$X_i Y_i$	$X_i^2$	$Y_i^2$
1	$10^{-3}$	226	-3	2,354108	-7,062324	9	5,541827
2	$10^{-3}$	293	-3	2,466868	-7,400603	9	6,085436
3	$10^{-2}$	636	-2	2,803457	-5,606914	4	7,859372
4	$10^{-1}$	1732	-1	3,238548	-3,238548	1	10,488192
5	$10^{-1}$	2100	-1	3,322219	-3,322219	1	11,037141
6	$10^{-1}$	1772	-1	3,248464	-3,248464	1	10,552517
n=6			$\Sigma X_i = -11$ $(\Sigma X_i)^2 = 121$	$\Sigma Y_i = 17,433664$ $(\Sigma Y_i)^2 = 303,932643$	$\Sigma X_i Y_i =$ -29,879073	$\Sigma X_i^2 =$ =25	$\Sigma Y_i^2 =$ =51,564484

Перед началом обработки данных рассчитываем коэффициент корреляции:

$$r = \frac{n \sum X_i Y_i - \sum X_i \sum Y_i}{\sqrt{[n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2] \cdot [n \sum Y_i^2 - (\sum Y_i)^2]}}$$

$$r = \frac{6 \cdot (-29,879073) - (-11) \cdot 17,433664}{\sqrt{(6 \cdot 25 - 121) \cdot (6 \cdot 51,564484 - 303,93264)}} = 0,993572$$

В таблице находим  $r(P=0,95; f=4) = 0,81$ . Поскольку  $|r| > 0,81$ , то между значениями  $X$  и  $Y$  существует линейная зависимость.

Определяем коэффициенты регрессии:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n X_i Y_i - \sum_{i=1}^n X_i \sum_{i=1}^n Y_i}{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n X_i \right)^2}$$

$$a = \frac{6 \cdot (-29,879073) - (-11) \cdot 17,433664}{6 \cdot 25 - 121} = 0,4308919$$

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i - a \sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$B = \frac{17,433664 - 0,4308919 \cdot (-11)}{6} = 3,69557915$$

Далее рассчитываем дисперсии:

$$s_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i^2 - B \sum_{i=1}^n Y_i - a \sum_{i=1}^n X_i Y_i}{n - 2}$$

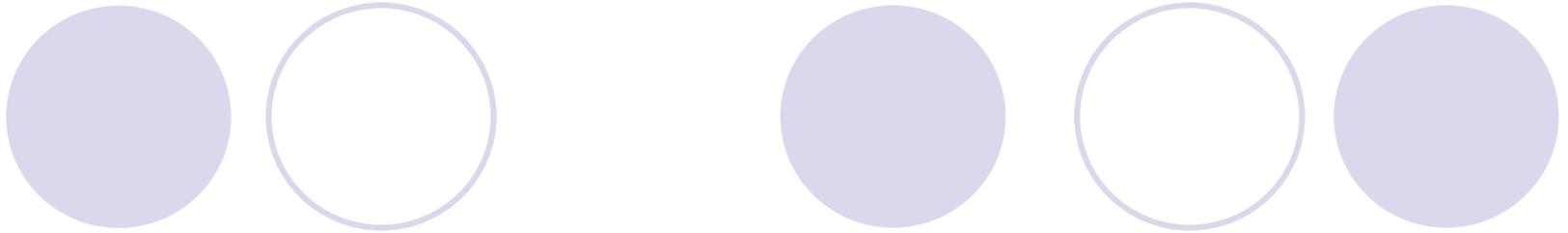
$$s_0^2 = \frac{51,564484 - 3,69557915 \cdot 17,433664 - 0,4308919 \cdot (-29,879073)}{6 - 2} =$$
$$= 2,912296 \cdot 10^{-3}$$

$$s_a^2 = \frac{n \cdot s_0^2}{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n X_i \right)^2}$$

$$s_a^2 = \frac{6 \cdot 2,912296 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 25 - 121} = 6,025439 \cdot 10^{-4}$$

$$s_B^2 = \frac{s_a^2 \cdot \sum_{i=1}^n X_i^2}{n}$$

$$s_B^2 = \frac{6,025439 \cdot 10^{-4} \cdot 25}{6} = 2,510600 \cdot 10^{-3}$$



При  $P = 0,95$  и  $f = 6 - 2 = 4$  табличное значение  $t(P, f) = 2,78$ , откуда доверительные интервалы для  $a$  и  $B$  равны:

$$\Delta a = 2,78 \cdot \sqrt{6,025439 \cdot 10^{-4}} = 0,068240$$

$$\Delta B = 2,78 \cdot \sqrt{2,510600 \cdot 10^{-3}} = 0,139294$$

Окончательный вид уравнения регрессии с учётом точности определения коэффициентов  $a$  и  $B$  имеет вид:

$$\lg u = (0,43_1 \pm 0,06_8) \cdot \lg c + (3,7_0 \pm 0,1_4)$$

Поскольку коэффициент  $B$  существенно больше нуля, то проверку возможности преобразования полученного уравнения к виду  $Y=aX$  можно не проводить.

При анализе контрольной пробы (К) на содержание кобальта было получено значение разности потенциалов  $u_{K+\phi} = 489, 462, 474$  В. Используя уравнение, обратное градуировочной функции, определяем десятичный логарифм концентрации компонента:

$$\lg c_K = \frac{\lg u - 3,70}{0,431} = \frac{\lg 436 - 3,70}{0,431} = -2,4512686$$

Далее находим стандартное отклонение и ошибку определения концентрации в пробе К:

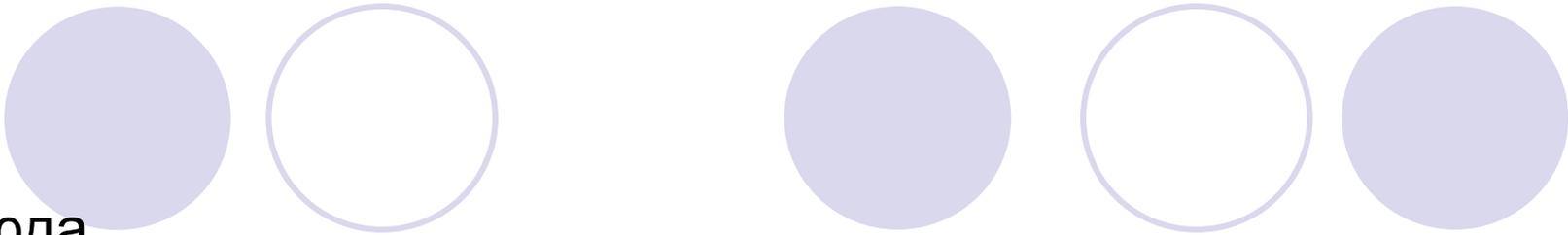
$$s_{X_K} = \frac{s_0}{a} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \left(\frac{s_a}{a}\right)^2 \cdot \left(\frac{\bar{Y}_K - \bar{Y}}{s_0}\right)^2}$$

$$s_{\lg c_K} = \frac{\sqrt{2,912296 \cdot 10^{-3}}}{0,4308919} \cdot \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{3} + \left(\frac{\sqrt{6,025439 \cdot 10^{-4}}}{0,4308919}\right)^2 \cdot \left(\frac{\lg 436 - \frac{17,433664}{6}}{\sqrt{2,912296 \cdot 10^{-3}}}\right)^2} =$$

$$= 0,09529925$$

$$\Delta X_K = s_{X_K} \cdot t(P, f)$$

$$\Delta \lg c_K = s_{\lg c_K} \cdot t(P = 0,95; f = 6 - 2 = 4) = 0,09529925 \cdot 2,78 = 0,2649319$$



Отсюда

$$\lg c_K = -2,4_5 \pm 0,2_6 .$$

Потенцированием получаем, что

$$c_K = 10^{-2,45} = 3,53778 \cdot 10^{-3} \text{ мас. \%},$$

Доверительный интервал:

$$\Delta c_K = 10^{0,26} = 1,81970$$

Следовательно, искомое значение концентрации кобальта в пробе лежит в диапазоне

$$3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 < c_K < \frac{3,5 \cdot 10^{-3}}{1,8}$$

Таким образом, окончательно получаем:

$$1,95 \cdot 10^{-3} < c_K < 6,46 \cdot 10^{-3} \text{ (мас. \%)}.$$