

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ

УДК 620.17:519.24

Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, І.В. Говдяк, М.І. Мартинюк

Статистичні методи в хемії та хемічній технології: 1. Дисперсійна аналіза (теорія)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, skladanyuk16@gmail.com*

Рукопис статті, що описує математичні методи в хемії та хемічній технології, містить теорію дисперсійної аналізи. Матеріал може бути прикладений для опису аналізів у хемічній технології експериментальних досліджень.

Ключові слова: дисперсія, статистична рівність, дисперсійна аналіза.

H.O.Sirenko, M.B. Skladanyuk, I.V. Hovdiak, M.I. Martynyuk

Mathematical methods in chemistry and chemical technology: dispersion analysis (theory)

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

A manuscript that describes mathematical methods in chemistry and chemical technology, namely the theory of dispersion analysis. The material on the application of dispersion analysis in chemical technology has been worked out.

Keywords: variance, statistical equality, dispersion analysis

Стаття поступила до редакції 15.09.2018; прийнята до друку 05.12.2018

Вступ

Актуальність теми. Метою більшості досліджень у хемії та хемічній технології є вирішення складних багаточинникових експериментальних завдань, які пов'язані зі встановленням надійних зв'язків між неперервними випадковими величинами, пошуком оптимальних рішень якості матеріалів, пошуком оптимальних умов проведення хеміко – технологічних процесів, розробкою раціональних конструкцій хемічного обладнання тощо.

1. Існують два різних шляхів підходів до вирішення таких завдань. Традиційні методи досліджень у хемії та хемічній технології пов'язані з «пасивним» експериментом, який потребує значних витрат і часу. У пасивному

експерименті вирішенню експериментальних завдань передують всебічне дослідження механізму процесу та властивостей речовини. «Пасивний» експеримент пов'язаний з почерговим варіюванням окремих змінних. Bazуючись на результатах такого дослідження можна створити наближену теорію процесу, за допомогою якої можна вирішувати подальші експериментальні завдання. Але точність і надійність таких результатів низька. Та й системи, які належить описати теоретично та їх оптимізувати є багаточинниковими, багаторівневими та виявляються настільки складними, що не підлягають теоретичному вивченню у прийнятні терміни. Окрім того, у більшості випадків експериментальні завдання вирішуються при неповному знанні механізмів процесів та явищ. Методологія знаходження таких рішень залишається неформалізованою.

$$S_x^2 = \frac{SS_x}{f_x} > S_y^2 = \frac{SS_y}{f_y}, \quad (1.3)$$

де $f_x = N_x - 1$, $f_y = N_y - 1$ – числа відповідних ступенів вільностей.

3. Перевірку H_0 та H_1 проведемо за критерієм Фішера, розрахувавши перед цим статистику F_p : Нехай $S_x^2 > S_y^2$:

$$F_p = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2} = \frac{S_x^2}{S_y^2} \quad (1.4)$$

4. Аналіз:

а) якщо $F_p \leq F_\alpha = F_T\{\alpha; f_{\max}=f_x=N_x-1; f_{\min}=f_y=N_y-1\}$, то H_0 приймається з рівнем значущості $\alpha = 1-p$ (з рівнем ймовірності $p=1-\alpha$) за обсягах двох виборок N_x та N_y , тобто: **дві генеральні дисперсії статистично рівні** (дві відповідні вибіркові дисперсії статистично однорідні).

Введемо у науковий обіг означення **ступеня рівності** двох генеральних дисперсій за критерієм Фішера F :

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \geq 1, \quad (1.5)$$

а так як ми маємо справу зі статистичними оцінками, то при цій статистичній рівності залишковий **ступінь нерівності** двох генеральних дисперсій дорівнює:

$$\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T(\alpha)} < 1. \quad (1.6)$$

б) якщо $F_p > F_\alpha = F_T\{\alpha; f_{\max}=f_x=N_x-1; f_{\min}=f_y=N_y-1\}$, то H_0 відкидаємо з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$), α приймаємо альтернативну гіпотезу H_1 з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) та обсягами виборок N_x та N_y , тобто: **дві генеральні дисперсії статистично нерівні** (відповідні вибіркові дисперсії статистично неоднорідні).

Введемо у науковий обіг означення **ступеня нерівності** двох генеральних дисперсій:

$$\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T(\alpha)} > 1, \quad (1.7)$$

А так, як ми маємо справи зі статистичними оцінками, то при цій статистичній нерівності залишковий **ступінь рівності** двох генеральних дисперсій:

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \leq 1. \quad (1.8)$$

1.2. Статистична рівність двох математичних сподівань

1. Для рядів (1.1) і (1.2) висуваємо нульову гіпотезу оцінки:

$$H_0: a_x = a_y$$

$$\begin{array}{cc} \uparrow & \uparrow \\ \bar{x} & \neq \bar{y} \end{array}$$

або словами:

H_0 : дві генеральні середні (математичні сподівання) a_x і a_y , яким дана оцінка за відповідними вибірковими середніми \bar{x} і \bar{y} , **статистично рівні**).

Альтернативною (відносно H_0) гіпотезою буде гіпотеза H_1 оцінки:

$$H_1: a_x \neq a_y$$

$$\begin{array}{cc} \uparrow & \uparrow \\ \bar{x} & \neq \bar{y} \end{array}$$

або словами:

H_1 : дві генеральні середні (математичні сподівання) a_x і a_y , яким дана оцінка за відповідними вибірковими середніми \bar{x} і \bar{y} , статистично нерівні.

2. Перевірку H_0 та H_1 проведемо за критерієм Стюдента $t_T = t_\alpha$:

1) Якщо попередньо доведено, що генеральні дисперсії двох сукупностей неперервних випадкових величин статистично рівні $\sigma_x^2 = \sigma_y^2$, то розраховуємо об'єднану вибіркову дисперсію:

$$S_{xy}^2 = \frac{SS_x + SS_y}{f_x + f_y} = \frac{SS_{xy}}{f_{xy}} = \frac{f_x S_x^2 + f_y S_y^2}{N_x + N_y - 2} \quad (1.9)$$

2) Розраховуємо за абсолютною величиною статистику t_p :

$$t_p = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{S_{xy} \sqrt{\frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_y}}} \quad (1.10)$$

3. Аналіз:

а) якщо при цьому $|t_p| \leq t_\alpha = t_T\{\alpha; f_{xy}=N_x+N_y-2\}$, то H_0 приймаємо з $\alpha=1-p(p=1-\alpha)$, тобто генеральні середні статистично рівні $a_x = a_y$, а відповідні вибіркові середні статистично однорідні.

Введемо у науковий обіг означення ступеня рівності двох генеральних середніх:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T(\alpha)}{|t_p|} \geq 1, \quad (1.11)$$

а так як ми маємо справу зі статистичними оцінками, то за статистичній рівності залишковий ступінь нерівності двох генеральних середніх дорівнює:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha)} < 1; \quad (1.12)$$

б) якщо при цьому $|t_p| \geq t_\alpha = t_T\{\alpha; f_{xy}=N_x+N_y-2\}$, то H_0 відкидаємо з $\alpha=1-p$ ($p=1-\alpha$), приймаємо H_1 з $\alpha=1-p$ ($p=1-\alpha$) – генеральні середні статистично нерівні $a_x \neq a_y$, а вибіркові середні відповідно статистично неоднорідні.

Введемо у науковий обіг означення ступеня нерівності двох генеральних середніх:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha)} > 1, \quad (1.13)$$

При цьому за нерівністю залишковий ступінь рівності двох генеральних середніх дорівнює:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T(\alpha)}{|t_p|} \leq 1. \quad (1.14)$$

4. Якщо попередньо доведено, що генеральні дисперсії двох сукупностей неперервних випадкових величин статистично нерівні $\sigma_x^2 \neq \sigma_y^2$, то розраховуємо за абсолютною величиною статистику t_p :

$$t_p = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\sqrt{\frac{S_x^2}{N_x} + \frac{S_y^2}{N_y}}}. \quad (1.15)$$

а) якщо при цьому $|t_p| \leq t_\alpha = t_T\{\alpha; f\}$, то H_0 приймаємо з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$), тобто генеральні середні статистично рівні $a_x=a_y$, а вибіркові середні статистично однорідні зі ступенем рівності двох генеральних середніх:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T(\alpha)}{|t_p|} \geq 1, \quad (1.16)$$

при цьому залишковий ступінь нерівності становить:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha)} < 1. \quad (1.17)$$

б) якщо при цьому $|t_p| \geq t_\alpha = t_T\{\alpha; f\}$, то H_0 відкидаємо з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$), тобто приймаємо H_1 з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – генеральні середні статистично нерівні $a_x \neq a_y$, а вибіркові середні статистично неоднорідні зі ступенем нерівності:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha)} > 1, \quad (1.18)$$

при цьому залишковий ступінь рівності становить:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T(\alpha)}{|t_p|} \leq 1. \quad (1.19)$$

Теоретичні значення критерію Стьюдента вибирають із таблиць для числа ступенів вільностей:

$$f = \frac{f_x \cdot f_y}{f_y c^2 + (1-c)^2 f_x}, \quad (1.20)$$

$$\text{де } c = \frac{S_x^2 / N_x}{S_x^2 / N_x + S_y^2 / N_y} \quad (\text{якщо } S_x^2 > S_y^2). \quad (1.21)$$

1.3. Одночинниковий експеримент

1.3.1. Статистична рівність ряду генеральних дисперсій

1. Нехай виконується реальний експеримент під час дослідження функції $y=f(x)$.

2. Експеримент сплановано таким чином, що чинник X варіюється на N рівнях (і); на кожному рівні і плануємо повторні досліди n_i -раз.

3. Модель такого експерименту:

$$a_y = a_0 + \Phi_i + \varepsilon_{ij}, \quad (1.22)$$

де a_0 – середній результат;

Φ_i – ефект від X -чинника на i -рівні;

ε_{ij} – помилка досліду на і-рівні при j-повторенні.

План такого експерименту подано в табл. 1.1.

4. Усім дослідом, включаючи і повторні, присвоєно номери, згідно цих чисел досліди рандомізовано у часі за таблицею випадкових чисел.

5. Результати експерименту занесені в табл. 1.1.

6. Розрахуємо середню кожного ряду:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}}{n_i} \quad (1.23)$$

7. Розраховуємо загальну середню:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}}{\sum_{i=1}^N n_i} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \bar{y}_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (1.24)$$

Таблиця 1.1

План та результати одночинникового експерименту

Рівень чинника X (i)	Повторні досліди						Всього повторних дослідів (n) ряду	Середній результат у рядку \bar{y}_i	Дисперсія ряду S_i^2	Середнє квадратичне відхилення у ряду S_i
	1	2	...	j	...	n_i				
	результати експерименту									
1	y_{11}	y_{12}		y_{1j}		y_{1n_1}	n_1	\bar{y}_1	S_1^2	S_1
2	y_{21}	y_{22}		y_{2j}		y_{2n_2}	n_2	\bar{y}_2	S_2^2	S_2
...										
i	y_{i1}	y_{i2}		y_{ij}		y_{ini}	n_i	\bar{y}_i	S_i^2	S_i
...										
N	y_{N1}	y_{N2}		y_{Nj}		y_{Nn_N}	n_N	\bar{y}_N	S_N^2	S_N

8. Розрахуємо дисперсію в ряду:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} = \frac{SS_i}{f_i} \quad (1.25)$$

де число ступенів вільностей для дисперсії результатів і-ряду:

$$f_i = n_i - 1 \quad (1.26)$$

9. Розраховуємо загальну дисперсію всього експерименту:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N f_i \cdot S_i^2}{\left(\sum_{i=1}^N n_i\right) - N} = \frac{SS}{f_2} \quad (1.27)$$

$$\text{де } f_2 = \left(\sum_{i=1}^N n_i \right) - N - \text{число ступенів вільностей для дисперсії всіх результатів (табл. 1.1.)} \quad (1.28)$$

У разі, коли $n_i = \text{const} = n$, то число ступенів вільностей:

$$f_2 = N(n - 1). \quad (1.29)$$

10. Процедурою доведемо або приймаємо, якщо для цього є підстави, що результати у кожному ряду підпорядковані нормальному закону розподілу (н.з.р.) Гавса.

11. Висуваємо нульову гіпотезу H_0 :

$$\begin{array}{ccccccc} H_0: & \sigma_1^2 & = & \sigma_2^2 & = & \dots & = & \sigma_i^2 & = & \dots & = & \sigma_N^2 \\ & \uparrow & & \uparrow & & & & \uparrow & & & & \uparrow & \text{оцінки} \\ & S_1^2 & \neq & S_2^2 & \neq & \dots & \neq & S_i^2 & \neq & \dots & \neq & S_N^2 \end{array}$$

(ряд генеральних дисперсій статистично рівний).

12. Альтернативною (до нульової H_0) буде гіпотеза H_1 :

$$\begin{array}{ccccccc} H_1: & \sigma_1^2 & \neq & \sigma_2^2 & \neq & \dots & \neq & \sigma_i^2 & \neq & \dots & \neq & \sigma_N^2 \\ & \uparrow & & \uparrow & & & & \uparrow & & & & \uparrow & \text{оцінки} \\ & S_1^2 & \neq & S_2^2 & \neq & \dots & \neq & S_i^2 & \neq & \dots & \neq & S_N^2 \end{array}$$

(ряд генеральних дисперсій статистично нерівний).

13. Перевірка нульової гіпотези H_0 :

1) якщо $n_i = \text{const} = n$, то H_0 перевіряють за критерієм Кохрана (Кохрена, Кокрана, Кокрена), розраховуючи статистику:

$$G_p = \frac{S_{i \max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} \quad (1.30)$$

де $S_{i \max}^2$ – максимальна дисперсія у ряду дисперсій;

$\sum_{i=1}^N S_i^2$ – сума N дисперсій всього ряду, включаючи з $S_{i \max}^2$.

а) якщо при цьому $G_p \leq G_\alpha = G_T \{ \alpha; N; f_i = n_i - 1 = n - 1 \}$, де $G_\alpha = G_T$ – табличне значення критерія Кохрана, то H_0 приймаємо з $\alpha = 1 - p$ ($p = 1 - \alpha$) – ряд генеральних дисперсій статистично рівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично однорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня рівності ряду дисперсій за критерієм Кохрана:

$$\xi_1(G) = \frac{G_T(\alpha)}{G_p} \geq 1, \quad (1.31)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь нерівності ряду дисперсій за критерієм Кохрана становить:

$$\xi_2(G) = \frac{G_p}{G_T(\alpha)} < 1. \quad (1.32)$$

б) якщо при цьому $G_p > G_T \{ \alpha; N; f_i = n_i - 1 = n - 1 \}$, то H_0 відкидаємо з $\alpha = 1 - p$ ($p = 1 - \alpha$), тобто приймаємо H_1 з $\alpha = 1 - p$ ($p = 1 - \alpha$) – ряд генеральних дисперсій статистично нерівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично неоднорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня нерівності ряду дисперсій за критерієм Кохрана:

$$\xi_2(G) = \frac{G_p}{G_T(\alpha)} > 1, \quad (1.33)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь рівності ряду дисперсій за критерієм Кохрана становить:

$$\xi_1(G) = \frac{G_T(\alpha)}{G_p} \leq 1. \quad (1.34)$$

2) якщо $n_i = \text{const}$ або $n_i \neq \text{const}$, то H_0 перевіряють за критерієм Фішера, розраховуючи статистику F_p :

$$F_p = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2}, \quad (1.35)$$

де S_{\max}^2, S_{\min}^2 – максимальна та мінімальна дисперсія відповідно, які вибрані із ряду дисперсій;

а) якщо при цьому $F_p \leq F_\alpha = F_T\{\alpha; f_{\max}=N_{i\max}-1; f_{\min}=N_{i\min}-1\}$, де $F_\alpha = F_T$ – табличне значення критерія Фішера, то H_0 приймається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – ряд генеральних дисперсій статистично рівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично однорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня рівності ряду дисперсій за критерієм Фішера:

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \geq 1, \quad (1.36)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь нерівності ряду дисперсій при їх статистичній рівності за критерієм Фішера становить:

$$\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T(\alpha)} < 1. \quad (1.37)$$

б) якщо при цьому $F_p > F_\alpha = F_T\{\alpha; f_{\max}; f_{\min}\}$, то H_0 відкидається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$), приймається альтернативна гіпотеза H_1 з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – ряд генеральних дисперсій статистично нерівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично неоднорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня нерівності ряду дисперсій за критерієм Фішера:

$$\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T(\alpha)} > 1, \quad (1.38)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь рівності ряду дисперсій при їх статистичній нерівності за критерієм Фішера становить:

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \leq 1. \quad (1.39)$$

3) якщо $n_i = \text{var}$, то для перевірки H_0 застосовують більш точний критерій Бартлета (точніше критерій Пірсона χ^2 у формі Бартлета), розраховуючи статистику χ_p^2 :

$$\chi_p^2 = \frac{1}{c} \left[(f_2 \ln S_2^2) - \sum_{i=1}^N (f_i \ln S_i^2) \right], \quad (1.40)$$

$$\text{де } c = \frac{1}{\ln 10} \left[1 + \frac{1}{3f_1} \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f_2} \right) \right]. \quad (1.41)$$

$$f_i = n_i - 1; f_j = N - 1; f_2 = \left(\sum_{i=1}^N n_i \right) - N; S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{f_i}; S_2^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (f_i \cdot S_i^2)}{f_2};$$

N – число дисперсій (табл. 1.1).

а) Якщо при цьому $\chi_p^2 \leq \chi_\alpha^2 = \chi_T^2 \{\alpha; f_1\}$, де $\chi_\alpha^2 = \chi_T^2$ – табличне значення критерія Пірсона, то H_0 приймається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – ряд генеральних дисперсій статистично рівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично однорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня рівності ряду дисперсій за критерієм Пірсона у формі Бартлета:

$$\xi_1(\chi^2) = \frac{\chi_T^2(\alpha)}{\chi_p^2} \geq 1, \quad (1.42)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь нерівності ряду дисперсій при їх статистичній рівності за критерієм Пірсона у формі Бартлета становить:

$$\xi_2(\chi^2) = \frac{\chi_p^2}{\chi_T^2(\alpha)} < 1. \quad (1.43)$$

б) Якщо при цьому $\chi_p^2 > \chi_T^2 \{\alpha; f_1\}$, то H_0 відкидається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$). Приймаємо H_1 – ряд генеральних дисперсій статистично нерівний (відповідний ряд вибірових дисперсій статистично неоднорідний).

Введемо в науковий обіг означення ступеня нерівності ряду дисперсій за критерієм Пірсона у формі Бартлета:

$$\xi_2(\chi^2) = \frac{\chi_p^2}{\chi_T^2(\alpha)} > 1, \quad (1.44)$$

при цьому через статистичні оцінки залишковий ступінь рівності ряду дисперсій при їх статистичній нерівності за критерієм Пірсона у формі Бартлета становить:

$$\xi_1(\chi^2) = \frac{\chi_T^2(\alpha)}{\chi_p^2} \leq 1. \quad (1.45)$$

1.3.2. Порівняння двох виборок за їх ознаками

1. У табл. 1.2 приведений приклад статистичних даних за ознаками для двох об'єктів порівняння.

У табл. 1.2: n_{1i} , n_{2i} – абсолютні частоти зустрічі ознак у відповідній виборці;

ω_{1i} , ω_{2i} – відносні частоти зустрічі ознак у відповідній виборці; k – кількість ознак; N_1 , N_2 – загальна сума абсолютних ознак у відповідній виборці.

2. Висуваємо нульову гіпотезу:

H_0 : немає статистичної різниці (відмінності) між об'єктами 1 і 2 за їх ознаками.

Альтернативною до H_0 буде гіпотеза:

H_1 : між об'єктами 1 і 2 існує статистична різниця (відмінність) за їх ознаками.

3. Розраховуємо статистику χ_p^2 :

$$\chi_p^2 = N_1 N_2 \sum_{i=1}^k \left[\frac{\left(\frac{n_{1i}}{N_1} - \frac{n_{2i}}{N_2} \right)^2}{\frac{n_{1i} + n_{2i}}{N_1 + N_2}} \right] = N_1 N_2 \sum_{i=1}^k \left[\frac{(\omega_{1i} - \omega_{2i})^2}{\frac{n_{1i} + n_{2i}}{N_1 + N_2}} \right], \quad (1.46)$$

Таблиця 1.2

i	Назва ознаки	Об'єкт 1		Об'єкт 2	
		n_{1i}	$\omega_{1i} = \frac{n_{1i}}{N_1}$	n_{2i}	$\omega_{2i} = \frac{n_{2i}}{N_2}$
1	LiCl	n_{11}	ω_{11}	n_{21}	ω_{21}
2	NaCl	n_{12}	ω_{12}	n_{22}	ω_{22}
·	NaF,	·	·	·	·
·	NaBr...	·	·	·	·
·		·	·	·	·
i	KCl	n_{1i}	ω_{1i}	n_{2i}	ω_{2i}
·	KF,	·	·	·	·
·	KBr...	·	·	·	·
·		·	·	·	·
k	CsCl	n_{1k}	ω_{1k}	n_{2k}	ω_{2k}
		$N_1 = \sum_{i=1}^k n_{1i}$	1,0	$N_2 = \sum_{i=1}^k n_{2i}$	1,0

4. Аналіза:

а) якщо $\chi^2_p \leq \chi^2_\alpha = \chi^2_T \{ \alpha; f \}$, де $\chi^2_\alpha = \chi^2_T$ – табличне значення критерія Пірсона; $f=k-1$, то H_0 приймається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) – між двома вибірками відсутня статистична різниця (відмінність).

При цьому ступінь статистичної однаковості об'єктів 1 і 2:

$$\xi_1(\chi^2) = \frac{\chi^2_T(\alpha)}{\chi^2_p} \geq 1. \quad (1.47)$$

із залишками ступіня статистичної відмінності об'єктів 1 і 2:

$$\xi_2(\chi^2) = \frac{\chi^2_p}{\chi^2_T(\alpha)} < 1. \quad (1.48)$$

б) якщо $\chi^2_{розр} > \chi^2_T \{ \alpha; f \}$, то H_0 відкидається з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$). Приймаємо H_1 з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) між об'єктами дослідження існує статистична відмінність.

При цьому:

Ступінь статистичної відмінності об'єктів 1 і 2:

$$\xi_2(\chi^2) = \frac{\chi^2_p}{\chi^2_T(\alpha)} > 1. \quad (1.49)$$

Із залишками ступіня статистичної однаковості об'єктів 1 і 2 у статистичній відмінності:

$$\xi_1(\chi^2) = \frac{\chi^2_T(\alpha)}{\chi^2_p} \leq 1. \quad (1.50)$$

1.3.3. Рівність ряду математичних сподівань (генеральних середніх)

1. За результатами табл. 1.1 перевіримо рівність ряду генеральних середніх за відповідними вибірковими середніми.

2. Висуваємо нульову гіпотезу $H_0: a_{y1} = a_{y2} = \dots = a_{yi} = \dots = a_{yN}$
 $\uparrow \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow$ оцінка
 $\bar{y}_1 \neq \bar{y}_2 \neq \dots \neq \bar{y}_i \neq \dots \neq \bar{y}_N.$

(ряд генеральних середніх статистично рівний).

3. Доводимо однорідність вибіркових дисперсій рядків (рівність відповідних генеральних дисперсій).

4. Доводимо або приймаємо, що результати у кожному ряду підпорядковані нормальному закону розподілу Гавса:

5. Розрахунок дисперсій:

а) Дисперсія за рівнями чинників:

$$S_1^2 = \frac{SS_1}{f_1} = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \bar{y})^2}{N-1}, f_1 = N-1. \quad (1.51)$$

б) Дисперсія внутрішня (залишкова) [сумарна в середині повторних дослідів]:

$$S_2^2 = \frac{SS_2}{f_2} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{\left(\sum_{i=1}^N n_i\right) - N}, f_2 = \left(\sum_{i=1}^N n_i\right) - N, \quad (1.52)$$

де $S_2^2 = S_e^2$ застосовують для оцінки дисперсії помилки всього експерименту.

в) Загальна (повна) дисперсія:

$$S_3^2 = \frac{SS_3}{f_3} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2}{\left(\sum_{i=1}^N n_i\right) - 1}, f_3 = \left(\sum_{i=1}^N n_i\right) - 1. \quad (1.53)$$

6. Аналіз:

1) Вплив чинника (розраховуємо статистику F_p):

Якщо $F_p = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{S_1^2}{S_e^2} \leq F_T\{\alpha; f_1; f_2\}$, H_0 приймаємо з $\alpha = 1-p$ ($p=1-\alpha$) (ряд генеральних середніх

за рівнями чинника статистично рівний на рівні помилки всього експерименту), при цьому

Ступінь рівності:

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \geq 1. \quad (1.54)$$

2) тоді всі результати експерименту належать до одного фрагменту генеральної сукупності з нормальним законом розподілу обсягом $\sum_{i=1}^N n_i$ з параметрами: $a_y \leftarrow \bar{y}; \sigma_y^2 \leftarrow S_3^2$

3) Довірчі інтервали та довірча ймовірність для a_y та σ_y^2 :

$$p \left(\bar{y} - \frac{S_3 t_T \{\alpha; f_3\}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N n_i}} < a_y < \bar{y} + \frac{S_3 t_T \{\alpha; f_3\}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N n_i}} \right) = 1 - \alpha; \quad (1.55)$$

$$p \left(z_1^2 S_3^2 \frac{f_3}{f_3 + 1} < \sigma_y^2 < z_2^2 S_3^2 \frac{f_3}{f_3 + 1} \right) = 1 - \alpha; \quad (1.56)$$

або

$$p \left(\frac{f_3 S_3^2}{\chi_T^2 \left\{ \frac{\alpha}{2}; f_3 \right\}} < \sigma_y^2 < \frac{f_3 S_3^2}{\chi_T^2 \left\{ 1 - \frac{\alpha}{2}; f_3 \right\}} \right) = 1 - \alpha. \quad (1.57)$$

4) Якщо $F_p > F_T$, то H_0 відкидаємо, приймаємо H_1 :

Вплив чинника за рівнями статистично суттєвий, порівняно з помилкою експерименту, при цьому:

Ступінь нерівності:

$$\xi_2(F) = \frac{F_p}{F_T(\alpha)} > 1. \quad (1.58)$$

Із залишками ступеня рівності у нерівності:

$$\xi_1(F) = \frac{F_T(\alpha)}{F_p} \leq 1.$$

5) Тоді ми маємо ситуацію, коли результати експерименту кожного рядка (системи спостережень) як виборки, що взяті з відповідних генеральних сукупностей з нормальним законом розподілу Гауса обсягом n_i кожна з параметрами: $a_{yi} \leftarrow \bar{y}_i$; $\sigma_y^2 \leftarrow S_2^2$.

6) Довірчі інтервали та довірча ймовірність для a_y та σ_y^2 :

$$p \left(\bar{y}_i - \frac{S_2 t_T \{\alpha; f_2\}}{\sqrt{n_i}} < a_y < \bar{y}_i + \frac{S_2 t_T \{\alpha; f_2\}}{\sqrt{n_i}} \right) = 1 - \alpha; \quad (1.59)$$

$$p \left(z_1^2 S_2^2 \frac{f_2}{f_2 + 1} < \sigma_y^2 < z_2^2 S_2^2 \frac{f_2}{f_2 + 1} \right) = 1 - \alpha; \quad (1.60)$$

або

$$p \left(\frac{f_2 S_2^2}{\chi_T^2 \left\{ \frac{\alpha}{2}; f_2 \right\}} < \sigma_y^2 < \frac{f_2 S_2^2}{\chi_T^2 \left\{ 1 - \frac{\alpha}{2}; f_2 \right\}} \right) = 1 - \alpha. \quad (1.61)$$

7) Оцінка дисперсії середніх:

$$S_{yi}^2 = S_{\bar{y}_i}^2 = \frac{N-1}{\sum_{i=1}^N n_i} (S_1^2 - S_2^2) = \frac{f_1}{f_3 + 1} (S_1^2 - S_2^2). \quad (1.62)$$

1.3.4. Обґрунтування нижніх і верхніх гарантованих толерантних меж

1. Нижню толерантну межу X_n знаходять для заданого рівня довірчої ймовірності γ та рівня значущості $\alpha = 1 - p$, виходячи з умови $X \geq X_n$ (1). При нормальному законі розподілу результат досліджу характеризується $x_n = \bar{x} - ks$ (2), яке з довірчою ймовірністю γ гарантує в $p100\% = (1 - \alpha)100\%$ випадках дотримання умов (1). Рівняння (2) є оцінкою рівняння $x_n = a_x - k\sigma$.

Для верхньої толерантної межі $X \leq x_B$:

$$x_B = \bar{x} + ks \xrightarrow{\text{оцінка}} x_B = a_x + k\sigma, \quad (1.63)$$

$$\text{де } k = z_p \left(1 + \frac{z_\gamma}{\sqrt{2N}} + \frac{5Z_\gamma^2 + 10}{12N} \right), \quad (1.64)$$

z_p, z_γ - квантили нормального закону розподілу для ймовірностей p і γ .

1.4. Двочинниковий експеримент

1) $y = f(x_1, x_2)$ на рівнях $N_1(i)$ та $N_2(j)$ відповідно. Кількість повторних дослідів $n = \text{const}$.

2) Модель експерименту:

$$a_y = a_0 + \Phi_i + \Phi_j + \Phi_{ij} + \varepsilon_{ijv}, \quad (1.65)$$

де a_0 – загальний ефект;

Φ_i - ефект від x_1 -чинник на i -рівні;

Φ_j - ефект від x_2 - чинник на j -рівні;

Φ_{ij} – ефект взаємодії двох чинників x_1 на i -рівні та x_2 на j -рівні;

ε_{ijv} – помилка досліджу на i -рівні x_1 -чинника та на j -рівні x_2 -чинника при v -повторних дослідів.

3) План експерименту і результати занесені в табл. 1.3 (попередньо проведена нумерація дослідів, в т.ч. і повторних, і їх рандомізація).

Таблиця 1.3

План та результати двочинникового експерименту

j		1	2	...	j	...	N_2
i	X_{2j}	X_{21}	X_{21}	...	X_{21}	...	X_{21}
	X_{1i}	1 2 ... v ... n	1 2 ... v ... n	...	1 2 ... v ... n	...	1 2 ... v ... n
1	X_{11}	$Y_{111} Y_{112} \dots Y_{11v} \dots Y_{11n}$	$Y_{121} Y_{122} \dots Y_{12v} \dots Y_{12n}$...	$Y_{1j1} Y_{1j2} \dots Y_{1jv} \dots Y_{1jn}$...	$Y_{1N21} Y_{1N22} \dots$ $Y_{1N2v} \dots Y_{1N2n}$
2	X_{12}	$Y_{211} Y_{212} \dots Y_{21v} \dots Y_{21n}$	$Y_{221} Y_{222} \dots Y_{22v} \dots Y_{22n}$...	$Y_{2j1} Y_{2j2} \dots Y_{2jv} \dots Y_{2jn}$...	$Y_{2N21} Y_{2N22} \dots$ $Y_{2N2v} \dots Y_{2N2n}$
.
.
.
i	X_{1i}	$Y_{i11} Y_{i12} \dots Y_{i1v} \dots Y_{i1n}$	$Y_{i21} Y_{i22} \dots Y_{i2v} \dots Y_{i2n}$...	$Y_{ij1} Y_{ij2} \dots Y_{ijv} \dots Y_{ijn}$...	$Y_{iN21} Y_{iN22} \dots$ $Y_{iN2v} \dots Y_{iN2n}$
.
.
.
N_1	X_{1N1}	$Y_{N111} Y_{N112} \dots$ $Y_{N11v} \dots Y_{N11n}$	$Y_{N121} Y_{N122} \dots$ $Y_{N12v} \dots Y_{N12n}$...	$Y_{N1j1} Y_{N1j2} \dots$ $Y_{N1jv} \dots Y_{N1jn}$...	$Y_{N1N21} Y_{N1N22} \dots$ $Y_{N1N2v} \dots Y_{N1N2n}$

4) Доводимо за кожною системою спостережень, що результати підпорядковані нормальному закону розподілу.

5) Доводимо однорідність ряду дисперсій для системи спостережень.

6) Середня системи спостережень:

$$\bar{y}_{ij} = \frac{\sum_{v=1}^n y_{ijv}}{n} \quad (1.66)$$

7) Дисперсія в системі спостережень

$$S_{ij}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{v=1}^n (y_{ijv} - \bar{y}_{ij})^2, \quad f_{ij} = n - 1 = \text{const}. \quad (1.67)$$

8) Зведемо середні в табл. 1.4.

9) Середня ряду:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{N_2} \bar{y}_{ij}}{N_2} = \frac{\sum_{j=1}^{N_2} \sum_{v=1}^n y_{ijv}}{N_2 n} \quad (1.68)$$

10) Середня графа:

$$\bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \bar{y}_{ij}}{N_1} = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \sum_{v=1}^n y_{ijv}}{N_1 n} \quad (1.69)$$

Таблиця 1.4

Матриця середніх результатів для двочинникового експерименту
за системами спостережень

j		1	2	...	j	...	N ₂		
i	$\begin{matrix} x_{2j} \\ x_{1i} \end{matrix}$	x ₂₁	x ₂₁	...	x ₂₁	...	x ₂₁	\bar{y}_i	S _i ²
1	x ₁₁	\bar{y}_{11}	\bar{y}_{12}	...	\bar{y}_{1j}	...	\bar{y}_{1N_2}	\bar{y}_1	S ₁ ²
2	x ₁₂	\bar{y}_{21}	\bar{y}_{22}	...	\bar{y}_{2j}	...	\bar{y}_{2N_2}	\bar{y}_2	S ₂ ²
.
.
.
i	x _{1i}	\bar{y}_{i1}	\bar{y}_{i2}	...	\bar{y}_{ij}	...	\bar{y}_{iN_2}	\bar{y}_i	S _i ²
.
.
.
N ₁	x _{1N₁}	$\bar{y}_{N_1 1}$	$\bar{y}_{N_1 2}$...	$\bar{y}_{N_1 j}$...	$\bar{y}_{N_1 N_2}$	\bar{y}_{N_1}	S _{N₁} ²
	\bar{y}_j	\bar{y}_1	\bar{y}_2		\bar{y}_j		\bar{y}_{N_2}	$\bar{y}_.$	
	S _j ²	S ₁ ²	S ₂ ²		S _j ²		S _{N₂} ²	S _{..} ²	

11) Загальна середня:

$$\bar{y}_{..} = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \bar{y}_{i.}}{N_1} = \frac{\sum_{j=1}^{N_2} \bar{y}_{.j}}{N_2} = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \bar{y}_{ij}}{N_1 N_2} = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{v=1}^n y_{ijv}}{N_1 N_2 n} \quad (1.70)$$

12) Дисперсія між середніми за рядами:

$$S_1^2 = \frac{1}{N_1 - 1} \sum_{i=1}^{N_1} N_2 n (\bar{y}_{i.} - \bar{y}_{..})^2 = \frac{SS_1}{f_1}, \text{ де } f_1 = N_1 - 1. \quad (1.71)$$

13) Дисперсія між середніми за графами:

$$S_2^2 = \frac{1}{N_2 - 1} \sum_{j=1}^{N_2} N_1 n (\bar{y}_{.j} - \bar{y}_{..})^2 = \frac{SS_2}{f_2}, \text{ де } f_2 = N_2 - 1. \quad (1.72)$$

14) Дисперсія взаємодії двох чинників:

$$S_3^2 = \frac{1}{(N_1 - 1)(N_2 - 1)} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} n [\bar{y}_{ij} - (\bar{y}_{i.} + \bar{y}_{.j} - \bar{y}_{..})]^2 = \frac{SS_3}{f_3}, \text{ де } f_3 = (N_1 - 1)(N_2 - 1). \quad (1.73)$$

15) Залишкова (внутрішня) дисперсія:

$$S_4^2 = \frac{1}{N_1 N_2 (n - 1)} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{v=1}^n (y_{ijv} - \bar{y}_{ij})^2 = \frac{SS_4}{f_4}, \text{ де } f_4 = N_1 N_2 (n - 1). \quad (1.74)$$

16) Повна (сумарна, загальна) дисперсія:

$$S_5^2 = \frac{1}{N_1 N_2 n - 1} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \sum_{v=1}^n (y_{ijv} - \bar{y}_{..})^2 = \frac{SS_5}{f_5}, \text{ де } f_5 = N_1 N_2 n - 1 \quad (1.75)$$

17) Аналіз:

1. Висуваємо нульову гіпотезу відносно взаємодії двох чинників:

$H_0: \sigma_3^2 = \sigma_4^2 = \sigma_\epsilon^2$ – відсутність взаємодії між факторами x_1 і x_2 .

↑ ↑ оцінка

$$S_3^2 \neq S_4^2$$

(чинники x_1 і x_2 можуть або підсилювати один одного (синергізм), або ослаблювати один одного за впливом на y (антагонізм), або діяти незалежно).

2. Перевірка H_0 :

а) Якщо $F_{0p} = \frac{S_3^2}{S_4^2} = \frac{S_3^2}{S_\epsilon^2} > F_{0T}\{\alpha; f_3; f_4\}$, то H_0 відкидаємо з α ($p = 1 - \alpha$) (між чинниками x_1 і x_2

існує взаємодія).

Якщо ступінь взаємодії:

$$\xi_{02}(F) = \frac{F_{0p}}{F_{0T}(\alpha)} \geq 1, 0-1, 15, \quad (1.76)$$

то взаємодією можна знехтувати.

Якщо $\xi_{02} > 1,15-1,3$, то подальші оцінки та висліди будуть приблизними. Якщо $\xi_{02} > 1,3$, то необхідні спеціальні методи аналізу.

б) Якщо $F_{0p} \leq F_{0T}\{\alpha; f_3; f_3\}$, то H_0 приймаємо з α ($p=1-\alpha$) (взаємодія статистично мала, порівняно з помилкою експерименту)

Ступінь малости взаємодії:

$$\xi_{01}(F) = \frac{F_{0T}(\alpha)}{F_{0p}} \geq 1, \quad (1.77)$$

А ступінь ваговости взаємодії при цьому

$$\xi_{02}(F) = \frac{F_{0p}}{F_{0T}(\alpha)} < 1, \quad (1.78)$$

в) Тоді дисперсію помилки $S_4^2 = S_\varepsilon^2$ об'єднують з дисперсією взаємодії S_3^2 , утворюючи нову помилку експерименту $S_6^2 = S_{34}^2$:

$$S_6^2 = S_{34}^2 = \frac{SS_3 + SS_4}{f_3 + f_4} = \frac{f_3 S_3^2 + f_4 S_4^2}{f_3 + f_4} = \frac{SS_6}{f_6} = \frac{SS_{34}}{f_{34}}, \quad (1.79)$$

$$\text{де } f_6 = f_{34} = f_3 + f_4 = (N_1 - 1)(N_2 - 1) + N_1 N_2 (n - 1) = N_1 N_2 n - N_1 - N_2 + 1. \quad (1.80)$$

18) Далі досліджуємо значущість впливу на Y чинника x_1 , порівняно з новою помилкою експерименту, перевіряючи нульову гіпотезу:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_{34}^2.$$

↑ ↑ оцінка

$$S_1^2 \neq S_{34}^2$$

Якщо $F_{1p} = \frac{S_1^2}{S_{34}^2} > F_{1T}\{\alpha; f_1; f_{34}\}$, H_0 відкидаємо з α ($p=1-\alpha$) (перший чинник суттєво впливає на Y).

Ступінь впливу суттєвого першого чинника:

$$\xi_{2(1)} = \frac{F_{1p}}{F_{1T}(\alpha)} > 1,0 \quad (1.81)$$

19) Досліджуємо значущість впливу другого чинника x_2 із залишками несуттєвого впливу:

$$\xi_{1(1)} = \frac{F_{1T}}{F_{1p}} < 1,0 \quad (1.82)$$

Якщо $F_{2p} = \frac{S_2^2}{S_{34}^2} > F_{2T}\{\alpha; f_2; f_{34}\}$, H_0 відкидаємо з α ($p=1-\alpha$) (другий фактор суттєво впливає на Y).

Ступінь суттєвого впливу другого чинника:

$$\xi_{2(2)} = \frac{F_{2p}}{F_{2T}(\alpha)} \geq 1,0 \quad (1.83)$$

Із залишками несуттєвого впливу:

$$\xi_{1(2)} = \frac{F_{2T}(\alpha)}{F_{2P}} < 1 \quad (1.84)$$

20) Тоді маємо фрагменти ($N_1|N_2$) генеральної сукупності, яка має н.з.р. кожна обсягом n з параметрами

$$a_{yij} \leftarrow \bar{y}_{ij}$$

$$\sigma_y^2 \leftarrow S_{34}^2$$

21) Довірчі інтервали та довірча ймовірність для a_{yij} та σ_y^2 :

$$p\left(\bar{y}_{ij} - \frac{S_{34}t_T\{\alpha; f_{34}\}}{\sqrt{n}} < a_{yij} < \bar{y}_{ij} + \frac{S_{34}t_T\{\alpha; f_{34}\}}{\sqrt{n}}\right) = 1 - \alpha; \quad (1.85)$$

ВИСНОВКИ

1. Розроблені методика та методологія дисперсійної аналізи результатів експерименту в хемії та хемічній технології, а саме:

- статистичної рівності (нерівності) двох генеральних дисперсій;
- статистичної рівності (нерівності) двох генеральних середніх;

- статистичної рівності (нерівності) ряду генеральних дисперсій та ряду генеральних середніх в однофакторному експерименті;
- статистичної відмінності двох виборок за їх ознаками;
- статистичної значущості впливу чинників на результати двофакторного експерименту.

2. Розроблені методика та методологія обґрунтування нижніх і верхніх гарантованих толерантних меж за результатами експерименту для внесення даних в нормативні документи.

Використаних джерела інформації

1. Лариков Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов / Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. – Киев: Наукова думка, 1985. – 438 с.
2. Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Мещерякова Н.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: залежність зміни ентальпії від температури та радіусу атомів // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 12, № 1. – 2011. – С. 197-207.
3. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / Михаил Никитович Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с. : ил., табл. – Библиогр.: с. 229-230 (36 назв.).
4. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и допол. – Москва: Наука, 1976. – 280 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце гл.
5. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. и предисловие В.М. Ивановой. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.: ил.
6. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Сіренко О.Г. Методи лінійної множинної кореляції та регресії в хемічному матеріалознавстві // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: 2011. – Вип. XII. – С. 124-132.
7. Володарський Є.Т., Кошева Л.О. Статистична обробка даних: Навчальний посібник. – Київ: Нац. авіац. ун-т, 2008. – 308 с. – ISBN 978-966-598-406-1.
8. Неділько С.А. Математичні методи в хемії: Підручник. – Київ: Либідь, 2005. – 256 с. – ISBN 966-06-0384-3.
9. Михайліченко Б.М. Курс загальної хемії. Теоретичні основи: Навчальний посібник. – Київ: Вид. «Знання» 2009. – 549с. ISBN 978-966-346-712-2.

Сіренко Г.О. – професор, доктор технічних наук, професор кафедри хемії;

Складанюк М.Б. – к.ф.-м.н., доцент кафедри хемії;

Говдяк І.В. – студентка ІV курсу бакалаврату за спеціальністю «хімія»;

Мартинюк М. І. – магістр, здобувач наукової ступені по кафедрі хемії.