

Методичні вказівки до практичних занять з дисципліни
«НАУКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗА ТЕМОЮ МАГІСТЕРСЬКОЇ РОБОТИ»

Метою викладання навчальної дисципліни «Наукові дослідження за темою магістерської роботи» є підготовка магістрів до наукової та виробничо-технологічної діяльності, що передбачає знання принципів проведення наукових досліджень, їх організацію, методів встановлення хімічних і фізико-хімічних властивостей речовини, а також формування навичок розв'язання складної задачі або проблеми хімічних технологій на основі проведення наукових досліджень.

Під час опанування студент обирає методи досліджень за темою дипломної роботи; планує і здійснює експериментальні та теоретичні дослідження за темою дипломної роботи; проводить інтерпретацію і узагальнення отриманих результатів. Результатом наукових досліджень за темою дипломної роботи є нові знання, призначені для створення нових або вдосконалення існуючих матеріалів, продуктів, пристроїв, методів, технологій тощо. При проведенні досліджень студент повинен показати вільне володіння практичними навичками та теоретичними знаннями в рамках освітньо-наукової програми спеціальності «161- Хімічні технології та інженерія».

Практичні заняття за дисципліною «Наукові дослідження за темою магістерської роботи» вдосконалюють вміння та знання студентів щодо використання інструментальних методів аналізу для встановлення властивостей речовини, проведення інтерпретації і узагальнення отриманих результатів, застосування сучасного програмного забезпечення для створення графічних та текстових документів тощо.

Практична робота № 1

**РЕНТГЕНО-ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ: ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА ВСТАНОВЛЕННЯ
ФАЗОВОГО СКЛАДУ РЕЧОВИНИ**

Рентгенівські методи дослідження матеріалів уже тривалий час залишаються основними у вивченні внутрішньої будови речовини. Окрім класичних, сьогодні застосовуються новітні методи для глибшого вивчення атомної і молекулярної структури, аналізу дефектів різного типу, динаміки атомних коливань тощо. Науково-технічний прогрес посприяв автоматизації процесів отримання дифракційних даних та кількісній інтерпретації результатів вимірювань. Методами рентгенофазового аналізу досліджуються тверді тіла та рідини у широкому інтервалі температур. Ефективній роботі сучасних рентгенівських дифрактометрів значною мірою посприяло модернізоване програмне забезпечення та можливість використання різних структурних моделей для інтерпретації дифракційних спектрів багатоконпонентних систем.

Основним завданням рентгенофазового аналізу є ідентифікація різних фаз їх суміші на основі аналізу дифракційної картини, що дається досліджуваним зразком. Основним методом фазового аналізу є метод порошку, який набув широкого поширення через його простоту та універсальність. Поступове вдосконалення методики рентгенофазового аналізу, поліпшення конструкцій рентгенівських камер та рентгенівських установок, широке поширення легкозамінних електронних відпаяних трубок призвели до повсюдного впровадження рентгенофазового аналізу у практику роботи хімічних лабораторій.

При звичайному методі дослідження полікристалічних матеріалів тонкий стовпчик із подрібненого порошку або іншого дрібнозернистого матеріалу висвітлюється вузьким пучком рентгенівських променів із певною довжиною хвилі. Картина дифракції променів фіксується на вузькій смужку фотоплівки, згорнута у вигляді циліндра, по осі якого розташовується досліджуваний зразок. Порівняно рідше застосовується зйомка на плоску фотографічну плівку. Принципова схема методу дано на рис.1.

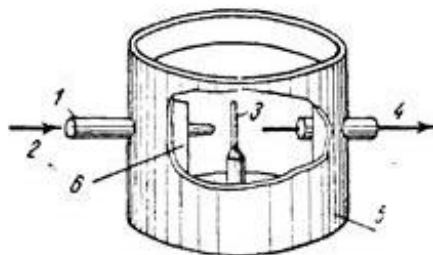


Рис.1 – Принципова схема зйомки методом порошку: 1 – діафрагма; 2 – місце входу променів; 3 - зразок; 4 - місце виходу променів; 5 – корпус камери; 6 - (фотоплівка)

Застосувавши рентгенофазовий аналіз можна здійснити ідентифікацію фаз в одно- та багатофазних речовинах. Перевагами цього методу є його висока чутливість та експресність. Крім того, фазовий метод належить до неруйнівних методів аналізу. Поряд з якісним, в практиці поширений метод кількісного аналізу, завдяки якому можна визначити об'ємний вміст фаз у багатофазному зразку.

Визначення фазового складу речовини є одним з найважливіших завдань фізико-хімічного аналізу, оскільки від фазового складу суттєво залежать фізичні властивості речовин. Рентгенівський фазовий аналіз широко використовують для дослідження фазової рівноваги та фазових переходів у композитних матеріалах. Важливою сферою застосування методу в практичній діяльності є неруйнівний контроль технологічних процесів обробки матеріалів. Відзначимо, рентгенофазовий аналіз є не надто чутливим до просторових неоднорідностей, зумовлених флуктуацією хімічного складу фази. Наявність неоднорідностей практично не впливає на положення та інтенсивність дифракційних максимумів і тому не зменшує достовірності результатів фазового аналізу.

Дифракційний спектр однофазного зразка характеризується чітко визначеним набором міжплосинних відстаней (d) та інтенсивностей дифракційних ліній (I). Якщо ж у зразку є присутніми декілька (m) фаз, то його дифракційний спектр є суперпозицією дифракційних спектрів окремих фаз:

$$\sum_{j=1}^m \{d_i, c_j I_i\}_j,$$

де j - індекс фази, i - індекс дифракційного максимуму фази, c_j - постійна величина.

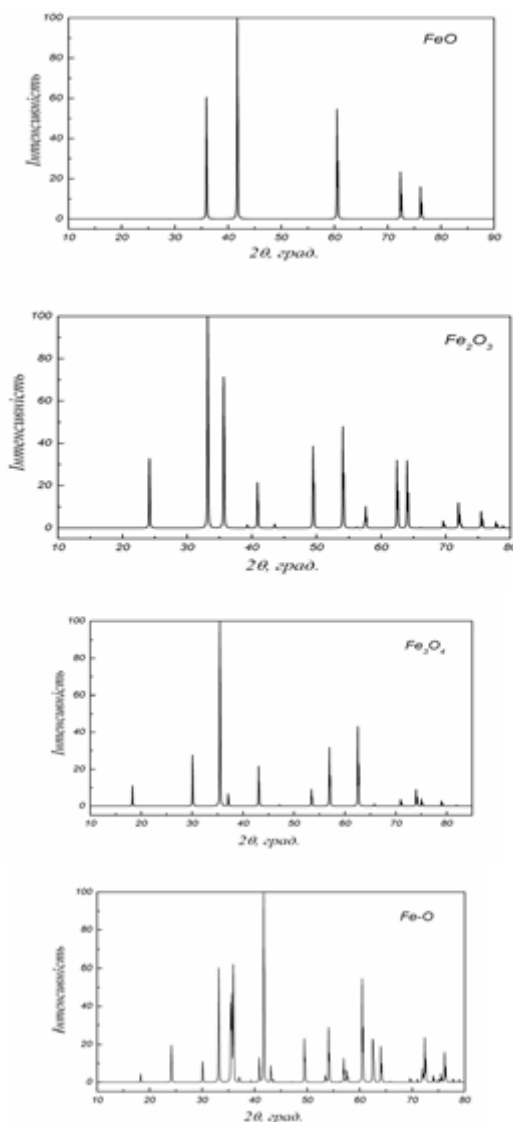


Рис.2 – Дифрактограма невідомого зразка (Fe-O) та її порівняння з еталонними спектрами

Завданням фазового аналізу є розклад дифракційного спектра зразка на спектри його фазових компонентів. Основним методом пошуку фазових складників є зіставлення наперед відомих спектрів фаз-еталонів та експериментального спектра зразка. При цьому критерієм присутності певної фази у зразку є наявність у спектрі зразка всіх ліній еталона. Те, що у спектрі зразка немає найсильніших ліній еталону свідчатиме про відсутність цієї фази.

До прикладу, на рис.2 зображено дифракційний спектр невідомого зразка порівняно з теоретичними дифрактограмами різних оксидів заліза (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4). Фазовий аналіз дифрактограми показав, що всі лінії зразка збігаються за положенням з лініями еталонних спектрів, а отже даний зразок є сумішшю оксидів заліза.

Практична робота № 2

ТЕРМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ: ТЕОРІЯ І ПРАКТИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ДЕГІДРАТАЦІЇ ТА ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ РЕЧОВИНИ

У 60-ті роки ХХ століття починається бурхливий розвиток термічних методів дослідження, ставши самостійною областю науки, межі якої досить умовні. Протягом останніх десяти років методи термічного аналізу знайшли широке застосування у аналітичній хімії. Були засновані три товариства, що займаються проблемами термічного аналізу: Північноамериканське товариство термічного аналізу (NATAS), Міжнародна конфедерація з термічного аналізу (ІСТА) та Товариство калориметрії та термічного аналізу (Японія).

В останні роки було продемонстровані великі можливості цих методів для отримання цінної інформації про будову, склад і властивості твердих тіл і рідин різної природи, про фізичні та хімічні процеси, що протікають у них при нагріванні чи охолодженні.

У цій роботі розглянемо методи термічного аналізу. Під термічним аналізом у роботі будуть розумітися методи, в яких досліджується будь-який фізичний параметр системи в залежності від динамічної функції температури. Вимірювання, виконані за постійної температури, як правило, розглядатися не будуть

До методів цього типу у певному сенсі можна віднести всі фізичні методи, що дозволяють отримати інформацію типу параметр - температура. В роботі докладно буде розглянуто термічні методи: динамічна термогравіметрія (ТГ), диференціальний термічний аналіз (ДТА) та диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) У курсовій роботі наведено, розглянуто методичні питання, оцінено порівняльні переваги та недоліки окремих методів, виявлено джерела помилок.

Термічний аналіз – метод дослідження фізико-хімічних і хімічних перетворень речовин під впливом температури, а також розділ матеріалознавства, що вивчає зміну властивостей матеріалів під впливом температури.

Зазвичай виділяють кілька методів, що відрізняються один від одного тим, яка властивість матеріалу вимірюється:

- Диференціально-термічний аналіз (ДТА): популярний метод термічного аналізу для вимірювання ендотермічних та екзотермічних переходів в залежності від температури.
- Диференційно-скануюча калориметрія (ДСК): це термоаналітична методика, в якій різниця в кількості тепла, необхідного для підвищення температури зразка та еталон, вимірюється як функція температури. І зразок, і еталон підтримуються за практично однакової температури протягом усього експерименту. Як правило, температурна програма для аналізу ДСК розроблена таким чином, що температура утримувача зразка лінійно збільшується як функція часу. Контрольний зразок повинен мати певну теплоємність у діапазоні температур, що підлягають скануванню.
- Термогравіметричний аналіз (ТГА): метод термічного аналізу, при якому реєструється зміна маси зразка досліджуваної речовини або продуктів реакції в залежності від температури, що змінюється за певною програмою, або від часу (ізотермічно).
- Термомеханічний аналіз (ТМА): використовується для характеристики лінійного розширення, скляних переходів і точок розм'якшення матеріалів, застосовуючи постійну силу до зразка при зміні температури.
- Дилатометрія (Діл) - вивчають залежність зміни розмірів тіла під дією зовнішніх умов. Предметом дилатометрії є визначення наступних характеристик теплого розширення твердих матеріалів: зміни довжини і коефіцієнтів лінійного розширення; ходу перетворень в процесі нагрівання, охолодження, при ізотермічній витримці, а також критичних температур (при фазових переходах тощо) для цих процесів. Для речовин, що знаходяться в рідкому або газоподібному стані, розглядають тільки об'ємне розширення.
- Динамічний механічний аналіз (ДМА): застосовується для досліджень залежності механічних та в'язкопружних властивостей матеріалів від температури, часу та частоти при впливі періодичних навантажень. Метод дозволяє аналізувати термопластичні та термореактивні полімери, композитні матеріали, еластомери, кераміку, метали, адгезиви, фарби та лаки, плівки та волокна, композити, харчові продукти, фармацевтичні продукти, жири та олії, конструкційні матеріали.
- Діелектричний термічний аналіз (ДЕТА): діелектрична проникність та коефіцієнт втрат. Методика аналогічна динамічному механічному аналізу, за винятком того, що замість механічної сили використовується електричне поле, що коливається.
- Аналіз газів, що виділяються (ГТА): аналіз суміші газів для визначення їхнього кількісного й якісного складу. Методи газового аналізу ґрунтуються на хімічних, фізико-хімічних і фізичних властивостях компонентів газової суміші, особливо на різних температурах конденсації і кипіння.

- Термооптичний аналіз (ТОА): Вимірювання оптичних властивостей під дією температур.
- Візуально-політермічний аналіз (ВПА): зміна форми зразка.
- Лазерний імпульсний аналіз (ЛІА): температурний профіль.
- Термомагнітний аналіз (ТМагА): магнітні властивості.

Під синхронним термічним аналізом (СТА) зазвичай розуміють спільне використання термогравіметрії (ТГА) та диференціально-скануючої калориметрії (ДСК) одного і того ж зразка на одному інструменті. У цьому випадку умови експерименту практично однакові для обох сигналів (атмосфера, швидкість потоку газу, тиск насиченої пари над зразком, швидкість нагрівання та охолодження, термічний контакт зразка з тиглем та датчиком температури, ефект випромінювання тощо). Отримана інформація може бути ще більш розширена при оснащенні інструменту СТА системою аналізу газової фази (ГТА) - ІЧ-Фур'є спектроскопією (ІЧ-Фур'є) або мас-спектрометрією (МС). Інші (менш поширені) методи ґрунтуються на вимірі звуку або емісії світла від зразка, електричного розряду від діелектричного матеріалу або механічної релаксації у навантаженому зразку. Об'єднуючою сутністю всіх перерахованих методів і те, що відгук зразка записується залежно від температури (і часу). Зазвичай зміна температури здійснюється за задалегідь заданою програмою або це безперервне збільшення або зменшення температури з постійною швидкістю (лінійне нагрівання/охолодження), або серія вимірювань при різній температурі (ступінчасті ізотермічні вимірювання).

Використовуються і більш складні температурні профілі, що використовують осцилюючу (зазвичай у вигляді синусоїдальних або прямокутних коливань) швидкість нагрівання (Термічний аналіз з модульованою температурою) або змінюють швидкість нагрівання у відповідь зміну властивостей системи (Термічний аналіз контрольований зразком). Крім управління температурою зразка також важливо керувати середовищем, в якому проводяться вимірювання (наприклад, атмосферою). Вимірювання можуть бути виконані на повітрі або серед інертного газу (наприклад, аргону або гелію). Також використовується відновне або хімічно активне газове середовище, зразки поміщаються у воду чи іншу рідину. Обернена газова хроматографія є методикою, яка вивчає взаємодію газів і парів з поверхнею - вимірювання часто проводяться при різних температурах, так що вони можуть бути розглянуті як один з різновидів термічного аналізу.

Атомно-силова мікроскопія використовує тонкий зонд для відображення топології та механічних властивостей поверхонь з високою роздільною здатністю. Керуючи температурою гарячого зонда та/або зразка можна реалізувати метод термічного аналізу з просторовим дозволом. Термічний аналіз також часто використовується як один із основних методів вивчення теплопередачі через структури. Базові дані для моделювання поведінки та властивостей таких систем отримують вимірюючи теплоємність та теплопровідність.

Дослідження процесу дегідратації дигідрофосфату калію

Дегідратація дигідрофосфатів лужних металів – це основний шлях синтезу конденсованих фосфатів, що знаходять застосування в ряді областей народного господарства. Вивчення процесів дегідратації було предметом численних досліджень, проте немає єдиної думки про схеми перетворень і склад проміжних продуктів, що утворюються. Як приклад використання термічних методів аналізу розглянемо ТГ, ДТГ і ДТА криві дегідратації дигідрофосфату калію.

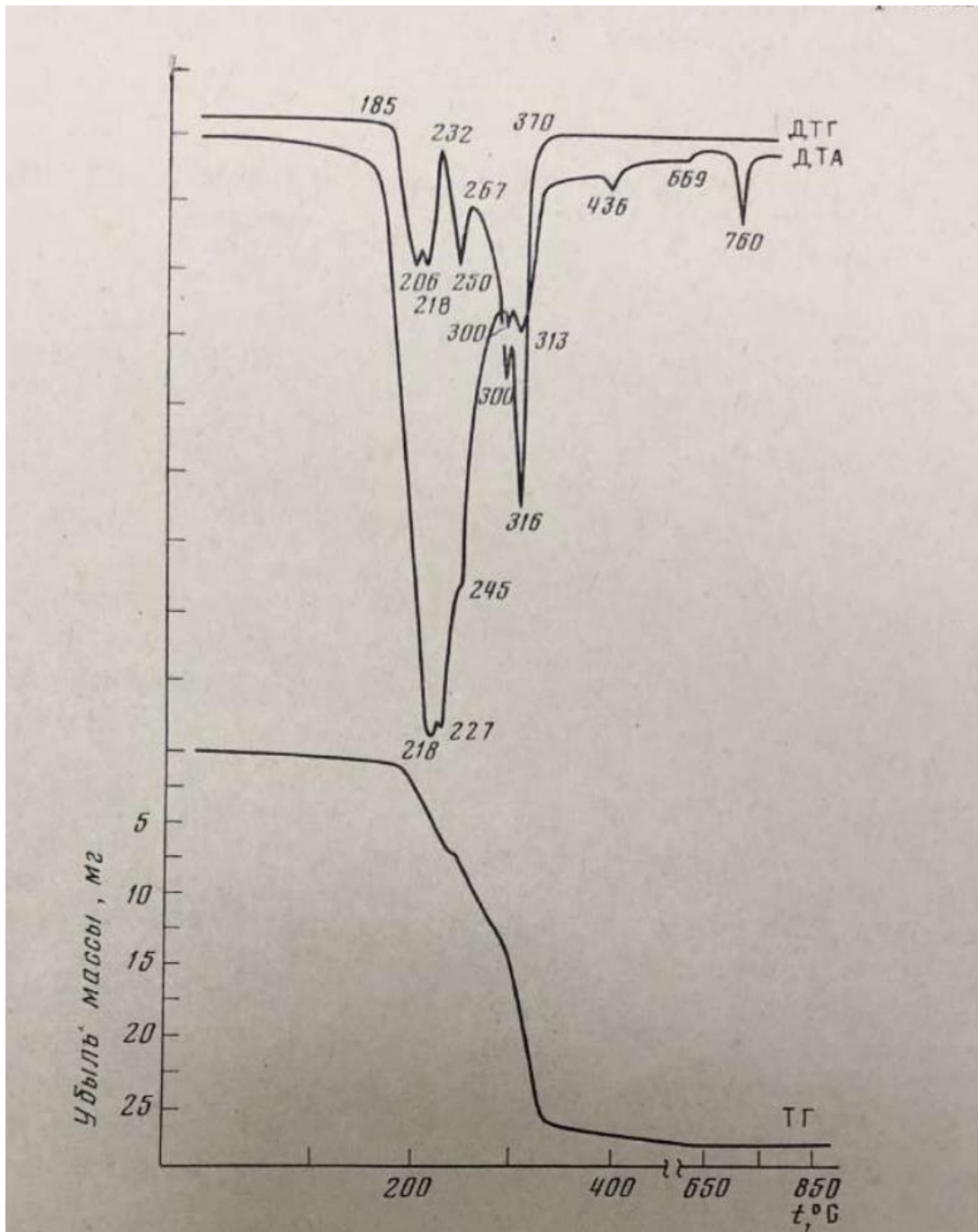


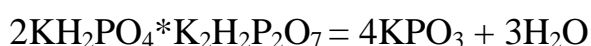
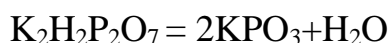
Рис. – ТГ, ДТГ і ДТА криві для процесу дегідратації K_2HPO_4 на повітрі.

Термогравіметричні дослідження проведені при атмосферному тиску в інтервалі температур 20-900^oC і швидкості нагрівання 10 град/хв. Наважка зразка становила 200-3000 мг. Помилка визначення температури 4-5^oC. Кінетичні розрахунки проводили за даними кривої втрати маси ТГ та кривої ДТГ з урахуванням точок перегину на кривій ДТГ.

Відповідно до даних рисунку, процес термічної дегідратації дигідрофосфату калію протікає в п'ять стадій втрати маси: перша і друга стадії, що не розділяються в інтервалі температур 185-232^oC з максимальними швидкостями дегідратації при 206^oC і 218^oC, третя стадія в інтервалі температур 267-370^oC з максимальними швидкостями дегідратації при 300^oC і 316^oC. В інтервалі температур 185-232^oC дегідратація КН₂РО₄ супроводжується втратою 0,25 моля води на моль КН₂РО₄ і характеризується двома ендотермічними ефектами при 218^oC і 227^oC і двома ефектами втрати маси на кривій ДТГ. Очевидно, на цій стадії дегідратації паралельно протікають дві реакції з утворенням кислого пірофосфату калію та подвійної солі:



В інтервалі температур 232-370^oC дегідратація КН₂РО₄ супроводжується втратою 2,89 молей води на моль продукту, що утворився на першій стадії, і характеризується трьома ендотермічними ефектами при 250^oC, 300^oC і 316^oC. Ефект в інтервалі температур 232-267^oC з максимальною швидкістю перетворення при 250^oC, мабуть, пов'язаний із затримкою процесу дегідратації при утворенні на продукті плівки твердого поліфосфату калію, яка є непроникною для пари, що виділяється. Очевидно, що на цій стадії дегідратації паралельно протікають дві реакції утворення КРО₃.



Поліфосфат калію остаточно зневоднюється в інтервалі температур 370-535^oC. Відсутність води в ньому підтверджено методом ІЧ-спектроскопії за відсутністю поглинання в області 1610 та 3450-3600 см⁻¹. Безводний поліфосфат калію поліморфно перетворюється за при температур 436 і 669^oC і плавиться при 760^oC. Практичне накладання ефектів втрати маси на кривій ДТГ в інтервалах температур 185-232^oC і 267-370^oC свідчить про близькість кінетичних параметрів реакцій, що протікають на цих стадіях дегідратації КН₂РО₄. Тому можна вважати, що процес дегідратації КН₂РО₄ протікає в дві кінетичні стадії відповідно у зазначених інтервалах температур. Кінетичні розрахунки проводили для першого ступеня за параметрами точки перегину кривої ДТГ при 218^oC і для другого ступеня за параметрами точка перегину кривої при 316^oC.

Практична робота № 3

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЯК МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ В ХІМІЇ І ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ

Моделювання ХТП здійснюється під час їх дослідження, на стадії проектування нових виробництв і для визначення оптимальних параметрів технологічного режиму діючих апаратів. Воно створює можливість переходу від дослідницької роботи до проектної, від лабораторних досліджень до реалізації процесу у виробничих умовах.

Моделлю може служити математичний опис (тобто система математичних рівнянь) конкретного виробництва або його стадії, розв'язуванням якої знаходять потрібні величини. Моделлю можуть служити також апарати невеликих розмірів, наприклад, лабораторна установка чи окремий лабораторний реактор. Отже, розрізняють модель і об'єкт моделювання, тобто апарат цієї самої конструкції, але невеликих розмірів.

Застосовуються різні методи моделювання хіміко-технологічних процесів і апаратів. Їх орієнтовно можна розділити на три типи, а саме:

- математичне моделювання;
- фізичне моделювання;
- моделювання методом масштабного переходу на підставі певних часткових співвідношень (метод масштабування).

Математичне моделювання.

Математичне моделювання охоплює низку послідовних операцій, першою і найголовнішою з яких є відтворення процесу у вигляді математичних залежностей, що зв'язують між собою головні параметри впливу на цей процес з урахуванням граничних умов. На підставі цих математичних залежностей складається алгоритм (програма) розв'язання отриманої системи рівнянь.

Другий етап математичного моделювання полягає в тому, що за допомогою алгоритму змінюються різні параметри, вибираються оптимальні умови, які забезпечують найефективніший перебіг процесу (одержання найкращих показників цього процесу – найвищого виходу цільового продукту, найбільшої селективності, найвищих ступенів перетворення сировини і використання енергії тощо).

Завершальною операцією математичного моделювання є перевірка відповідності одержаних на моделі значень об'єкта моделювання. Для цього процес здійснюється спочатку на збільшеній установці, а потім і у виробничих умовах за визначених на моделі оптимальних параметрів процесу, що служить підставою для порівняння одержаних показників. Якщо ці показники для об'єкта моделювання значно відрізняються від одержаних значень на моделі, вносяться

відповідні корективи в модель, і процес знову прораховується за допомогою алгоритму.

Фізичне моделювання.

Фізичне моделювання передбачає вивчення ХТП безпосередньо на моделі, тобто в апаратах різних розмірів. При цьому експериментально визначається вплив фізичних параметрів і лінійних розмірів моделі на показники процесу. Експеримент здійснюють безпосередньо на системі, яку досліджують, а одержані дослідні дані обробляють складанням критеріальних рівнянь, використовуючи загальний метод подібності або метод аналізу розмірностей. Ступінь впливу кожного параметра визначається експериментально і виражається показниками степенів біля критеріїв, до яких входить цей параметр.

Необхідно зауважити, що для складних систем і процесів одержують великий набір критеріїв, які іноді стають несумісними. Процес, що досліджується, доводиться відтворювати в декілька етапів і поступово переходити від менших масштабів до більших, закономірно змінюючи лінійні розміри апаратів на підставі теорії подібності.

Порівняно з математичним фізичне моделювання має нижчу точність. Це зумовлюється насамперед тим, що в критеріальному рівнянні шуканий критерій визначається як добуток критеріїв. Насправді ж відповідний показник описується складною системою диференціальних рівнянь, що охоплюють множину факторів, які впливають. І нарешті, найсуттєвішим недоліком методу фізичного моделювання є той, що критеріальні рівняння можна застосовувати лише в тих межах зміни параметрів, які досліджувались на модельних установках.

Метод масштабування.

Моделювання методом масштабного переходу на підставі певних часткових співвідношень застосовується переважно тоді, коли немає ні повного математичного опису процесу, ні критеріальних рівнянь. Для моделювання в цьому випадку використовують відповідні технологічні параметри подібних або аналогічних виробництв. Метою масштабування є досягнення в більшому масштабі (на об'єкті) оптимальних умов, одержаних в меншому масштабі (на моделі). При цьому, як і у випадку математичного та фізичного моделювання, використовують теорію подібності. Для досягнення повної подібності процесів необхідно дотримуватись геометричної і гідродинамічної подібності, подібності процесів масообміну і теплопередачі, а також хімічної подібності. Слід зауважити, що масштабування є найменш точним методом моделювання і вимагає великого досвіду та інтуїції від дослідника і проектанта.

Практична робота № 4

СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА ДАНИХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВИМІРЮВАНЬ В ХІМІЇ І ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ

Математична теорія експерименту базується на двох концепціях: концепції випадкової помилки¹ і концепції моделі. Відповідно до концепції випадкової помилки, результати переважної більшості експериментів включають випадкові помилки. Відповідно до концепції моделі, ще до проведення експерименту необхідно знати яка математична модель буде створюватись по його результатам.

Таким чином, для ефективного проведення експерименту необхідно заздалегідь вибрати загальний вид моделі і сформулювати мету експерименту як визначення параметрів моделі. При цьому слід враховувати ймовірність отримання випадкових помилок, тобто вміти проводити статистичну обробку

У більшості випадків результати експериментів вдається інтерпретувати у термінах перевірки гіпотез. Стандартна процедура перевірки гіпотез заключається у наступному: *по вибірковим даним розраховують критерій перевірки і потім його значення порівнюють з критичними значеннями, що зведені у спеціальні таблиці.*

Приклади найпоширеніших критеріїв перевірки гіпотез:

1) Критерій виключення грубої помилки.

Якщо один чи декілька результатів явно відрізняються від інших, то можна припустити, що це результат грубої помилки (промаху) і його необхідно виключити з результатів експериментів. Критерій виключення грубої помилки розраховують по формулі:

$$r = \frac{|x_i - \bar{x}|}{S \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \quad (1)$$

де x_i – підозрілий результат, \bar{x} - середнє арифметичне ($\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_1^n x_i$), n – число вимірювань, S – вибіркове середнє арифметичне відхилення, яке знаходиться як корінь квадратний з дисперсії S^2 :

¹ Відповідно до теорії ймовірностей і математичної статистики, випадкова помилка – це та, точне значення котрої в експерименті, що має бути проведеним, неможливо передбачити. Головна математична характеристика випадкової помилки – її ймовірність. Вона вимірюється від 0 до 1 і характеризує середню частоту її появи при проведенні вимірювань.

$$S^2 = \frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1} = \frac{1}{n - 1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2)$$

2) Критерій Фішера (критерій порівняння двох дисперсій).

Задача порівняння двох дисперсій виникає при необхідності порівняння точності двох рядів експериментальних вимірювань. Критерієм перевірки слугує відношення більшої оцінки дисперсії до меншої – це критерій Фішера:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (3)$$

Якщо розраховане значення критерію Фішера менше табличного, то модель можна вважати адекватною. При пошуку критичного значення у таблицях слід враховувати, що воно залежить від трьох аргументів: числа ступенів свободи (f_1) при оцінюванні чисельника S_1^2 , числа ступенів свободи (f_2) при оцінюванні знаменника та ступеню значущості (α).

3) Критерій Кокрена (критерій порівняння більш ніж двох дисперсій).

Порівняння більш ніж двох дисперсій по критерію Фішера не проводять з причини того, що фактичний рівень значущості перевищує той, який приведено у таблицях. Використовують іншу таблицю із критичними значеннями критерію Кокрена:

$$G = \frac{\max S_i^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} \quad (4)$$

Критерій визначається як відношення найбільшої дисперсії до суми усіх дисперсій (N – число дисперсій). Цим критерієм можна користуватись лише за умови, коли всі дисперсії розраховані по однаково числу ступенів свободи (тобто число вимірювань у всіх серіях однаково). Критичне значення величини G у таблиці залежить від числа дисперсій (N), ступеню значущості (α) і числа ступенів свободи ($f = n - 1$).

Якщо дисперсії відповідають критерію Фішера або Кокрена, то їх називають однорідними. Однорідні дисперсії можна усереднювати, тобто розраховувати єдину дисперсію по усій сукупності вимірювань:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (f_i S_i^2)}{\sum_{i=1}^N f_i} \quad (5)$$

4) Критерій Стьюдента для порівняння середніх значень.

Якщо серії вимірювань виконані із різною точністю, то процедура порівняння середніх значень різко ускладнюється. Для однорідних дисперсій порівняння середніх значень можна проводити по формулі:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (6)$$

Отже, цим критерієм можна користуватись лише за умови, коли всі дисперсії розраховані по однаковому числу ступенів свободи (тобто число вимірювань у всіх серіях однаково). При пошуку критичного значення критерію Стьюдента у таблицях слід враховувати, що воно залежить від числа ступенів свободи ($f = n-1$) та ступеню значущості (α).

Рекомендована література

1. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. Основные положения, примеры и задачи – Киев: Вища школа, 1976. – 219 с.
2. Рузинов Л.П., Слободникова Р.И. Планирование эксперимента в химической технологии. – М.: Химия, 1980. – 280 с.
Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия, 1984. 168 с.
3. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 261 с.
4. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
5. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
6. Дутчак Я. Й. Рентгенівський практикум: навч.-метод. посібн. – Львів: Видавниче об'єднання «Вища школа», 1975. – 92 с.
7. Фарбер В. М. Дифракційні методи аналізу: навч. посібник / В. М. Фарбер, А. А. Архангельська - Єкатеринбург, 2004. - 113 с.
8. Уманський Я. С. Рентгенографія металів та напівпровідників / Я. С. Уманський - М.: Металургія, 1979. - 313 с.
9. Ліпатов Ю. С. Рентгенографічні методи вивчення полімерних систем / Ю.С. Ліпатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Є. Кругляк - К.: Наукова думка, 1982. - 296 с.
10. Авдюхіна В. М. Рентгенографія. Спец практикум, під заг. ред. А. А. Кацнельсона / В. М. Авдюхіна, Д. Батур, В. В. Губенко та ін - М.: Видавництво Московського університету, 1986. - 240 с.
11. Уендландт У. Термические методы анализа / переклад за ред.: В.А. Степанова, В.А. Берштейна, Москва; 526 с. (1978).
12. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв. Навчальний посібник у 2-х частинах / За ред. О.Я. Лобойко і Л.Л. Товаржнянського. – Харків: Вид-во НТУ “ХП”. – 2001. – 480 с.