6 Дәріс

Химиялық талдаудың метрологиялық негіздері.

Метрология (грекше *metron* – өлшеу және *logos* – ұғым, ілім, ғылым) – өлшеу туралы, өлшеудің әдіс-тәсілдері туралы ғылым. Метрологияның әртүрлі ғылым салаларындағы, соның ішінде химиялық анализдегі маңызы өте зор. Химиялық анализ метрологиясы стандарттауда, өнеркәсіпті интенсивтендіруде, өнімнің сапасын жоғарылатуда, қоршаған ортаны қорғауда және т.б. маңызды орын алады.

Химиялық анализ – күрделі және көп сатылы үдеріс. Кез-келген нысанның анализін мынадай кезеңдерге бөлуге болады: мақсатты айқындау, әдіс пен анализ жобасын таңдау, сынаманы таңдау, сынаманы анализге дайындау, өлшеу жүргізу, өлшеу нәтижелерін өңдеу. Мұндай бөлу шартты: әрбір кезең салыстырмалы түрде күрделі болуы және көптеген жеке сатылардан тұруы мүмкін. Осы тарауда біз химиялық анализ әдісін таңдау мен өлшеу нәтижелерін өңдеуді, сонымен бірге «өлшеу» кезеңінің кейбір жалпы ережелерін қарастырамыз.

Химиялық анализдің негізгі мақсаты – зат мөлшерін анықтау, сондықтан, анализ кезеңдерін қарастырудан бұрын осы оқулықта қолданылатын зат мөлшерінің өлшем бірліктері мен концентрацияны белгілеу жолдарын келтірсек.

**Химиялық анализдің қателері. Қателер классификациясы**

Әрбір жеке әдістің теориялық және практикалық мәселе­леріне қателердің пайда болу көздерін талдауды кіргізу қажет, себебі әрбір әдіске өзіндік ерекшеліктер тән.

Қателердің пайда болу жағдайлары мынадай: 1) сынаманың алу кезінде; 2) сынаманы анализге дайындау кезінде; 3) сигналдардың пайда болуы, берілуі және тіркелуі кезінде; 4) анықталатын компоненттердің мөлшерін бағалау кезінде. Қателер кез-келген өлшеулерге серіктес болып келеді. «Қате» деген ұғымның қарапайымдылығы мен дағдылы нәрсе болуына қарамастан, оны теориялық жағынан ұғыну өте күрделі және өлшеудің қолданылу мақсаттары үшін оның маңызы өте зор.

Әрбір анализдің нәтижесі (Χөлш.) екі құрамдас бөліктен тұрады: нақты мәннен (Χнақ.) және анализ қатесінен (Қ.):

*Χөлш. = Χнақ. + Қ.*

*Анализдің қатесі деп анализ нәтижесінің өлшенетін ақиқат мәннен ауытқуын айтады.*

Қатені бірнеше жолмен классификациялауға болады. Қатені көрсету тәсіліне байланысты абсолютті және салыстырмалы деп, байқалу сипатына байланысты – систематикалық (жүйелі) және кездейсоқ, параллельді түрде жүргізілген анықтау нәтиже­лерін өңдеу тәсіліне байланысты – орташа арифметикалық және орташа квадраттық деп бөледі.

2.1-кесте

**Кездейсоқ және жүйелі қателердің салыстырмалы сипаттамасы**

|  |  |
| --- | --- |
| **Жүйелі қателер** | **Кездейсоқ қателер** |
| 1. Белгілі себептерден туын­дайды немесе оның себеп­терін химиялық ана­лиз рәсімін жіктеп қа­рас­тыру арқылы анықтауға болады. | 1. Анықталмаған, көзге түсетіндей себебі жоқ, басқаша айтқанда, себептері көп болғандық­тан, анализдің жалпы нәтижесіне олардың әрқайсысының тигізетін әсері болмашы ғана. Жекелеп қарастырудың мағынасы жоқ. Бақы­лауға көнбейтін айнымалыларды тудырады, аспаптар мен сезім мүшелерінің мүмкіндігі төмен болуынан пайда болады. |
| 2. Аналитик үшін маңыз­ды. | 2. Үлкен кездейсоқ қате салыстырмалы дұрыс нәтижелермен қабаттаса жүруі мүмкін. |
| 3. Мәні бойынша тұрақты немесе белгілі заңдылық бойынша өзгереді. Анализ нәтижелеріне оң не теріс қосынды болатын жүйелі қате кіруі мүмкін. | 3. Жалпы кездейсоқ қате абсолюттік мәні бойынша да, таңбасы бойынша да тұрақты емес. Оның абсолюттік мәні неғұрлым көп болса, ықтималдығы соғұрлым аз. |
| 4. Бағалануы: есептелген, әлде эксперимент қою ар­қы­лы алынған түзетуді енгізу арқылы немесе жүйелі қатені тудыратын себепті жою арқылы. | 4. Ықтималдықтар теориясы негізінде қарас­тырылады, кездейсоқ шаманың үлестірім функ­циясымен сипатталады. Бағалау үшін математикалық статистика әдістері қолданы­лады. |

2.2-кесте

**Қателерді «п-варианттан» тұратын таңдама үшін есептеудің әдістері бойынша топтау**

|  |  |
| --- | --- |
| **Қатенің түрі** | **Математикалық өрнек** |
| 1. Абсолютті қате | - хақиқ , мұндағы  - алынған мән,  хақиқ- ақиқат мән. |
| 2. Салыстырмалы қате  3. Салыстырмалы пайыздық қате |  |
| 4. Ауытқу – d  а) Абсолютті ауытқу dі | Мұндағы  – орташа мән |
| b) Орташа ауытқу, |  |
| 5. Орташа квадраттық  a) Дисперсия (V немесе S2)  b) Жеке бірлікті анықтаудың стандартты ауытқуы немесе S (ОКА – орташа квадратты ауытқу; ОҚҚ – орташа квадраттық қате).  c) - орташа нәтиженің стандартты ауытқуы (арифметикалық орта мәннің ОҚҚ-і)  d) салыстырмалы стандартты ауытқу |  |

Анализдің абсолютті қатесін  деп белгілейді, оны мына теңдеумен анықтайды:

,

бұндағы,  – анализ нәтижесі,  – анализденетін компоненттің сынамадағы ақиқат мөлшері.

*Абсолютті қатенің өлшенетін ақиқат мәнге қатынасын анализдің салыстырмалы қатесі дейді.*

Әдетте салыстырмалы қатені пайызбен, кейде бірлік үлесімен де көрсетеді:



Анализденетін компоненттің сынамадағы ақиқат мәні анализ нәтижесінде қатенің болуына байланысты белгісіз болып қалады. Тәжірибеде есептеу барысында ақиқат мәннің орнына шын мәнінде болатын мәнді қолданады, ол бірнеше параллельді анықтаулардың орташа арифметикалық мәніне тең болады.

Өлшеу қатесі көптеген факторларға байланысты болады: қолданылатын құрылғылардың қандай дәлдік класына жататындығына, өлшеу әдістемесіне, байқаушының индиви­дуальды (жеке) қабілеті мен ерекшеліктеріне және т.б.

**2.4.1. Жүйелі қателер**

*Анализдің қайталап өлшегенде тұрақты болып қалатын немесе белгілі бір заңдылыққа сәйкес өзгеретін қатесін систематикалық (жүйелі) қате деп атайды.*

Жүйелі қатенің таңбасы бір тәжірибеден екіншіге ауысқанда өзгермейді. Жүйелі қате нәтижені тек қана төмендетеді немесе тек қана жоғарлатады.

Жүйелі қателердің пайда болу себептері мен олардың көздері алуан түрлі болады. Байқалу сипатына байланысты жүйелі қатені бірнеше түрге бөлуге болады – тұрақты, про­грессивті (қарқынды) және басқалары. Жиі кездесетін түрі – тұрақты жүйелі қателер, олардың мәндері ұзақ уақыт бойы сақталады.

Прогрессивті (қарқынды) қателер үздіксіз өседі немесе кемиді. Пайда болу себептеріне байланысты жүйелі қателерді инструментальды қате, әдістің қатесі, субъективті қате және т.б. деп бөледі.

Инструментальды (аспаптық немесе құралдық) қате анализ барысында әртүрлі құралдар мен құрылғыларды қолданумен байланысты болады. Аналитикалық тәжірибеде қолданылатын құралдар мен құрылғылар дәлдіктің белгілі бір класымен сипатталады, көп жағдайда инструментальды қатені дәлдігі жоғары класқа сәйкес келетін құрал не құрылғыны қолданып төмендетуге болады. Инструментальды қатенің көзі ретінде дәлденбеген салмағы әртүрлі гирлерді, калибрленбеген өлшем ыдыстарын, спектрофотометрдің призмасының қозғалуын, фотоэлементте қараңғылаушы токтың пайда болуын және т.б. айтуға болады. Көбінесе бұндай қателерді калибрлеу кезінде немесе құрылғының көрсетулерін басқа дәлдігі жоғары құрылғының нәтижесімен салыстыру арқылы алынған түзету крэффициенттерін енгізіп мейлінше төмендетуге болады.

Құрылғылардың тозуы, ескіруі және істен шығуы әдетте сырт көзге байқалмайды, сондықтан олардың жұмысқа қабілеттігін белгілі деңгейде ұстап тұру үшін оларды тексеруден өткізеді және градуирлейді. Құралдар мен құрылғыларды тексеруден өткізу заңды түрде және метрологиялық қызмет орындарының қатысуымен іске асырылуы тиіс.

Әдістің қатесі анализденетін жүйенің қасиетіне, яғни тұндыру немесе жуу кезіндегі тұнбаның ерігіштігіне, қосарлана­тұнуға, фотометрленетін ерітінділердің уақыт бойынша тұрақсыздығына, реакцияның толық жүрмеуіне және т.б. байланысты болады.

Сонымен қатар анықталатын компонентке кедергі әсер ететін қоспасы бар реактивті қолдануда жүйелі қатені тудырады. Реактивті алдын ала жақсылап тазарту жүйелі қатені нөлге дейін төмендетуге және жоюға мүмкіндік береді. Әдістемелік қателер көп жағдайда байқалмай қалады. Оперативті және жеке, немесе субъективті қателердің маңызы зор, өйткені олар анализ барысында орындалатын операциялармен, әсіресе аналитиктің квалификациясымен және оның жеке қабілеттерімен байланысты. Мысалы, аналитиктің титрлеу кезіндегі индикаторлар түсінің ауысуын дәл анықтай білуі өте маңызды.

Әдетте, жүйелі қатені дер кезінде табу және оны ескеру міндетті. Жүйелі қатені табудың практикада кең тараған тәсілі анализді тәуелсіз әдіспен орындау, яғни бос тәжірибе жасау және стандартты үлгілер анализін орындау.

Бос тәжірибе кезінде көбінесе алынған нәтиже жүйелі қатені көрсетеді немесе дұрыс нәтиже алу үшін оның мәнін сынаманың аналитикалық сигналының мәнінен шегеріп тастайды.

Жүйелі қатені табудың қолайлы және жиі қолданылатын тәсілі стандартты үлгілер анализінің нәтижесін стандартты үлгінің паспорттағы мәндерімен салыстыру болып табылады. Стандартты үлгілер – бұлар әртүрлі материалдар, анықталатын элементтің олардың құрамындағы мөлшері жоғары дәрежелі дәлдікпен белгілі болады. Оларды әртүрлі аналитикалық әдістерде градуирленген графиктер тұрғызу үшін, анализдің дұрыстығын бақылау үшін және әртүрлі анализ әдістерінің объективті метрологиялық сипаттамаларын алу үшін және т.б. қолданады.

Стандартты үлгілерге белгілі талаптар қойылады. Олардың ішіндегі маңыздысы мыналар: эталондалған элементтер ақиқат мәннен өзгеше болмауы тиіс, стандартты үлгілердің паспорттары болуы тиіс, ұзақ уақыт сақтағаннан олардың құрамдары өзгермеуі тиіс, химиялық құрамы біркелкі және сынамаға сәйкес болуы тиіс.

Қара және түсті металдардың сенімді эталондары болады. Ал рудалар, минералдар, тау жыныстары және т.б. бойынша эталон дайындау мейлінше қиын, бұл олардың құрамдарының біркелкі болмауымен түсіндіріледі.

2.3-кесте

**Жүйелі қателерді топтастыру**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Түрі** | **Сипаттамасы** | **Себебі** | **Жою әдісі** |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| I | Табиғаты белгі­лі, мәні белгілі немесе оларды есептеуге бола­ды. | Айқын емес заңдылық­тардың байқалмай қалуы. Мысалдар:  1) температураның концентрацияға әсері;  2) индикаторлық қателер және т.б. | Түзету шамасын есептеу және кіргізу. |
| II | Табиғаты белгі­сіз, мәндері де белгісіз. | Әр түрлі:  1) *Аспаптық:*  а) өлшеуіш ыдыстарды қолданғанда;  б) салмақты өлшеген­де;  в) өлшеудің дәл болмауы;  г) сигналдың дұрыс өңделмеуі;  2) *реактивтік* –  реактивтер тазалығы­ның қанағаттанар­лықтай болмауы;  3) *әдістемелік:*  әр алуан себептерден (реакцияның толық өтпеуі, тұнбаның то­лық бөлінбеуі, қосар­лана тұну, ұшқыш қосы­лыстардың түзілуі және т.б.) | 1) Эксперимент қою арқылы неме­се анализ жасалып жатқанда:  а) өлшеуіш ыдыс­тардың көлемін тексеру;  б) таразыны салыс­тырып тексеру; таразы гирлерін эталон­мен салыстыру;  в) түрлі аспап­тарды өзара салыс­тырып тексеру;  г) математикалық әдістерді қолдану.  2) Бақылау тә­жіри­­белері мен бос тәжірибелер өткізу.  3) Әр әдістеме үшін өзіндік ерек­шелігі болады. |
| II | Табиғаты анықталмаған, мәні белгісіз (Курье моделінің Ғ (p) қатесі кіреді) | Әр түрлі:   1. ыдыстан былғану; 2. температураның әсері; 3. уақыт әсері; 4. ылғалдың әсері; 5. жұмыс реті; 6. бөліп алу кезінде физика-химиялық процестердің бұзылуы; 7. анализденген объектінің өзіндік ерекшеліктері; 8. оперативтік, жеке бастылық және т.б. | Барлық операцияларды біртіндеп қайта қарастыру, реактивтерді, ыдыстарды, химик-аналитикті және т.б. алмастыру. |

**2.4.2. Кездейсоқ қателер**

Кездейсоқ қателердің белгілі бір таңбасы болмайды, «кездейсоқ» деп аталуының өзі оның пайда болуында қандай да бір заңдылықтың байқалмайтынын көрсетеді. Кездейсоқ қателердің болуы параллельді жүргізілген анализдерде жүйелі қателерді болдырмау шараларын ескеріп, түзету коэффициенттерін қолданғанның өзінде де анализ нәтижелерінің бір-бірінен өзгеше болуымен түсіндіріледі. Кездейсоқ қателерді әдетте кездейсоқ құбылыс ретінде қарастырады және бұл қателерді ықтималдылық теориясы мен математикалық статистиканың негізінде өңдейді.

*Анализдің қайталап өлшегенде кездейсоқ, яғни кенеттен пайда болған қатесін кездейсоқ қате деп атайды.*

Кездейсоқ мәннің таңбасы өлшеулер сериясында тұрақты болып қалмайды және тәжірибеден тәжірибеге ауысқанда өзгереді.

*Берілген жағдайда болжанған мәннен әлдеқайда өзгеше болатын өрескел қатені ағаттықтар (секірмелі мәндер) деп атайды.*

*Ағаттықтар (секірмелі мәндер)* – бұлар үлкен ауытқулар, анализдің көзге түсетін жаңсақтықтары, көбінесе олақтықтан, салақтықтан, дұрыс көңіл бөлмеуден немесе білімнің жетіспеу­шілігінен, аналитиктің жеке басының құзіретсіздігінен, кездей­соқтықтардың сәтсіз тоғысуынан туындайды. Олар әдетте аналитиктің дөрекі оперативті қателер жіберуінен болады, мысалы сүзу, құрыштау немесе өлшеу кезінде тұнбаның белгілі мөлшерін шашып алуы, яғни оның массасын жоғалтуы және т.б. Үйреншікті мысал ретінде студенттердің тамшуырды (пипет­каны) дұрыс пайдаланбауын келтіруге болады. Ағаттықтар анализ нәтижесін бұрмалағандықтан, оларды анықтап алады және көбінесе есептен шығарып тастайды.

**2.5. Анализ нәтижелерінің дұрыстығы, жинақтылығы, қайталанымдылығы, дәлдігі, орта мән және стандартты ауытқу**

*Дұрыстық* – анализ өлшеулерінің сапасы, олардың нәтиже­леріндегі жүйелі қатенің нөлге жақындығын бейнелейді. Дұрыстықтың сандық бағалануы ретінде Δ =  – *хақиқ* есептеледі, немесе, жеке нәтиже үшін:

Δ = *хі – хақиқ*

*хақиқ* (ақиқат мән) дегеніміз, «қайсы-бір шаманы сапалық және сандық жағынан мүлтіксіз сипаттайтын мән». Шартты ақиқат мән дегеніміз, «өлшенетін шаманың эксперименттік жолмен алынған және ақиқат мәнге соншалықты жақын болғандықтан, алға қойылған өлшеу мақсатында ақиқат мән орнына қолданыла алатын нақты мәні».

Өлшеу нәтижелерінің *жинақтылығы (ұқсастығы)* дегеніміз – бірдей жағдайда (бір ғана аналитиктің орындауында, бір ғана аспаптың, реактивтің, матрицаның, ортаның көмегімен ғана, уақыттың аз аралығында) жасалған өлшеулер нәтижелерінің бір-біріне жақындығын көрсететін өлшеу сапасы.

Өлшеулердің *қайталанымдылығы* дегеніміз – әртүрлі жағдайда (әртүрлі уақытта, әртүрлі орындарда, әртүрлі әдістер мен құралдардардың көмегімен) орындалған өлшеулердің нәтижелерінің бір-біріне жақындығын көрсететін өлшеулер сапасы.

Өлшеулердің дәлдігі деп өлшеулер нәтижелерінің анық­талатын шамасының ақиқат мәніне жақындығын көрсететін өлшеулердің сапасын айтады. Дәлдік жоғары болса, оған сәйкес қате де, яғни жүйелік қатеде, кездейсоқ қатеде аз болады. *Дәлдік* термині, әдетте, жалпылаушы термин ретінде қолданылады, ол жүйелі қателердің жойылуын немесе есепке алынуын және кездейсоқ қателердің азаюын бейнелейді: неғұрлым жалпы қате аз болса, соғұрлым дәлдік жоғары болады.

Анализдің компоненттің ақиқат мәніне өте жақын болатын және оны алмастыра алатын нәтижесін шынайы дәл мөлшер деп атайды.

Өлшелінген шаманың математикалық статистика бойынша неғұрлым дұрыс және мейлінше мүмкін болатын (ықтимал) мәнін оның математикалық күтімі береді. Математикалық күтім *n* дискретті өлшемдер сериясы үшін мына теңдеумен өлшенеді:

 (2.1)

бұндағы, *xi – i*- ші өлшеу нәтижесі; *Pi* – оның ықтималдығы.

Тең нүктелік (дәлдігі бірдей) өлшемдер жағдайында



және (2.1) мынадай теңдікке көшеді:

.

Демек тең нүктелік өлшемдер кезінде математикалық күту арифметикалық орташа ұғымымен сәйкес келеді.

*xi* мәндерінің арифметикалық орташа шамадан  ауытқулары квадраттарының қосындысы, *xi* мәндерінің кез келген басқа шамадан ауытқулары квадраттарының қосындысынан кіші болады, яғни мына шексіздік орындалады:



бұндағы *a≠*.

Орташа арифметикалық шама мен математикалық болжамның бір-бірімен сәйкес келуі гипотетикалық бас жиынтыққа жатады, яғни осы жағдайдағы мүмкін болатын өлшемдер жиынтығын құрайды. Осы өлшемдердің арифме­тикалық орта мәні басты орташа мән деп аталады. Аналитикалық химияда параллельді анықтаулар әдетте көп болмайды және алынған нәтижелердің жиынтығы таңдалған жиынтық немесе кездейсоқ жиынтық деп, ал кездейсоқ таңдалған нәтиженің орташа мәні – таңдалған орташа деп аталады.

Кездейсоқ таңдау кезінде өлшемдер санының өзгеруінен орташа арифметикалық шаманың өзгеруі де мүмкін екендігі белгілі. Бірақ ол математикалық болжамнан көп өзгере қоймайды, соған жуық болады. Таңдау көлемі кең болған сайын орташа арифметикалық шаманың мәні математикалық болжамға жақындай түседі.

Статистикалық анализ әдісі бойынша кездейсоқ таңдаулар нәтижесіне сүйене отырып, бас жиынтық параметрін бағалауға және сол арқылы сынамадағы компоненттің мейлінше ықтималды мәнін табуға болады.

Егер сынамадағы компонентті бір әдіспен параллельді анықтаулар нәтижесі *x1,x2, …,xn* – болса, онда олардың орташа арифметикалық мәні мынаған тең болады:

 (2.2)

Мысалы, қалайының қоладағы мөлшерін оның тиомочевинамен комплексі түрінде фотометриялық әдіспен төрт параллельді анықтау бойынша нәтижесі мынадай болса (ωSn%):4,80; 4,65; 4,84; 4,61. (2.2) теңдеуіне сәйкес арифметикалық орташаның мәні төмендегідей болады:

.

Есептеу қолайлы болу үшін әдетте санақтың бастамасын мүмкін болатын мәнге ығыстырады және есептеуде мына теңдеуді қолданады:

,

бұндағы *А* – еркін таңдалған мән, санақтың бастамасы осы мәнге ығыстырылады.

Мысал үшін *А=*4,60 тең деп алып,  есептейміз:



Геометриялық орташа мән арифметикалық мәннен төмен болады. Бұл тәсіл дөңгелектеуге байланысты пайда болатын қатені болдырмау мақсатында қолданылады. Кейбір жағдайларда студенттер компьютер немесе микрокалькулятор­лар көмегімен есептеу барысында үтірден кейінгі сандарды түгел жазып алады. Алайда олай істеуге болмайды. Өйткені үтірден кейінгі сандар анализдің дәлдігін сипаттамайды. Орташа мәнді есептеу барысында және аралық есептеулерде үтірден кейін бастапқыда слынған нәтижелерден бір ғана таңбаға артық болатын сандарды ескерген дұрыс. Соңғы нәтижені ғана дөңгелектеп алуға болады. Дөңгелектеуді арнайы ережеге сәйкес жүзеге асырады.

Анализдің жекелеген нәтижелері *x1, x2, , ..., xі* xmin - нан xmax – ға дейінгі белгілі бір аралығына таралады.

Бұл аралықты *рұқсат етілген айырмашылық* (құлаш – R) деп атайды. *Рұқсат етілген айырмышылық* та аналитикалық бақылаудың немесе оның сатыларының дұрыстығын тексеруге арналған негізгі метрологиялық сипаттамалардың қатарына жатады.

Жеке нәтиже мен орташа мәннің арасындағы айырма­шылықты *кездейсоқ ауытқу* немесе жеке ауытқу не болмаса жәй ауытқу *d* деп атайды:

.

Кездейсоқ шаманың орташа мәнмен салыстырғандағы таралуы дисперсиямен сипатталады:

 (2.3)

бұндағы *f=n-1* бос дәреже саны, ол тәуелсіз өлшеулер санымен анықталады.

Дисперсияның қателер теориясы үшін маңызды қасиеттерінің бірін мына теңдеу көрсетеді:

, (2.4)

яғни, кездейсоқ шамалардың дисперсиясы олардың әрқайсысының дисперсиясының қосындысына тең болады. Бұл, айталық, кездейсоқ шамалардың қосындысындағы қателерді есептегенде олардың дисперсиясын ескерген дұрыс деген сөз.

Алайда нәтижелердің таралуының сандық сипаттамалары үшін дисперсияны қолдану мүмкін емес, өйткені олардың өлшемдері анализ нәтижесінің өлшемдерімен сәйкес келмейді. Таралуды сипаттау үшін стандартты ауытқуды қолданады:

. (2.5)

Бұл мәнді *орташа квадраттық* (немесе квадраттық) *ауытқу* немесе жеке нәтиженің *орташа квадраттық қатесі* деп атайды. Оны мына теңдеумен есептеуге болады:

**.** (2.6)

Осылайша, анализ нәтижесін өңдеу кезінде әдетте басты орташаны *μ* -ді емес, орташа таңдамалыны , таңдамалы стандартты ауытқуды емес таңдамалы дисперсияны, σ2 –ты емес басты жинақтылықты сипаттайтын σ –ны анықтайды. Дегенмен кездейсоқ таңдаулардың нәтижесі басты жинақтылықтың параметрін анықтауға мүмкіндік береді.

Қайталанымдылықты бағалау үшін орта мәннің таңдамалы дисперсиясын

 (2.7)

және стандартты ауытқуды немесе орташа нәтиженің орташа квадратты қатесін есептейді:

 (2.8)

2.5 – теңдеуіндегі квадраттар қосындысын былайша түрлен­діруге болады:

****

Осыған 2.2 қатынасын қойсақ, онда:

**.** (2.9)

Немесе қысқартып жазсақ:

 (2.10)

2.10 – теңдігі қарапайым және алғашында практикалық есептеулер үшін қолайлы сияқты көрінеді. Алайда бұл теңдеу бойынша есептегенде екі үлкен мәннің арасындағы айырмашылық аз сияқты көрінеді де, сөйтіп анализдің дәлдігі бұрмаланады. Бұл әсіресе қарапайым дөңгелектеу жолымен алынған таңбасы бірнеше санға қысқарған мәндерін қолданғанда байқалады. 2.9 теңдеуінде дөңгелектенетін мәндер жоқ, сондықтан екі үлкен мәннің арасындағы айырмашылық эффектісі оншалықты байқалмайды. Сондықтан да практикалық есептеулерде 2.9 теңдеуін қолданған тиімді болады. Бұл кезде дисперсияны есептеуге арналған теңдік мынадай түрге ие болады

 (2.11)

және стандартты ауытқуды келесі теңдеумен есептеуге болады:

 (2.12)

Орташа мәнді, дисперсияны және орташа нәтиженің стандартты ауытқуын есептесек (құйманың құрамындағы Pb-ды анықтағандағы (%)): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,49.

2.3 – теңдігі бойынша А=14,50 болғанда

****

2.5 – теңдігіне сәйкес дисперсия мынаған тең болады:

****

2.11 – теңдігі бойынша *S2* – сандық мәні мынаған тең:

****

Бұл бұған дейін есептелген нәтижелермен сәйкес келеді және квадратты алмай тұрып, *(**)* табуды қажет етпейді.

2.10 – теңдеуін қолданғанда *S2* орташа арифметикалық мәні дөңгелектеуге байланысты өзгереді:

; (=14,483 болғанда);

 (=14,4833 болғанда);

 (=14,48333 болғанда);

 (=14,483333 болғанда).

Келтірілген нәтижелерден дисперсияның осы жағдайдағы шынайы мәні тек орташа арифметикалық мәнді, яғни үтірден кейін 6 санды алғанда ғана дұрыс болатынын көруге болады, сондықтан 2.10 теңдігін қолданып жүргізілетін есептеулерге қарағанда 2.9 теңдігін қолданған дұрыс сияқты. Стандартты ауытқуды (квадраттық қатені) 2.5 – теңдігі арқылы есептейді:

****

және 2.8 – теңдігі бойынша орташа нәтиженің стандартты ауытқуын анықталады:

****

Микрокалькуляторлардың қайсыбірінде, мысалы «Электроника МК-51» статистикалық есептеу режимі қарастырылған. Олар *∑xi2,* *, S* және *xi* шамасын енгізу арқылы алынатын басқа да мәндерді алуға болады.

**2.6. Қалыпты таралу**

Экспериментальдық нәтижелерді талдай отырып, кіші қателермен салыстырғанда мәні үлкен болатын қателердің аз болатындығын байқауға болады. Сонымен қатар, байқаулар санын арттырған сайын таңбалары әртүрлі және мәндері бірдей қателер жиі кездеседі. Осы және бұдан да басқа кездейсоқ қателердің қасиеттері қалыпты таралумен немесе Гаусс теңдігімен өрнектеледі:

**** (2.13)

бұндағы  – ықтималдылық жиілігі;

*x* – кездейсоқ шаманың мәні;

*μ* – басты орташа (математикалық күтім);

*σ* – дисперсия.

2.4 – суретте аудандары бірдей болатын қалыпты таралу қисығы берілген. Суреттен стандартты ауытқу (дисперсия) үлкен болған сайын, қисықтың жалпақ дөңесті болатынын көруге болады. *μ* және *σ* шамалары таралу параметрлері деп аталады. Ықтималдылық жиілігі (2.13) теңдеуімен өрнектеледі.

Ψ(*x*)

*x*

*2.4-сурет. Әртүрлі орташа*

*квадратты қателіктер*

*кезіндегі қалыпты таралу*

*қисықтары*

**** коэффициентін таңдағанда кездейсоқ *x* мәнінің **** интервалына түсу ықтималдығы бірге тең болатындай мәнін алады.

 (2.14)

*μ* мен *σ –* ның кез-келген мәнінде 2.13 теңдеуі қисығымен және абсцисса өсімен шектелетін аудан бірге тең болады. Егер *x1* және *x2* мәндерін ордината өсіне салсақ, онда кездейсоқ *x* шамасының *x1<x<x2* интервалына түсу ықтималдығы төмендегідей

**.**

Есептеулер нәтижесі (2.14) теңдеуі бойынша *μ – σ –* дан *μ* + *σ –* ға дейінгі интегралы 68,3% – ауданын құрайды, *μ* ****2*σ* аралығында ол 95%, ал *μ* ****3*σ* аралығында интеграл таралу қисығы және абсцисса өсімен шектелетін ауданды түгел алады (99,7%). (2.14) теңдеуі бойынша интеграл *хі –* нәтижесінің пайда болу ықтималдығы Р-ның *x******kσ* (*x – kσ* – дан *x + kσ –* ға дейінгі) ауданда болатынын көрсетеді. Ықтималдылықтың бұл аралы­ғын сенімді ықтималдылық немесе статистикалық сенімділік деп атайды, *μ – kσ-* дан *μ + kσ-*ға дейінгі интервалды сенімді интервал, ал интервал шекарасын – сенімді шекара дейді. Осылайша, *μ – σ –* дан *μ* + *σ –* ға дейінгі аралықтағы нәтижені алудың сенімді ықтималдығы 68,3% болады, яғни бұл аралықта барлық нәтижелердің 2/3 орналасады. ****2*σ* аралығында мәндердің 95% орналасады, ал ****3*σ* ауданында 99,7%, яғни нәтижелердің барлығы дерлік осы аралықта болады. Интегралдау аралығынан тыс болатын нәтиже алу ықтималдығы **-** мен анықталады:

****

Бұл шаманы мәндер ықтималдығының деңгейі деп атайды. Қалыпты таралуға негізделген қателердің классикалық теориясы астрономияда, геодезияда және т.б. бір мәннің көп нәтижесі алынатын есептеулерде кең түрде қолданылады. Алайда бұл тәсіл заттар анализінің нәтижесін өңдеуде тиімді болмай шықты, өйткені ол нәтиженің төмендеуіне әкеліп соқты. Сондықтан қатені анықтаудың ең тиімді және дұрыс тәсілі ретінде *t-* таралу, яғни Стьюдент таралу тәсілін айтуға болады. Бұл аз шамаларды статистикалық өңдеу болып табылады.

**2.7. *t-* таралу**

Таңдалған дисперсияның басты дисперсияға жақындатылу дәрежесі бос дәреже санына *f* байланысты болады, оны мына теңдікпен анықтайды:

*f=n-1*

бұндағы *n* – өлшеулер саны, ол параллельді сынамаларға тең болады.

Бос дәрежелер саны неғұрлым кіші болған сайын, соғұрлым таңдамалы дисперсияның S2 басты дисперсияның σ2 сенімді сипаттамасы болу мүмкіндігі төмен. Қалыпты таралу кезінде кіші қателерге қарағанда үлкен қателердің пайда болу ықтималдығы төмен. Сондықтан параллельді сынамалар санын азайтқанда үлкен қателердің пайда болу ықтималдығы да төмендейді. Бұны ескермеген жағдайда қатенің мәні төмендеп, нақты дұрыс мән алу мүмкін болмайды. Анықтаулар (параллельді сынамалар) санымен байланысты сенімсіздік Стьюденттің *t-*таралуы арқылы ескеріледі. Қалыпты таралуға қарағанда Стьюденттің *t-*таралуында кіші қателерден гөрі үлкен қателердің пайда болу мүмкіндігі көбірек деп қарастырылады.

Қалыпты таралу сияқты *t-*таралуда симметриялы және оның да максимумы абсциссаның қалыпты таралудағыдай мәнінде болады. Алайда *t-*таралудағы биіктігі мен ені сияқты сипаттамалары бос дәреже санына, яғни өлшемдер санына байланысты болады (2.5-сурет).

*Ψ(х)*

*x*

3

2

1

*2.5-сурет. Таралу қисығы.*

*1-* *****; 2-* *****3-* ****

2.5- суреттен бос дәреже саны азайған сайын қисықтың аласарып, абсцисса осіне жақындай түсетінін көруге болады. **** *t-*таралу қалыпты таралуға ауысады. Бұл айырмашылық **** болғанда азайып, білінбей кетеді.

Егер қалыпты таралу жағдайында өлшемдер саны көп болғанда *μ* ****2*σ* сенімді аралығында сенімді ықтималдық 95% болса, онда өлшемдер саны аз болғанда сенімді ықтималдықтың берілген мәні мынадай сенімді аралықта іске асады: . Бұндағы **-** Стьюдент коэффициенті, ол қалыпты таралудағы, *t-*таралудағы және берілген Р-дағы айырмашылықты ескереді.

*t*- ның индексі *Р* бос дәреженің белгілі *f* мәніндегі ықтималдықты көрсетеді. 2.4- кестеде *Р* мен *f -*тің әртүрлі мәндеріндегі Стьюдент коэффициенттері берілген.

2.4- кесте

**Стьюдент коэффициенттері (t p, f)**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| f | P | | | | |
| 0,75 | 0,90 | 0,95 | 0,98 | 0,99 |
| 1 | 2,41 | 6,31 | 12,71 | 31,82 | 63,66 |
| 2 | 1,60 | 2,92 | 4,30 | 6,97 | 9,92 |
| 3 | 1,42 | 2,35 | 3,18 | 4,54 | 5,84 |
| 4 | 1,34 | 2,13 | 2,78 | 3,75 | 4,60 |
| 5 | 1,30 | 2,01 | 2,57 | 3,37 | 4,03 |
| 6 | 1,27 | 1,94 | 2,45 | 3,14 | 3,71 |
| 7 | 1,25 | 1,89 | 2,36 | 3,00 | 3,50 |
| 8 | 1,24 | 1,86 | 2,31 | 2,90 | 3,36 |
| 9 | 1,23 | 1,83 | 2,26 | 2,82 | 3,25 |
| 10 | 1,22 | 1,81 | 2,23 | 2,76 | 3,17 |
| 11 | 1,21 | 1,80 | 2,20 | 2,72 | 3,11 |
| 12 | 1,21 | 1,78 | 2,18 | 2,68 | 3,05 |
| 13 | 1,20 | 1,77 | 2,16 | 2,65 | 3,01 |
| 14 | 1,20 | 1,76 | 2,14 | 2,62 | 2,98 |
| 15 | 1,20 | 1,75 | 2,13 | 2,60 | 2,95 |
| 16 | 1,19 | 1,75 | 2,12 | 2,58 | 2,92 |
| 17 | 1,19 | 1,74 | 2,11 | 2,57 | 2,90 |
| 18 | 1,19 | 1,73 | 2,10 | 2,55 | 2,88 |
| 19 | 1,19 | 1,73 | 2,09 | 2,54 | 2,86 |
| 20 | 1,18 | 1,73 | 2,09 | 2,53 | 2,85 |
| 30 | 1,17 | 1,70 | 2,04 | 2,46 | 2,75 |
| 40 | 1,17 | 1,68 | 2,02 | 2,42 | 2,70 |
| 60 | 1,16 | 1,67 | 2,00 | 2,39 | 2,66 |
| 120 | 1,16 | 1,66 | 1,98 | 2,36 | 2,62 |
| ∞ | 1,15 | 1,64 | 1,96 | 2,33 | 2,58 |

*f –* тіңаз мәнінде қалыпты таралу мен t-таралудың арасындағы айырмашылық айтарлықтай болады, мысалы, *f=3* және *Р=*95% tp,*f* =3,18, ал оның қалыпты таралудағы мәні 2 болады. Орташа арифметикалық шаманың мүмкін болатын салыстырмалы қатесін (салыстырмалы ауытқуды) мына теңдеумен анықтайды:

****

Берілген сенімді *Р* ықтималдықтағы сенімді аралық мынаған тең:

** (**2.15)

егер

**** (2.16)

бұндағы **** берілген сенімді *Р* ықтималдықтағы және бос дәреженің *f* санындағы анализдің мейлінше ықтимал қатесі.

Нақты мән, немесе басты орташа,  пен  арасында орналасады, бұл аралық сенімді шекара деп аталады. Бұл аралықтан тыс нәтиже алу ықтималдығының қаупі бірден өзгеше (*1-Р*), сенімді аралықты сенімді ықтималдықпен сипаттайды және оны да бос дәреже саны сияқты көрсету міндетті. Анализ нәтижесінің сенімді интервалын әдетте 95% – дық сенімді ықтималдықпен есептейді.

**(**2.15) теңдеуінен анықтаулар саны *n* неғұрлым көп болған сайын, соғұрлым берілген сенімді ықтималдықтағы сенімді аралық кішкентай болады, яғни анализдің дәлдігі де соғұрлым жоғары болады. Мысалы, 95% – дық сенімді ықтималдықта екі параллельді анықтаулар үшін сенімді арлық (2.16) теңдеуіне сәйкес , үш анықтау үшін ****, төрт анықтау үшін **** және бес анықтау үшін ****

Осыдан, сенімді аралыққа және қатені азайтуға мейлінше тиімді әсер ететін параллельді анықтаулар саны 4-5 –ке дейін ғана, параллельді анықтаулар санын одан әрі өсірудің оншалықты әсері байқалмайды. Сондықтан төрттен көп параллельді анықтауларды тек арнайы жағдайларда ғана, мысалы, кейбір арбитражды анализдерде ғана жүзеге асырады.

**2.8. Қосынды мен көбейтіндінің қатесі**

Химиялық және аналитикалық есептеулерде көбінесе өлшенген мәндердің айырымын, олардың қосындысын, көбейтіндісін және т.б. қолданады. Мысалы, гравиметриялық анализдегі тұнбаның массасын, анықталатын компоненттің жарық жұтуын және т.б. осы жолмен анықтайды. Сондықтан айырымдағы немесе көбейтіндідегі қатені есептеудің тікелей практикалық мәні зор.

Ықтималдық теориясы бойынша кездейсоқ мәндердің дисперсиясына аддитивтілік қасиеті тән, стандартты ауытқуда бұндай қасиет жоқ. Сондықтан бірнеше мәндердің *x1, x2, …* қосындысы немесе айырымы мынаған тең болады:

****

Көбейтінді немесе бөлшек болған кезде салыстырмалы қателердің дисперсиясының қосындысы алынады:

**.**

Қосындының немесе айырымның орташа квадраттық қателерін мынадай теңдеумен есептеуге болады:

**.**

Көбейтіндінің немесе бөлшектің қателері салыстырмалы қатенің димсперсиясы бойыншада есептеледі:

**** (2.17)

**2.9. Өрескел қатені табу**

Кейбір жағдайларда бірнеше параллельді анықтаулардың арасынан олардан мүлдем өзгеше және орташа арифметикалық мәннен де өзгеше болатын анализ нәтижесі байқалады. «Тым» жоғары немесе «тым» төмен нәтижені жай алып тастау анализ нәтижесін кәдімгідей орташа арифметикалық мәнді есептеуге қате мәлімет қосқан сияқты бұрмалауы мүмкін. Сондықтан өрескел қатені есептеу өте маңызды нәрсе. Өрескел қатені есептеу үшін анықтаулар саны өте көп болмағанда критерийін **** қолданады:

**,** (2.18)

бұндағы *x1* – сенімсіздік тудырған және ерекшеленген мән; *x2* – оған көрші мән; *R* – мәндердің ауытқуы, қарастырылып отырған қатардағы максимальды және минимальды *x* мәндерінің айырымы.

(2.18) теңдеуі бойынша есептелген **** –ды оның кестедегі берілген ықтималдық пен бос дәреже санындағы мәнімен *Qкесте* салыстырады. Бұндай мәндерді 2.5-кестесінен алуға болады. Егер **** болса, онда сенімсіздік тудырған мән өрескел қате болғаны және оны орташа арифметикалық мәнді есепетегенде қолданбау керек.

2.5-кесте

**Qкесте – нің сандық мәндері**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *f* | *P* | | | *f* | *P* | | |
| 0,90 | 0,95 | 0,99 | 0,90 | 0,95 | 0,99 |
| 2 | 0,89 | 0,94 | 0,99 | 6 | 0,43 | 0,51 | 0,64 |
| 3 | 0,68 | 0,77 | 0,89 | 7 | 0,40 | 0,48 | 0,58 |
| 4 | 0,56 | 0,64 | 0,76 | 8 | 0,37 | 0,46 | 0,53 |
| 5 | 0,48 | 0,56 | 0,70 | 9 | 0,34 | 0,44 | 0,48 |

Ал егерде **** болса, онда ол мән өрескел қате болып есептелмейді. Мысалы, қоланың құрамындағы қалайыны анықтағанда анализдің 5,10% Sn бар нәтижесі сенімсіздік тудырған, оның **** критерийі:

****

Ал *Qкесте* –нің *Р=0,95* және *f=4* болғандағы мәні 0,64. Яғни 5,10% Sn бар нәтиже өрескел қате емес.

Күмән келтіретін жағдайларда және (2.18) теңдеуі бойынша есептелген ****–нің мәні *Qкесте* –ге жақын мән болса, онда стандартты ауытқуды есептеу арқылы өрескел қатенің бар жоғын анықтауға болады. Егер

**** (2.20)

немесе

 (2.21)

болса, онда сенімсіздік тудыратын *x1*мәні өрескел қате болғаны. (2.20) теңдеуіндегі 3 коэффициентін кейде 4-ке ауыстырады.

Сонымен қатар *Vmax*қатынасын есептеуге негізделген әдісте бар:

 (2.22)

Егер (2.22) теңдеуі бойынша есептелген *Vmax*мәні оның кестелік мәнінен жоғары болса, онда *x1* нәтижесі өрескел қате болғаны, сондықтан оны орташа мәнді есептегенде және одан басқа да есептеулерде қолданбаған дұрыс.

2.6-кесте

***α* мәнділік деңгейіндегі және *n* өлшемдер қатарындағы *Vmax* мәндері**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *n* | *α* | | | | *n* | *α* | | | |
| 0,1 | 0,05 | 0,025 | 0,01 | 0,1 | 0,05 | 0,025 | 0,01 |
| 3 | 1,41 | 1,41 | 1,41 | 1,41 | 12 | 2,23 | 2,39 | 2,52 | 2,66 |
| 4 | 1,65 | 1,69 | 1,71 | 1,72 | 13 | 2,26 | 2,43 | 2,56 | 2,71 |
| 5 | 1,79 | 1,87 | 1,92 | 1,96 | 14 | 2,30 | 2,46 | 2,60 | 2,73 |
| 6 | 1,89 | 2,00 | 2,07 | 2,13 | 15 | 2,33 | 2,49 | 2,64 | 2,80 |
| 7 | 1,97 | 2,09 | 2,18 | 2,27 | 16 | 2,35 | 2,52 | 2,67 | 2,84 |
| 8 | 2,04 | 2,17 | 2,27 | 2,37 | 17 | 2,38 | 2,55 | 2,70 | 2,87 |
| 9 | 2,10 | 2,24 | 2,35 | 2,46 | 18 | 2,40 | 2,58 | 2,73 | 2,90 |
| 10 | 2,15 | 2,29 | 2,41 | 2,54 | 19 | 2,43 | 2,60 | 2,75 | 2,93 |
| 11 | 2,19 | 2,34 | 2,47 | 2,61 | 20 | 2,45 | 2,62 | 2,78 | 2,96 |

**2.10. Екі орташа мәнді салыстыру**

Аналитикалық практикада екі немесе одан да көп мәндерді салыстыру қажеттігі туындайды. Мысалы, бұл бір сынаманы екі түрлі әдіспен анықтағанда қажет. Бұндай жағдайда алдымен осы екі мәннің айырымы статистикалық маңызды ма жоқпа соны анықтап алған дұрыс. Оны *F*-критерийінің көмегімен жүзеге асырады:

**** (2.23)

Бұндағы ****- дисперсия мәнінен үлкен мән; **** – дисперсия мәнінен кіші мән, сондықтан *F*-критерийі қашанда бірден үлкен болады.

2.7-кестеде әртүрлі ықтималдық пен бос дәрежедегі *F*-критерийінің сандық мәндері берілген. Егер (2.23) теңдеуі бойынша есептелген *F*-критерийінің мәні берілген ықтималдық пен бос дәрежедегі кестелік (*Fкесте*) мәндерден үлкен болса, онда дисперсиялар арасында белгілі айырым пайда болады. Егер, мысалы, қоланың құрамындағы қалайы анализінің бір сериясында алынған төрт анықтаудың ішінде дисперсияның мәні – 0,0132, ал басқа сериясында алты параллельді анықтаулардың дисперсиясы – 0,0262 болса, онда ****.

2.7-кесте

***Р-* ықтимиалдығына сәйкес *F*-критерийінің мәндері**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *f1* | | | | | | | | | | |
| f2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 20 |
| P=0,95 | | | | | | | | | | |
| 1 | 161 | 200 | 216 | 225 | 230 | 234 | 239 | 242 | 244 | 248 |
| 2 | 18,51 | 19,00 | 19,16 | 19,25 | 19,30 | 19,33 | 19,37 | 19,39 | 19,41 | 19,44 |
| 3 | 10,13 | 9,55 | 9,28 | 9,12 | 9,01 | 8,94 | 8,84 | 8,78 | 8,74 | 8,66 |
| 4 | 7,71 | 6,94 | 6,59 | 6,39 | 6,26 | 6,16 | 6,04 | 5,96 | 5,91 | 5,80 |
| 5 | 6,61 | 5,79 | 5,41 | 5,19 | 5,05 | 4,95 | 4,82 | 4,74 | 4,68 | 4,56 |
| 6 | 5,99 | 5,14 | 4,76 | 4,53 | 4,39 | 4,28 | 4,15 | 4,06 | 4,00 | 3,87 |
| 7 | 5,59 | 4,74 | 4,35 | 4,12 | 3,97 | 3,87 | 3,73 | 3,63 | 3,57 | 3,44 |
| 8 | 5,32 | 4,46 | 4,07 | 3,84 | 3,69 | 3,58 | 3,44 | 3,34 | 3,28 | 3,15 |
| 9 | 5,12 | 4,26 | 3,86 | 3,63 | 3,48 | 3,37 | 3,23 | 3,13 | 3,07 | 2,93 |
| 10 | 4,96 | 4,10 | 3,71 | 3,48 | 3,33 | 3,22 | 3,07 | 2,97 | 2,91 | 2,77 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *P=0,99* | | | | | | | | | | |
| 1 | 4052 | 4999 | 5403 | 5625 | 5764 | 5859 | 5981 | 6056 | 6106 | 6208 |
| 2 | 98,49 | 99,00 | 99,17 | 99,25 | 99,30 | 99,33 | 99,36 | 99,40 | 99,42 | 99,45 |
| 3 | 34,12 | 30,81 | 29,46 | 28,71 | 28,24 | 27,91 | 27,49 | 27,23 | 27,05 | 26,65 |
| 4 | 21,20 | 18,00 | 16,69 | 15,98 | 15,52 | 15,21 | 14,80 | 14,54 | 14,37 | 14,02 |
| 5 | 16,26 | 13,27 | 12,06 | 11,39 | 10,97 | 10,67 | 10,27 | 10,05 | 9,89 | 9,55 |
| 6 | 13,74 | 10,92 | 9,78 | 9,15 | 8,75 | 8,47 | 8,10 | 7,87 | 7,72 | 7,39 |
| 7 | 12,25 | 9,55 | 8,45 | 7,85 | 7,46 | 7,19 | 6,84 | 6,62 | 6,47 | 6,15 |
| 8 | 11,26 | 8,65 | 7,59 | 7,01 | 6,63 | 6,37 | 6,03 | 5,82 | 5,67 | 5,36 |
| 9 | 10,56 | 8,02 | 6,99 | 6,42 | 6,06 | 5,80 | 5,47 | 5,26 | 5,11 | 4,89 |
| 10 | 10,04 | 7,56 | 6,55 | 5,99 | 5,64 | 5,39 | 5,06 | 4,85 | 4,71 | 4,41 |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *P=0,999* | | | | | | | | | | |
| 1 | от 40000 до 600000 | | | | | | | | | |
| 2 | 998 | 999 | 999 | 999 | 999 | 999 | 999 | 999 | 999 | 999 |
| 3 | 167 | 148 | 141 | 137 | 135 | 133 | 131 | 129 | 128 | 126 |
| 4 | 74,1 | 61,3 | 56,2 | 53,4 | 51,7 | 50,5 | 49,0 | 47,9 | 47,4 | 45,4 |
| 5 | 47,0 | 36,6 | 33,2 | 31,1 | 29,8 | 28,8 | 27,6 | 26,9 | 26,4 | 24,8 |
| 6 | 35,5 | 27,0 | 23,7 | 21,9 | 20,8 | 20,0 | 19,0 | 18,3 | 18,0 | 16,6 |
| 7 | 29,2 | 21,7 | 18,8 | 17,2 | 16,2 | 15,5 | 14,6 | 13,9 | 13,7 | 12,4 |
| 8 | 25,4 | 18,5 | 15,8 | 14,4 | 13,5 | 12,9 | 12,0 | 11,5 | 11,2 | 10,0 |
| 9 | 22,9 | 16,4 | 13,9 | 12,6 | 11,7 | 11,1 | 10,4 | 9,8 | 9,6 | 8,5 |
| 10 | 21,0 | 14,9 | 12,6 | 11,3 | 10,5 | 9,9 | 9,2 | 8,7 | 8,5 | 7,2 |

2.7- кестесі бойынша *f1* =5, *f2=*3және *P=0,99* мәніндегі *F*-критерийі: *F0,99; 5; 3 =*28,24, ал *P=0,95* болғанда *F0,99; 5; 3 =*9,01. Демек 5% – дық мәнділік деңгейінде ауытқулардың айырымы оншалықты үлкен емес, сондықтан осы екі мәнді бірдей іріктеуге жатқызса болады.

Егер *F*-критерийі бойынша дисперсиялар айырымы үлкен болса,онда **** және **** орташа мәндерін өзара салыстыру мүмкін болмас еді. Дисперсиялар айырымы оншалықты үлкен болмаған жағдайда орташа іріктелген дисперсияны табуға болады:

**** (2.24)

және *t*-критерийі есептеледі:

**** (2.25)

Егер нәтижелердің бірі теориялық есептеу жолымен алын­ған болса, онда *t*-критерийін есепетеу оңайырақ болады. Бұл кезде мына теңдеу қолданылады:

**** (2.26)

Егер (2.25) теңдеуі бойынша есептелген *t*-критерийінің мәні берілген мәнділік деңгейінде және бос дәреже санында *f = n1 + n2 – 2, t*-критерийінің кестелік мәнінен жоғары болса, онда **** және **** мәндерінің айырымы айтарлықтай болады.

Енді, қоланың құрамындағы қалайыны екі әдістеме бойынша анализдеу кезінде алынған нәтижелердегі айырмашылық айтарлықтай ма жоқпа соны анықтайтын болсақ. Бір әдістемемен жүргізілген төрт параллельді сынаманың анализі бойынша қоладағы қалайының массалық үлесі 4,72 ****0,18, ал алты параллельді сынаманың басқа әдіспен алынған нәтижелері 4,92 **** 0,16 болған. (2.23) теңдеуі бойынша есептеулер екі дисперсияның арасында айтарлықтай айырмашылық болмайтынын көрсетті, сондықтан (2.24) теңдеуі бойынша орташа дисперсияны табамыз:

**.**

Одан әрі (2.25) теңдеуі бойынша *t*-коэффициентін есеп­тейтін болсақ:

****

2.4-кестесіндегі ****, яғни ****, демек, екі нәтиженің арасында айтарлықтай айырмашылық жоқ.

**2.11. Анықтау шегі. Анықталатын мөлшерлердің диапазоны**

Кездейсоқ шамалардың таралу параметрлері арқылы анықтауға болатын кейбір түсініктерді қарастырсақ. Бұл алдымен әдістің немесе әдістеменің сезімталдық сипаттамасы. Сезімталдық сипаттамасы дегеніміз – анықтау шегі және анықталатын мөлшерлердің ең төменгі мәні.

Анықтау шегі *cmin,P* – компоненттің мөлшерін берілген әдістеме бойынша, берлгілі бір сенімді ықтималдықпен анықтауға болатын ең аз мөлшер. Сонымен, анықтау шегі түсінігі сандық анализдің ұғымдарына жатады және компоненттің мейлінше жоғары ықтималдықпен (*Р* = 0,95 немесе *Р* = 0,99) анықталуы мүмкін минимальды мөлшерін *mmin*(немесе минимальды концентрациясын *cmin*) анықтайды. Анықтау шегі, бақылау тәжірибесінің сигналынан *уфон* өзгеше болатын, минимальды аналитикалық сигналмен де *ymin* берілуі мүмкін. Минимальды аналитикалық сигнал компонентті анықтауда қателерді болдырмайтындай етіп таңдалуы керек. Анықтау шегінің сандық мөлшерін төмендегідей теңдеумен анықтауға болатыны статистикалық әдістермен дәлелденген:

**** (2.27)

бұндағы *sфон –* фонның аналитикалық сигналының стандартты ауытқуы; *S* – сезімталдық ко­эффициенті.

Анықтау шегін есептеудің басқа да әдістері бар, бірақ (2.27) теңдеуін жиі қолданады.

Анықталатын минималды аналитикалық сигнал, сонымен бірге анықтау шегі фондық сигналдың орташа деңгейімен емес, осы сигналдың орташа мәнімен (*sфон*) салыстырғандағы ауытқу аумағымен анықталатынын атап көрсетеміз. Бұл шаманы параллельді анықтаулардың жеткілікті санынан *(п≥* 20) анықтаған жөн.

Әдетте сандық химиялық анализде *анықталатын мөлшерлердің диапазоны* келтіріледі. *Анықталатын мөлшерлердің диапазоны дегеніміз* – берілген әдістеме бойынша анықталатын мөлшерлердің төменгі және жоғарғы мәндерімен шектелген анықталатын мөлшерлер шамасының аумағы. *Жоғарғы шекара* (mж, сж) – компоненттің берілген методика бойынша анықтауға болатын ең үлкен сандық мөлшері немесе концентрациясы. Бұл шама зерттелген интервалмен немесе аналитикалық сигналды жеткілікті дәлдікпен өлшеу мүмкіндігімен шектелген. Мысалы, фотопластинканың қараю интенсивтігі немесе үдеріс жылдамдығы өте үлкен болуы мүмкін, сондықтан оларды қажетті дәлдікпен өлшеу қиын болады. Әдетте аналитик үшін анықталатын мөлшердің *төменгі шекарасын* *(*mт, ст*),* яғникомпоненттің берілген әдістеме арқылы

|  |  |
| --- | --- |
| Sr(c)  0,33  cт cж c    *2.6-сурет. Анализ нәтижелерінің салыстырмалы стандартты ауытқуының анықталатын компоненттің концентрациясына тәуелділігі.* | анықтауға болатын ең аз мөлшерін білу маңызды. Төменгі мөлшер аумағында *sr* шамасы мөлшер төмендеген сайын өседі (2.6-сурет), ал анализ нәтижесінің дәлдігі, сәйкесінше, нашарлайды.  Әдетте, анықталатын мөлшерлердің төменгі шекарасы ретінде *sr ≤* 0,33 |

болғаннан бастап анықтауға болатын минимальды санды немесе концентрацияны алады.

Нақты мақсаттарға байланысты *sr* мәнінің басқа да шекті мүмкін мәні көрсетілуі мүмкін. Сонымен бірге, кейде анықталатын концентрацияның төменгі шекарасы ретінде *kcmin,P*-ге тең шаманы алады, мұндағы коэффициент *k*әдетте 2-ден 10-ға дейінгі мәндерге тең деп алынады.