

Химиялық талдаудың қателіктері. Талдау нәтижелерін статистикалық өндөу.

Кездейсоқ және жүйелі қателіктердің салыстырмалы сипаттамасы

Жүйелі қателер	Кездейсоқ қателер
1. Белгілі себептерден туындаиды немесе оның себептерін химиялық анализ рәсімін жіктең қарастыру арқылы анықтауға болады.	1. Анықталмаған, көзге түсे�тіндей 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, таңбасы бойынша тұрақты немесе олар 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. Кездейсоқ қатенің абсолюттік мәні неғұрлым үлкен болса, оның пайда болуықтималдылығы соғұрлым төмен болады.
4. Бағалануы: есептелген, әлде эксперимент қою арқылы алынған түзетуді талдау нәтижесіне енгізу немесе жүйелі қатені тудыратын себепті жою арқылы.	4. Іқтималдылықтар теориясы негізінде қарастырылады, кездейсоқ шаманың үлестірілім функциясымен сипатталады. Бағалау үшін математикалық статистика әдістері қолданылады.

Жүйелі қателерді топтастыру

Түрі	Сипаттамасы	Себебі	Жою әдісі
1	2	3	4
I	Табигаты белгілі, мәні белгілі немесе оларды есептеуге болады.	<p>Айқын емес заңдылықтардың байқалмай қалуы. Мысалдар:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) температуралық концентрацияға әсері 2) индикаторлық қателер және т.б. 	Түзету шамасын есептеу және кіргізу.
II	<p>Табигаты белгісіз, мәндері де белгісіз.</p> <p>Табигаты анықталмаған, мәні белгісіз (Курье модельінің F (p) қатесі кіреді)</p>	<p>Әр түрлі:</p> <p>1) Аспаптық:</p> <ul style="list-style-type: none"> а) өлшеуіш ыдыстарды қолданғанда; б) салмақты өлшегендे; в) өлшеудің дәл болмауы; г) сигналдың дұрыс өндөлмеуі; <p>2) Реактивтік : реактивтер тазалығының қанагаттанарлықтай болмауы;</p> <p>3) Әдістемелік: әр алуан себептерден (реакцияның толық өтпеуі, тұнбаның толық бөлінбеуі, қосарланып тұну, ұшқыш қосылыстардың түзілуі және т.б.)</p> <p>Әр түрлі:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) ыдыстың былғануы; 2) температуралық әсері; 3) уақыт әсері; 4) ылғалдың әсері; 5) жұмыс реті; 6) бөліп алу кезінде физика-химиялық процестердің бұзылуы; 7) анализденген объектінің өзіндік ерекшеліктері; 8) оперативтілік, жеке бастылық және т.б. 	<p>1) Эксперимент қою арқылы немесе анализ жасалып жатқанда:</p> <ul style="list-style-type: none"> а) өлшеуіш ыдыстардың көлемін тексеру; б) таразыны салыстырып тексеру; таразы гирлерін эталонмен салыстыру; в) түрлі аспаптарды өзара салыстырып тексеру; г) математикалық әдістерді қолдану. <p>2) Бақылау тәжірибелері мен бос тәжірибелер өткізу.</p> <p>3) Әр әдістеме үшін өзіндік ерекшелігі болады.</p> <p>Барлық операцияларды біртіндең қайта қарастыру, реактивтерді, ыдыстарды, химик-аналитикті және т.б алмастыру.</p>

Анализ нәтижелерінің қателіктерін есептеп, өндөу

Абсолютті және салыстырмалы қателіктер. Анализ нәтижелерінің дұрыстығы абсолюттік немесе салыстырмалы қателіктермен анықталады. Нәтиженің абсолютті қателігі деп алынған нәтиженің (x_i) шын мәннен (μ) ауытқуын айтады:

$$(x_i - \mu) = D$$

x_i - өлшенген шама; μ - шын мән;

D - абсолюттік қате, г, мг, мл, % анықталады.

Салыстырмалы қателік абсолюттік қатенің шын мәнге қатынасымен анықталады, ол өлшемсіз шама:

$$\frac{D}{\mu} = \frac{x_i - \mu}{\mu}$$

Көбіне салыстырмалы қатені массалық үлеспен (м.ү. не %) өрнектейді, яғни

$$D\% = \frac{|x_i - \mu|}{\mu} \cdot 100$$

Орта шама және медиана

Орта шама талдау нәтижесінде алынған мәліміттер қосындысының талдау санына қатынасымен анықталады:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

n - эксперимент саны.

Кіші сандар мен үлкен сандардың ортасы осы сандардың медианасы болып есептелінеді.

Қайталанымдылық алынған өлшемдердің бір-біріне және олардың орта мәніне жақындығын сипаттайты. Қайталанымдылықты сипаттау үшін бірнеше ұғымдар пайдаланылады:

1. Орташа шамадан ауытқу $\bar{d} = |x_i - \bar{x}|$, яғни әр алғынған мәліметтің орта шамадан айырмасы, таңбасы ескерілмейді.
2. Медианадан ауытқу – әр алғынған санның медианадан айырымы.
3. Сонымен қатар, қайталанымдылықты сипаттау үшін орта шамадан салыстырмалы ауытқу және медианадан салыстырмалы ауытқу деген ұғымдар да пайдаланылады.
4. Дисперсия – эксперимент нәтижесінде алғынған мәліметтердің орта шамадан таралуын сипаттайты, ол мына теңдікпен анықталады:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Егер анықталатын компоненттің шын мәні белгілі болса, онда дисперсия мына теңдікпен анықталады:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}$$

5. Стандартты ауытқу (S) қайталанымдылықты және алғынған мәліметтердің таралуын сипаттайтын ұғым:

$$S = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

6. Салыстырмалы стандартты ауытқу (S_r) мына тендеумен анықталады:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$$

7. Орта шаманың стандартты ауытқуы ($S_{\bar{x}}$):

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

8. Қайталанымдылықты сипаттау үшін арнайы t – критерий пайдаланылады. t – критерий алған мәліметтердің сенімді интервалын (аралығын) сипаттайды.

9. Сенімді интервал мына тендіктермен: $tS_{\bar{x}}$; $\frac{tS_{\bar{x}} \cdot 100}{\bar{x}}$

анықталады.

10. Анализ нәтижелері былай өрнектеледі:

$$\bar{x} \pm tS_{\bar{x}} \text{ немесе } \bar{x} \pm \frac{tS_{\bar{x}} \cdot 100}{\bar{x}}$$

Қателерді топтастыру

Қатенің түрі	Математикалық өрнек
1. Абсолютті қате	$\bar{x}_i - x_{\text{ақиқ}}, \text{Мұндағы}$ $\bar{x}_i - \text{алынған мән},$ $x_{\text{ақиқ}} - \text{ақиқат мән}.$
2. Салыстырмалы қате	$\frac{\bar{x}_i - x_{\text{ақиқ}}}{x_{\text{ақиқ}}}$
3. Салыстырмалы пайыздық қате	$\frac{ \bar{x}_i - x_{\text{ақиқ}} }{x_{\text{ақиқ}}} \cdot 100$
4. Ауытқу – d	$\bar{d}_i = x_i - \bar{x}$
a) Абсолютті ауытқу d_i	Мұндағы \bar{x}_i – орташа мән
b) Орташа ауытқу, \bar{d}	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$
5. Орташа квадраттық	
a) Дисперсия (V немесе S^2)	$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}$
b) Жеке бірлікті анықтаудың стандартты ауытқуы S_{x_i} немесе S (ОКА – орташа квадратты ауытқу; ОКҚ – орташа квадратты қате).	$S_{x_i} = S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$
c) $S_{\bar{x}}$ – орташа нәтиженің стандартты ауытқуы (арифметикалық орта мәнінің ОКҚ-і)	$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}}$
d) Салыстырмалы стандартты ауытқу S_r	$S_r = \frac{S_{x_i}}{\bar{x}} = \frac{S}{\bar{x}}$

Темірді гравиметрлік талдау нәтижелерін статистикалық өндөу

№	$x_i = m_{Fe}$	\bar{x}	$(\bar{x} - x_i) = \bar{d}$	$(\bar{x} - x_i)^2$	S	$S_{\bar{x}}$	$\Delta x = t_{S,p} \cdot S_{\bar{x}}$
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							