



# ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

**Дәріс тақырыбы: ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУДЫҢ МЕТРОЛОГИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ.**

Минажева Гүлшарат Салауатқызы – педагогика ғылымдарының докторы,  
химия ғылымдарының кандидаты,  
АКХжСЭТ кафедрасының қауымдастырылған профессоры

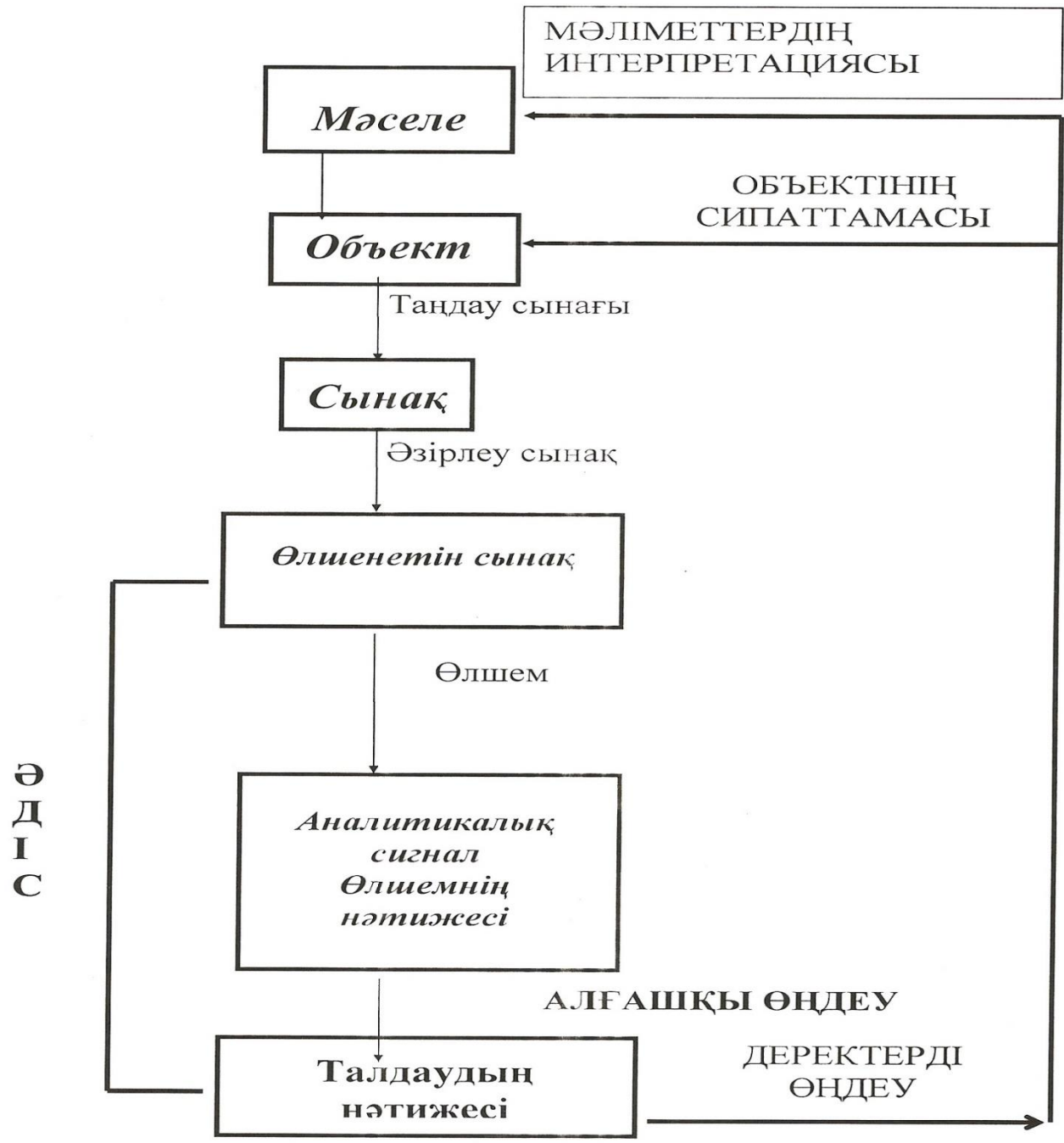
Метрология (грекше *metron* – өлшеу және *logos* – ұғым, ілім, ғылым) – өлшеу туралы, өлшеудің әдіс-тәсілдері туралы ғылым.

Метрологияның әртүрлі ғылым салаларындағы, соның ішінде химиялық талдаудағы маңызы өте зор. Химиялық талдау метрологиясы стандарттауда, өнеркәсіптің қарқындылығын арттыруда, өнімнің сапасын жоғарылатуда, қоршаған ортаны қорғауда және т.б. маңызды орын алады.

Химиялық талдау – 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.

Химиялық талдаудың негізгі мақсаты – зат мөлшерін анықтау, сондықтан, ең алдымен зерттелетін зат мөлшерінің өлшем бірліктері мен концентрацияны белгілеу жолдарын білу қажет.



## Талдау әдісін таңдау

Талдау әдісін таңдау үшін ең алдымен талдаудың мақсатын, сонымен бірге қандай мәселелерді шешу керектігін жете білу керек, қолдануға болатын әдістердің артықшылықтары мен кемшіліктерін бағалау қажет. Химиялық талдауда шешілетін мәселелер күрделі және алуан түрлі.

Қандай да бір әдісті таңдау кезінде назар аударуға тиісті факторларды қарастырудан бұрын, әдіс пен әдістеме түсініктерін талқылап алған дұрыс. Әдіс – бұл нақты нысан (объекті) мен анықталатын затқа қатыссыз анализдің негізін құрайтын принциптер жиынтығы; әдістеме – белгілі бір нысанды (объектіні) анализдеуге қажетті барлық шарттар мен операциялардың толық жазбасы.

Мысалы, гравиметриялық талдау әдісінің негізін - құрамында анықталатын компонент болатын қосылыстың массасын анықтау құрайды.

Компонентті гравиметриялық әдіспен анықтаудың әдістемесіне мыналар кіреді: - аз еритін қосылысты тұнбаға түсіру жағдайларын, тұнбаны ерітіндіден бөліп алу жолын, тұндырылған заттарды өлшеуге қолайлы, яғни тұнбаның өлшенетін түріне ауыстыруды сипаттап жазу. Нақты нысандағы компонентті анықтаудың әдістемесіне сынаманы таңдап алу мен оны талдауға дайындау операциялары да кіреді (*мысалы, үлгіні/сынаманы қолайлы ерітіндіде еріту және анықтауға кедергі келтіретін заттардың әсерін жою*). Әдіс пен әдістемені таңдау кезінде назар аударатын негізгі факторларды қарастырсақ.

**Компоненттің құрамы.** Талдау әдісін таңдау кезінде анықталатын немесе ашылатын компоненттің мүмкін болатын мөлшерін ескеру қажет. Әсіресе үлгідегі компоненттің пайыздық құрамын, талданатын ерітіндідегі концентрациясын ғана емес, анализге алуға болатын заттың мөлшерін де бағалаған маңызды.

Анықталатын компоненттің концентрациясы мен анализге берілетін үлгінің мөлшері кең аралықта өзгеруі мүмкін.

Әдістің немесе әдістеменің сезімталдығы осы әдіс пен осы әдістеме арқылы анықтауға немесе ашуға болатын минимальды зат мөлшерімен анықталады.

**Әдістің таңдамалылығы.** Талдау жүргізген кезде әртүрлі нысандармен (*өнеркәсіп және ауылшаруашылығы өнімдерімен, қоршаған орта нысандарымен, космостық нысандармен, қолөнер өнімдерімен және т.б.*) жұмыс істейді. Осы кезде анализ әдісі мен әдістемесін таңдау анализдің мақсатымен ғана емес, сонымен бірге үлгінің қасиеттері және ерекшеліктерімен де анықталады. Талданатын нысанның физикалық қасиеттерін: *агрегаттық күйін, ұшқыштығын, гигроскопиялығын, механикалық төзімділігін және т.б.* ескеру қажет.

Талдау әдісін таңдаған кезде үлгінің химиялық қасиеттерін білу және оларды ескеру өте маңызды. Көп жағдайда анализденетін нысанның матрицасы, яғни үлгінің түпкі негізінің химиялық қасиеттерін; үлгінің сапалық химиялық құрамын; анықталатын компоненттің және онымен бірге жүретін қоспалардың химиялық қасиеттерін білу және ескеру қажет.

Химиялық талдаудың әдістемесін талдау жүргізу шарттарын (*ортаның рН, реагенттердің концентрациясы, еріткіш және т.б.*) өзгерте отырып; кедергі жасаушы компоненттердің әсерін оларды реакцияға қабілетсіз түрге ауыстыра отырып бүркемелеу немесе оларды негізгі компоненттен бөле отырып (*тұндыру, экстракция, хроматография*) оның таңдамалылығын арттыруға болады.

Анықталатын мөлшердің төменгі шегі әдістің мүмкіндіктерін және бірқатар заттарды анықтаған кезде қол жететін ең жақсы нәтижені көрсетеді.

Бір сынамадан бірден көптеген компонентті анықтау немесе ашу мүмкіндігінің болуының, яғни көпкомпонентті жүйелердің талдауын жүргізудің мәні өте зор. Әдістің жоғары таңдамалылығы және оның әмбебаптығы бір-біріне қайшы келмейді: көптеген әмбебап талдау әдістері жеке компоненттерді анықтаудың жоғары таңдамалылығымен ерекшеленеді, мысалы, хроматография, вольтамперометрияның кейбір түрлері, атомды-эмиссионды спектроскопия сияқты әдістер.

Талдау дәлдігі – бұл әдістің немесе әдістеменің дұрыстығы мен қайталанымдылығын біріктіретін жиынтық сипаттама. Жоғары дәлдік туралы айтқанда нәтижелердің дұрыс және талдау мәліметтерінің шашырауы аз екендігі туралы сөз болады. Дәлдікті жиі анықтаудың пайызбен көрсетілген салыстырмалы қателігімен сипаттайды.

Талдаудың дәлдігіне қойылатын талаптар әдетте анализдің міндеті және мақсаттарымен, нысанның табиғатымен анықталады. Үнемі жоғары дәлдікке ұмтылу міндетті емес.

Мысалы, көптеген металлургиялық және химиялық өндірістердің ағымды бақылауы кезінде компоненттерді анықтауды 10-15% қателікпен жүргізуге болады. Негізгі компоненттің де және зиянды қоспалардың да құрамын нақты білу маңызды болған жағдайда (*мысалы, фармацевтикалық және тамақ өнеркәсібінде*), қателік 0,1-1% – дан жоғары болмауы керек. Жартылай өткізгіштер үшін анықтаудың қателігі 0,1% – дан, мүмкін болса 0,01% – дан төмен болу керек, өйткені бұл қосылыстардың физикалық қасиеттері олардың стехиометриялық құрамына тәуелді.

Гравиметриялық және *титриметриялық* әдістерді айтарлықтай дәл деуге болады, әдетте олардың дәлдігі сәйкесінше 0,05-0,2 және *0,1-0,5%* болады. Заманауи әдістердің ішінде кулонометриялық әдіс әлдеқайда дәлірек. Бұл әдіс компоненттерді 0,001-0,01% қателікпен анықтауға мүмкіндік береді.

Аналитикалық қызмет қамтамасыз ететін дәлдік мынадай болуы мүмкін:

1) болжамдалатын; 2) қажетті; 3) стандартталған; 4) іске асырылатын.

1. **Болжамдалатын немесе ғылыми-негізделген дәлдік** – бұл егер компоненттер мөлшерінің шектері, мысалы, өндірісте, зерттеу сатысында алынған деректерге сай көрсетілсе, аналитик дәлдігі де осындай шама болуын қамтамасыз етуі керек. Мысалы, белгілі бір элементтің өнімдегі мөлшерін 0,015%-н аспайтын шекте ұстану дұрыс екендігі анықталған десек. Аналитикалық қызмет анализ нәтижелерінің дәлдігін компонент мөлшерінің шектерін, зерттеу сатысында көрсетілген шекараларының дәлдігін ескере отырып қамтамасыз ету керек.

2. **Қажетті немесе талап етілетін дәлдік.** Жоғарыдағы мысалға қайта оралсақ; технологтар белгілі бір элементтің шекті мөлшерінің 0,015%-н аспайтын өнімді шығара алмай тек, шегі 0,025%-н аспайтын өнім шығаруы мүмкін. Дәл осы соңғы мәнді стандарт ретінде енгізу қажет болуы мүмкін. Өнімнің осы немесе басқа партиясының стандарт (немесе жеткізуші мен тұтынушының арасындағы келісім) бойынша сарапталуына мүмкіндік беретін дәлдік.

3. **Өлшеулердің стандартталған (нормативтік) дәлдігі** дегеніміз, нормативті құжаттарда бекітілген дәлдік. Бұлардың құрамында анализ нәтижелерінің дәлдігін реттейтін, толықтылығы әртүрлі, нормативтер бар.

4. Талдаудың белгілі бір жағдайда іске асырыла алатын дәлдігі.

**Әдістің экспрестігі (тез орындалуы).** Талдау әдісін немесе әдістеме таңдаған кезде қойылатын талаптардың бірі ретіндегі экспрестікті, яғни анализдің тез орындалуын айтуға болады. Кейде анализ мақсаты бойынша эксперс әдісті таңдау қажет болады. *Мысалы*, құрыштың 15-30 минутқа созылатын конвертерлі балқуы кезінде элементтердің мөлшерін бірнеше рет анықтайды, яғни анализ бірнеше минутқа ғана созылуы керек. Хирургиялық операциялар жасаған кезде, бірнеше минут ішінде аурудың қанындағы немесе тканьдағы биологиялық активті қосылыстың (мочевина, глюкоза, дәрілік препарат және т.б.) концентрациясын анықтау қажеттігі туындайды. Талдауды өте тез орындауға мүмкіндік беретін әдістер бар. Мысалы, атомды-эмиссионды спектроскопия әдістері квантометрлерді қолдана отырып, бірнеше секунд ішінде 15-20 элементті анықтауға мүмкіндік береді; ионометрия әдісінде ион-селективті, оның ішінде ферментті электродтарды қолданады, мұндай электродтар компоненттің құрамын 0,5-1 минут ішінде анықтайды.

**Талдаудың құны.** Әдісті таңдау кезінде, әсіресе сериялық және массалық талдаулар жүргізген кезде химиялық анализдің құны үлкен роль атқарады. Химиялық талдау құнына қолданылатын құралдың, реактивтердің, аналитиктің жұмыс уақытының құны және кейде анализденетін сынаманың құны кіреді.

**Талдауды автоматтандыру.** Біртекті массалық талдауды жүргізген кезде анализді автоматтандыруға мүмкіндік беретін әдісті таңдау керек. Анализді автоматтандыру көптеген қолмен жасалатын, қиын операцияларды авоматтандырып, аналитиктің жұмысын жеңілдетеді, сонымен бірге жекелеген операциялардың қатесін төмендетуге, анализ жүргізу жылдамдығын жоғарылатуға, анализ құнын төмендетуге, анализді қашықтықтан жүргізуге мүмкіндік береді.

Талдаудың заманауи әдістерінде автоматтандыруға ұмтылу тенденциясы артып келеді. Анализді автоматтандыру үлкен шығын шығарғанымен, оны қолдану өндірісті автоматтандыру үдерісімен және өнім сапасын бақылауға деген талаптардың өсуімен негізделген.



**Талдау әдістеріне қойылатын басқа талаптар.** Анализ мақсаттары әдіс пен әдістемені таңдаған кезде ескерілетін жоғарыда келтірілген факторлардан басқа, спецификалық талаптар қойылуы мүмкін. Мысалы, анализді үлгіні бұзбай жүргізу (деструктивті емес анализ) қолөнер өнімдеріне, археологиялық нысандарға, сот экспертизасының нысандарын зерттеген кезде қолданылады. Мұндай жағдайларда, анализді жиі рентгенфлуоресцентті және ядролы-физикалық әдістерді қолдана отырып жүргізеді. Металл кесектерінің микрофазаларын, дақтарды, геологиялық және археологиялық үлгілердің химиялық талдауы кезінде; пленкалардың қабатты анализі кезінде; қолжазбалардағы, сот экспертизасының нысандарындағы дақтар мен штрихтардың құрамын анықтаған кезде - локальды анализ қажет болады.

### **Аналитикалық сигнал, оны өлшеу**

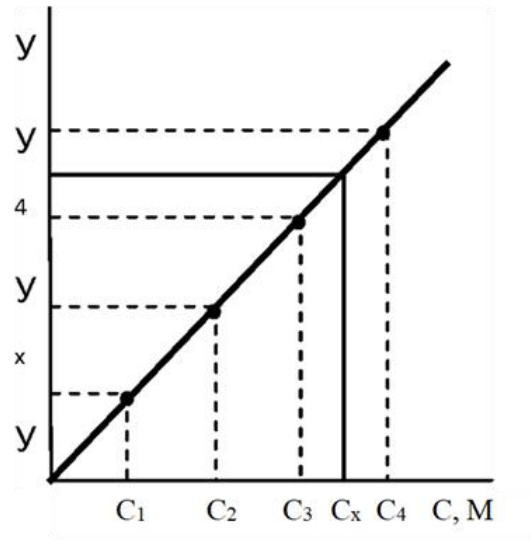
Үлгіні таңдау мен дайындау кезеңінен кейін химиялық талдаудың келесі кезеңінде компонентті ашуды немесе оның мөлшерін анықтауды жүзеге асырады. Ол үшін аналитикалық сигналды өлшейді. Жекелеген жағдайларда құрамды тікелей анықтау мүмкін болады. Мысал үшін, гравиметриялық әдісте кейде анықталатын компоненттің массасын тікелей өлшейді, мысалы элементарлы күкірттің немесе көміртегінің. Ал көптеген әдістерде анализдің соңғы кезеңінде аналитикалық сигнал ретінде анықталатын компоненттің құрамымен функционалды байланысқан физикалық шаманың орташа өлшемін алады. Бұл ток күші, жүйенің ЭҚК, оптикалық тығыздық, сәулелені қанықтығы (интенсивтігі) және т.б. болуы мүмкін.

Қандай да бір компонентті табу қажет болған жағдайда әдетте аналитикалық сигналдың: тұнбаның, бояудың және спектрдегі сызықтың пайда болуын тіркейді. Компоненттің мөлшерін анықтаған кезде аналитикалық сигналдың шамасы – тұнбаның массасы, ток күші, спектр сызығының қанықтығы (интенсивтігі) өлшенеді. Одан кейін аналитикалық сигнал – құрам функционалды тәуелділігін:  $y=f(x)$  қолдана отырып компонент құрамын есептеу әдісімен немесе тәжірибелік жолмен анықтайды және оны формула, таблица немесе график түрінде де беруге болады. Бұл кезде құрам анықталатын компоненттің абсолютті мөлшерімен, яғни мольмен, масса бірліктерімен немесе соған сәйкес концентрациямен беріледі.

Аналитикалық сигналды өлшеген кезде анықталатын компоненттің құрамының функциясы болатын тиімді аналитикалық сигналдың және фонның аналитикалық сигналының болуын ескереді. Фонның аналитикалық сигналы: анықталатын компонент құрамында және ерітіндіде қоспалардың, еріткіштегі және үлгі матрицасындағы кедергі келтіретін компоненттердің, сонымен бірге өлшегіш құралдардағы «шулардың» болуымен түсіндіріледі. Бұл шулардың анықталатын компонентке ешқандай қатысы жоқ, бірақ оның аналитикалық сигналына қабаттасады. Аналитиктің мақсаты фонның аналитикалық сигналының шамасын максималды түрде азайту және ең бастысы оның ауытқуын минималды ету. Әдетте фонның аналитикалық сигналын бос тәжірибе жүргізу арқылы ескереді. Бос тәжірибеде анықталатын компоненттен басқа қоспалардың барлығы болады, тек анықталатын компонент қана болмайды. Осылайша химиялық анализдің барлық кезеңдерінен құрамында анықталатын компонент жоқ үлгі өткізіледі. Ал тиімді аналитикалық сигнал өлшенген аналитикалық сигнал мен фонның аналитикалық сигналының айырмасына тең болады.

Аналитикалық сигнал мен компонент құрамының арасындағы тәуелділікті негізге ала отырып, анықталатын компоненттің концентрациясын табады. Әдетте бұл кезде градуирленген график, стандарттар және қоспалар әдістерін қолданады.

Градуирленген график әдісі көбірек таралған. Бұл кезде аналитикалық сигнал–компонент құрамы координаттарында анықталатын компоненттің әртүрлі және дәл белгілі құрамдағы салыстырмалы үлгілерін қолдана отырып, график тұрғызады. Одан кейін, анализденетін үлгідегі аналитикалық сигналдың шамасын өлшеп, анықталатын компоненттің құрамын градуирленген график бойынша табады (2.2-сурет).



2.2-сурет. Градуирленген график әдісі

Стандарттар әдісінде компоненттің құрамы белгілі салыстыру үлгісіндегі (эталонды үлгі) және анализденетін сынамадағы аналитикалық сигнал өлшенеді:  $y_{эт} = S c_{эт}$  және  $y_x = S c_x$ , мұндағы  $S$  – пропорционалдық коэффициент. Егер бірдей жағдайларда анықталған  $S$  шамасы алдын-ала белгілі болса, онда  $c_x = y_x / S$  формуласы бойынша есептеу жүргізуге болады. Әдетте  $y_{эт} / y_x = c_{эт} / c_x$  қатынасын қолданады, бұдан:

$$c_x = y_x c_{эт} / y_{эт}$$

Кейде екі эталонды үлгі қолданады, олардың біреуінде компоненттің құрамы анализденетін сынамадағы болжанған құрамнан аз, екіншісінде көп. Стандарттар әдісінің бұл вариантын кейде *шектелген ерітінділер әдісі* деп те атайды. Анықталатын компоненттің құрамын мына формуламен есептейді:

$$c_x = c_{эт,1} + \frac{(c_{эт,2} - c_{эт,1})(y_x - y_{эт,1})}{y_{эт,2} - y_{эт,1}}$$

Компоненттің аз мөлшерін анықтаған кезде үлгі матрицасының аналитикалық сигналға әсерін ескеру қажет болған жағдайларда көбінесе *қоспалар әдісінің* есептеу және графиктік тәсілдерін қолданады.

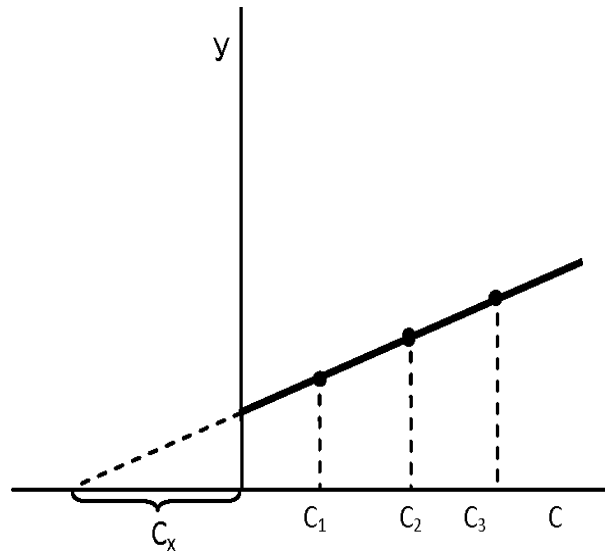
Құрамды *есептеу әдісімен* анықтаған кезде анализденетін сынаманың ерітіндісінен екі аликвот алады. Олардың біреуіне анықталатын компоненттің құрамы белгілі қоспасын қосады. Екі сынамадағы аналитикалық сигналды өлшейді –  $y_x$  және  $y_{x+қоспа}$ . Анықталатын компоненттің белгісіз концентрациясын мына формуламен есептейді:

$$c_x = \frac{y_x V_{қоспа} c_{қоспа}}{y_{x+қоспа} V_{қоспа} + (y_{x+қоспа} - y_x) V}$$

мұндағы  $V_{қоспа}$  және  $c_{қоспа}$  қосылған қоспаның көлемі мен концентрациясы,  $V$  – анализденетін сынаманың аликвоты.

Компонент мөлшерін графиктік әдіспен анықтаған кезде анализденетін сынаманың  $n$  аликвотын алады: 1, 2, 3, ...  $n$ . Содан соң 2, 3, ...  $n$  аликвоттарына анықталатын компоненттің белгілі мөлшерін біртіндеп көбейетіндей етіп қосады.

Барлық аликвоттарда аналитикалық сигналды өлшейді және *аналитикалық сигнал – анықталатын компонент мөлшері* координатында, қоспасыз аликвоттағы анықталатын компоненттің мөлшерін (1-ші аликвот) шартты түрде нөл деп алып график тұрғызады. Алынған түзуді абсцисса осімен қиылысқанға дейін экстраполяциялау арқылы координаттын шартты нөлінің сол жағында орналасқан кесіндіні алады. Ол кесіндінің тандап алынған масштабындағы және өлшеу бірлігіндегі шамасы анықталатын компоненттің іздеп отырған мөлшеріне ( $c_x$ ) сәйкес келеді (2.3-сурет).



2.3-сурет. Қоспа әдісі

Стандарттар әдісі мен қоспа әдісі пропорционалды градуирленген функция үшін қолдануға жарамды. Градуирленген график әдісінде сызықты және сызықты емес аналитикалық сигнал-мөлшер функциясы жарамды. Соңғы жағдайда экспериментальды мәліметтердің саны көбірек болуы керек және компонент мөлшерін анықтау нәтижесінің дәлдігі төмендеу болады.

Экспериментальды мәліметтерді толығырақ қанағаттандыратын градуирленген графикті тұрғызу үшін *ең кіші квадраттар әдісін* қолданады.

Химиялық анализде жиі анықталатын мөлшерлердің диапазонын, яғни берілген әдістемемен қарастырылған мәндер аумағын анықтау үшін тұрғызылған түзу сызықты градуирленген графиктерді қолданады.

Компоненттің белгісіз мөлшерін анықтайтын барлық әдістерде  $y=Sx$  функционалды тәуелділігін қолданады. *Сезімталдық коэффициенті*  $S$  (кейде оны жай ғана сезімталдық деп атайды) аналитикалық сигналдың компонент мөлшеріне сәйкес келуін сипаттайды. *Сезімталдық коэффициенті* – бұл берілген белгілі мөлшердегі градуирленген функцияның бірінші туындысының мәні. Түзусызықты градуирленген графиктер үшін – бұл түзудің көлбеу бұрышының тангенсі (2.2-сурет):

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{c_2 - c_1} = \frac{y_3 - y_2}{c_3 - c_2}$$

Сезімталдық коэффициенті  $S$  неғұрлым үлкен болған сайын, бірдей аналитикалық сигнал алу арқылы анықтауға және ашуға болатын компоненттердің мөлшері соғұрлым аз болады.  $S$  жоғары болған сайын аналитикалық сигналды дәлірек өлшеуге болады және заттың бірдей мөлшерін дәлірек анықтауға болады. Сондықтан химиялық анализдің жаңа әдісін немесе әдістемесін жасаған кезде зерттеуші, сезімталдық коэффициентті жоғарылату үшін концентрлеу, құралдарды жетілдіру, жаңа реагенттерді жасау сияқты әртүрлі тәсілдерді қолданады.

Барлық қаралған әдістерде салыстыру үлгілерін (эталондарды), яғни компоненттің дәл анықталған мөлшері бар үлгілерді, сынамаларды, ерітінділерді қолданады. Салыстыру үлгілерін қолданатын әдістер – химиялық анализдің салыстырмалы әдістері деп аталады. Аналитикалық химияда абсолютті әдістер көп емес – мысалы, гравиметрия әдісі, тура кулонометрия әдісі, радиохимиялық әдістердің кейбір түрлері.

Салыстырмалы әдістер үшін салыстыру үлгілері құрамы белгілі, химиялық таза, тұрақты заттардан (стандартты заттар) дайындалады. Бұл жағдайда анықталатын компоненттің мөлшерін стандартты заттың химиялық формуласы арқылы табады. Мейлінше сенімді нәтижелерді салыстыру үлгісі ретінде *стандартты үлгілерді* қолдану арқылы алуға болады. Стандартты үлгілер – бұл арнайы дайындалған, құрамы мен қасиеттері дәл анықталған және арнайы мемлекеттік метрологиялық мекемелермен ресми түрде аттестацияланған материалдар.

Химиялық анализ жүргізген кезде *бір ғана анықтаумен* шектелмейді, бірдей жағдайларда бір сынама үшін бірнеше параллелді анықтаулар (әдетте 3-5) жүргізеді. Параллелді анықтаулардың орташа нәтижесін *анализ нәтижесі* деп атайды және  $\bar{c}$  немесе  $\bar{x}$  деп белгілейді. Анализ нәтижесінің анықталатын компоненттің шынайы мөлшерінен ауытқуын анықтаудың *қателігі* деп атайды.

Компонент мөлшерін табу немесе анықтаумен қатар алынған нәтиженің дәлдігін, өлшеу қателерін бағалау да өте маңызды.

## Химиялық анализдің қателері.

### Қателер классификациясы

Әрбір жеке әдістің теориялық және практикалық мәселелеріне қателердің пайда болу көздерін талдауды да 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 тән. «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 ( $X_{\text{өлш.}}$ ) екі құрамдас бөліктен тұрады: нақты мәннен ( $X_{\text{нақ.}}$ ) және анализ қатесінен ( $Q$ ):

$$X_{\text{өлш.}} = X_{\text{нақ.}} + Q.$$

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.



Анализдің абсолютті қатесін  $\Delta x_i$  деп белгілейді, оны мына теңдеумен анықтайды:

$$\Delta x_i = x_i - \mu ,$$

бұндағы,  $x_i$  — анализ нәтижесі,  $\mu$  — анализденетін компоненттің сынамадағы ақиқат мөлшері.

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

Әдетте салыстырмалы қатені пайызбен, кейде бірлік үлесімен де көрсетеді:

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

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.

**. Кездейсоқ және жүйелі қателердің салыстырмалы сипаттамасы**

<b>Жүйелі қателер</b>	<b>Кездейсоқ қателер</b>
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.

Қателерді «п-варианттан» тұратын сұрыптау үшін есептеудің әдістері бойынша топтастыру

Қатенің түрі	Математикалық өрнек
1. Абсолютті қате	$\bar{x}_i - x_{\text{ақиқ}}$ , мұндағы $\bar{x}_i$ – алынған мән, $x_{\text{ақиқ}}$ – ақиқат мән.
2. Салыстырмалы қате 3. Салыстырмалы пайыздық қате	$\frac{\bar{x}_i - x_{\text{ақиқ}}}{x_{\text{ақиқ}}} \cdot 100$
4. Ауытқу – d а) Абсолютті ауытқу $d_i$	$\bar{d}_i = x_i - \bar{x}$ <p>Мұндағы <math>\bar{x}</math> – орташа мән</p>
б) Орташа ауытқу, $\bar{d}$	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$
5. Орташа квадраттық а) Дисперсия (V немесе $S^2$ )  б) Жеке бірлікті анықтаудың стандартты ауытқуы $S_{x_i}$ немесе S (ОКА – орташа квадратты ауытқу; ОҚҚ – орташа квадраттық қате). с) $S_x$ - орташа нәтиженің стандартты ауытқуы (арифметикалық орта мәннің ОҚҚ-і) д) салыстырмалы стандартты ауытқу $S_i$	$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}$ $S_{x_i} = S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$ $S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}}$ $S_i = \frac{S_{x_i}}{\bar{x}} = \frac{S}{\bar{x}}$

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  $\Delta = \bar{x} - x_{ақиқ}$  есептеледі, немесе, жеке нәтиже үшін:

$$\Delta = x_i - x_{ақиқ}$$

*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 әдістермен құралдардың 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 қателеде, кездейсоқ қателеде 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:

$$M(x) = \sum_{i=1}^n P_i x_i \quad (2.1)$$

бұндағы,  $x_i$  –  $i$ -ші өлшеу нәтижесі;  $P_i$  – оның ықтималдығы.

Тең нүктелік (дәлдігі бірдей) өлшемдер жағдайында

$$P_1 = P_2 = \dots = P_n = \frac{1}{n}$$

және (2.1) мынадай теңдікке көшеді:

$$M(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \bar{x}.$$

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

$x_i$  мәндерінің арифметикалық орташа шамадан  $\bar{x}$  ауытқулары квадраттарының қосындысы,  $x_i$  мәндерінің кез келген басқа шамадан ауытқулары квадраттарының қосындысынан кіші болады, яғни мына шексіздік орындалады:

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

бұндағы  $a \neq \bar{x}$ .

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  $x_1, x_2, \dots, x_n$  – болса, онда олардың орташа арифметикалық мәні мынаған тең болады:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.2)$$

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

$$\bar{x} = \frac{4,80 + 4,65 + 4,84 + 4,61}{4} = 4,725.$$

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

$$\bar{x} = A + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - A),$$

бұндағы  $A$  – еркін таңдалған мән, санақтың бастамасы осы мәнге ығыстырылады.

Мысал үшін  $A=4,60$  тең деп алып,  $\bar{x}$  есептейміз:

$$\bar{x} = 4,60 + \frac{0,20 + 0,05 + 0,94 + 0,01}{4} = 4,725$$

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  $x_1, x_2, \dots, x_i$   $X_{\min}$  - нан  $X_{\max}$  – ға дейінгі белгілі бір аралығына таралады.

Бұл аралықты *рұқсат етілген айырмашылық* (құлаш – R) деп атайды. *Рұқсат етілген айырмашылық* 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:

$$d_i = x_i - \bar{x} .$$

Кездейсоқ шаманың орташа мәнмен салыстырғандағы таралуы дисперсиямен  $S^2$  сипатталады:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{f} \sum_{i=1}^n d_i^2 \quad (2.3)$$

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

Дисперсияның қателер теориясы үшін маңызды қасиеттерінің бірін мына теңдеу көрсетеді:

$$S^2(x + y) = S^2(x) + S^2(y), \quad (2.4)$$

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:

$$s = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{f}} . \quad (2.5)$$

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

$$\Delta S = \frac{S}{\sqrt{2(n-1)}} . \quad (2.6)$$

Осылайша, анализ нәтижесін өңдеу кезінде әдетте басты орташаны  $\mu$  -ді емес, орташа таңдамалыны  $\bar{x}$ , таңдамалы стандартты ауытқуды емес таңдамалы дисперсияны,  $\sigma^2$  –ты емес басты жинақтылықты сипаттайтын  $\sigma$  –ны анықтайды. Дегенмен кездейсоқ таңдаулардың нәтижесі басты жинақтылықтың параметрін анықтауға мүмкіндік береді.

Қайталанымдылықты бағалау үшін орта мәннің таңдамалы дисперсиясын

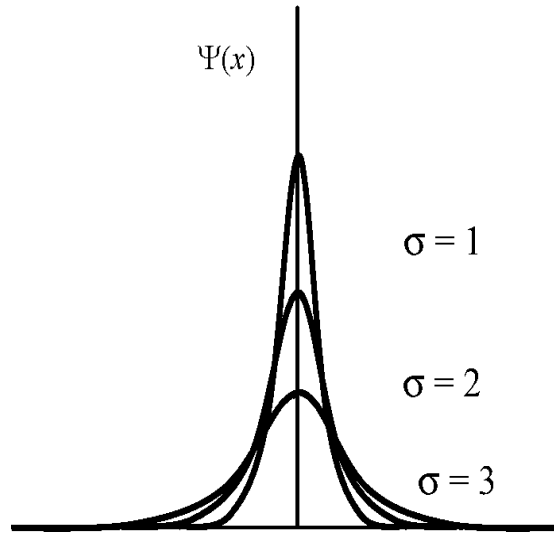
$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \quad (2.7)$$

және стандартты ауытқуды немесе орташа нәтиженің орташа квадратты қатесін есептейді:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.8)$$

## 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:



$$y = \psi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.13)$$

бұндағы  $\psi(x)$  – ықтималдылық жиілігі;

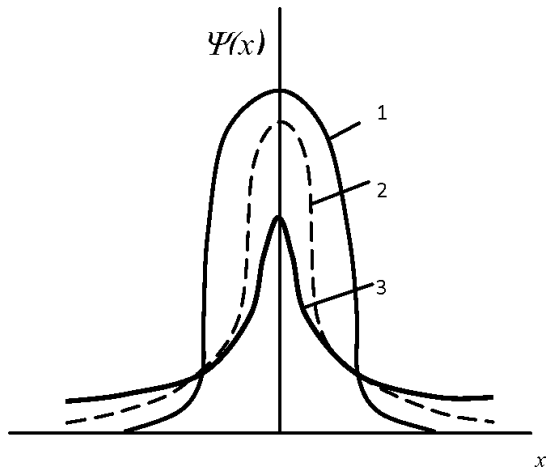
$x$  – кездейсоқ шаманың мәні;

$\mu$  – басты орташа (математикалық күтім);

$\sigma$  – дисперсия.

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

2.4-сурет. Әртүрлі орташа квадратты қателіктер кезіндегі қалыпты таралу қисықтары



2.5-сурет. Таралу қисығы.

$$1 - f = \infty; 2 - f = 7; 3 - f = 3$$

2.5- суреттен бос дәреже саны азайған сайын қисықтың аласарып, абсцисса осіне жақындай түсетінін көруге болады.  $f \rightarrow \infty$   $t$ -таралу қалыпты таралуға ауысады. Бұл айырмашылық  $f \geq 20$  болғанда азайып, білінбей кетеді.

Егер қалыпты таралу жағдайында өлшемдер саны көп болғанда  $\mu \pm 2\sigma$  сенімді аралығында сенімді ықтималдық 95% болса, онда өлшемдер саны аз болғанда сенімді ықтималдықтың берілген мәні мынадай сенімді аралықта іске асады:  $\bar{x} \pm t_{P,f} S_{\bar{x}}$ . Бұндағы  $t_{P,f}$  - Стьюдент коэффициенті, ол қалыпты таралудағы,  $t$ -таралудағы және берілген  $P$ -дағы айырмашылықты ескереді.

$t$ - 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  $S^2$  басты дисперсияның  $\sigma^2$  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).

## 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  $Q$  қолданады:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}, \quad (2.18)$$

бұндағы  $x_1$  – сенімсіздік тудырған және ерекшеленген мән;  $x_2$  – оған көрші мән;  $R$  – мәндердің ауытқуы, қарастырылып отырған қатардағы максимальды және минимальды  $x$  мәндерінің айырымы.

## 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:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (2.22)$$

Бұндағы  $S_1^2$  - дисперсия мәнінен үлкен мән;  $S_2^2$  – дисперсия мәнінен кіші мән, сондықтан  $F$ -критерийі қашанда бірден үлкен болады.



**СҰРАҚТАР ???**