Ә.Л.ШАБАНОВ

31693

АНАЛИТИК КИМЈАНЫН ӘСАСЛАРЫ

Азәрбајҹан Дөвләт Нефт Академијасынын
тәләбәләри үчүн дәрслик

*Азәрбајҹан Республикасы
Тәһсил Назирлији тәрәфиндән
бәјәнилмишдир*

«МААРИФ» НӘШРИЈЈАТЫ
БАКЫ—1997

24. 4
Ш 12

Рә'ј верән: *професcор И. ҺУСЕЈНОВ*
Ихтисас редактору: *профессор Н. А. ВЕРДИЗАДӘ*

Ә. Л. Шабанов.

Ш 12 Аналитик кимјанын әсаслары. «Али мәктәбләр үчүн дәрсликләр вә дәрс вәсаитләри» серијасындан. Бакы, «Маариф», 1997. 288 сәһ., шәкилли.

Дәрслик мүвафиг програма әсасән тәртиб олунмушдур вә ики чилддән ибарәтдир: биринчи чилддә аналитик кимјанын нәзәри әсаслары, вәсфи вә мигдари анализин нәзәријјәси вә методлары шәрһ едилмиш, мүстәгил тәдрис ишинин тәшкилинә, експериментин планлашдырылмасына, ријази ишләнмәјә вә електрон һесаблама машынларынын тәтбигинә кениш јер верилмишдир.

Китаб нефт вә кимја профилли али мәктәбләрин тәләбәләри үчүн нәзәрдә тутулмушдур. Китабдан ејни заманда али вә орта ихтисас пешә тәһсили саһәсиндә аналитик кимјадан вә кимјәви анализдән дәрс дејән мүәллимләр, аспирантлар вә јухары синиф шакирдләри истифадә едә биләрләр.

Ш $\frac{1707000000-60}{М\ 652-97}$ 29—91 24. 4

© «Маариф» нәшријјаты, 1997.

Бөјүк достум Гүдрәт мүәллимә һөрмәтлә
мүәллиф. [signature]

КИРИШ

Елә бир тәбиәт елми вә техники саһә јохдур ки, орада аналитик кимјанын методлары тәтбиг едилмәсин. Мүасир истеһсалын вә кәнд тәсәррүфатынын бүтүн саһәләрини, елми-тәдгигат лабораторијаларыны аналитик нәзарәтсиз тәсәввүр етмәк мүмкүн дејилдир. Һазыркы технолокија аналитик методларын һәртәрәфли тәкмилләшдирилмәси проблеминин вачиблијини ајдын көстәрир. Бүтүн бунлар фундаментал елм саһәси кими аналитик кимјанын техники вә педагожи институтларын тәләбәләри үчүн тәдрисинин вачиб олдуғуну мүәјјәнләшдирир. Анализ објектләринин сон дәрәчәдә кенишләнмәси вә јени анализ методларынын јаранмасы илә әлагәдар олараг бу күнүн тәләбинә ујғун дәрслијин вә дәрс вәсаитинин јазылмасына бөјүк еһтијач һисс олунур.

Мөвчуд аналитик кимја дәрсликләри, әсасән гејри-үзви маддәләрин анализ методларына һәср едилмишдир вә јалныз кимја саһәсиндә ихтисаслашан тәләбәләр үчүн нәзәрдә тутулмушдур. Әввәлләр јазылмыш дәрсликләрдән фәргли олараг бу дәрсликдә аналитик кимјанын әсаслары илә јанашы нефтин тәркибинә дахил олан маддәләрин, онун е'малындан алынан мәһсулларын вә үзви маддәләрин анализ методлары да верилмишдир. Һәмин методлары дәриндән билмәк, нефт, үзви синтез, кеолокија, минерал вә үзви күбрәләр, полимер маддәләр вә дикәр саһәләрдә ишләјән һәр бир мүһәндисә истеһсала нәзарәт етмәк үчүн, алынан мәһсулларын кејфијјәтини јохламагдан өтрү истеһсалда автоматик нәзарәт јаратмаг вә әтраф мүһитин чиркләнмәсинин гаршысыны алмаг үчүн чох вачибдир. Аналитик нәзарәт техника вә електроника саһәсиндә чалышан мүһәндисләр тәрәфиндән тәтбиг олунур. Техниканын, елмин вә истеһсалын мүхтәлиф саһәләриндә аналитик методларын кениш тәтбиги мүһәндис кадрларын һазырланмасында аналитик кимјанын әһәмијјәтини артырыр.

Дәрсликдә тәләбәләрин аналитик кимјаны мүстәгил өјрәнмәси үчүн бөлмәләр вә үзви маддәләрин анализинин әсаслары верилмишдир. Бурада аналитик кимјанын фундаментал әсаслары әтрафлы верилдији үчүн практик ишләр әсасән ихтисар едилмишдир. Практик ишләрлә тәләбәләр инструксијалардан вә дәрс вәсаитләриндән истифадә етмәклә әтрафлы таныш ола биләрләр. Бундан башга, әсәрдә Азәрбајчан Дөвләт Нефт Академијасынын аналитик кимја кафедрасынын чохиллик иш тәчрүбәси экс етдирилмишдир.

Китабын икинчи чилдиндә исә физики вә физики-кимјәви анализин әсаслары мәсәләләриндән бәһс олуначагдыр. Бундан башга, орада илк дәфә Азәрбајчан дилиндә күтлә-спектроскопијасынын, нүвә магнит ре-

зонансы спектроскопиjасынын, инфра-гырмызы спектроскопиjанын вә дикәр методларын фундаментал әсаслары вериләчәкдир.

Китабын jазылмасында вә нәшрә һазырланмасында гиjмәтли мәсләһәтләринә вә техники мәсәләләрин һәлл едилмәсиндә көстәрдикләри көмәjә көрә Азәрбаjчан Дөвләт Педагожи Университетинин кафедра мүдири проф. Н. А. Вердизадәjә, кимjа елмләри доктору, проф. И. Һүсеjнова Бакы Дөвләт Университети аналитик кимjа кафедрасынын мүдири, проф. Д. Гәмбәрова вә Азәрбаjчан Дөвләт Нефт Академиjасынын досенти М. Н. Нәбиjевә тәшәккүр едирәм.

Китаб Азәрбаjчан дилиндә илк дәфә jазылдығындан, шүбһәсиз мүәjjән гүсурлара тәсадүф олуначаг. Бу барәдә зәһмәт чәкиб дүзкүн мәсләһәт верәнләрә мүәллиф әввәлчәдән өз миннәтдарлығыны билдирир.

I ФӘСИЛ

АНАЛИТИК КИМЈА ФУНДАМЕНТАЛ ЕЛМДИР

1. 1. Аналитик кимја фәнни вә онун әсас вәзифәләри

Елми-техники тәрәгги дөврүндә бүтүн фундаментал елм саһәләриндә, о чүмләдән аналитик кимјада бир-биринә әкс олан ики күчлү просес-интеграсија вә диференсиасија баш верир. Бу просесләр нәтичәсиндә аналитик кимја елми бир сыра мүстәгил саһәләрә ајрылмышдыр. Бу саһәләрдә хүсуси һазырлыға малик мүтәхәссисләр чалышырлар. Бунларын һәр бириндә башга фундаментал елм саһәләринин (физика, гејри-үзви кимја, үзви кимја, физики-кимја, биолокија, хроматографија, спектроскопија, електрокимја вә с.) нәзәријјәләри, метод вә ганунларындан истифадә олунур. Буна бахмајараг бүтүн бу саһәләр үмуми анлајышлар системинә, категоријаларына вә онларын гаршысында дуран аналитик мәсәләләрин һәлли үсулларына көрә бир фәнн дахилиндә сых бирләшир. Сон 30—35 ил әрзиндә аналитик кимја парадоксал чәтин вәзијјәтә дүшмүшдүр. Парадокс ондан ибарәтдир ки, бир тәрәфдән кимјәви анализин әһәмијјәти, онун мәсәләләринин мүрәккәблији, чиһазларла вә методларла силаһланмасы сон дәрәчә артыр, дикәр тәрәфдән исә аналитик кимја фәнниннн тәдриси хејли чәтинләшир. Аналитик кимјада интеграсија просесләринин сүр'әти чох зәиф олдуғундан онун мүстәгил елм олмасына шүбһә јаранмышдыр. Бу саһәдә мәшһур алимләр И. П. Алимаринин вә Ј. А. Золотовун аналитик кимјанын мүстәгил елм кими инкишаф етмәсиндә хүсуси хидмәтләри олмушдур. Дәрсликләрдә вә дәрс вәсаитләриндә аналитик кимјаја мүхтәлиф тә'рифләр верилмишдир. Ашағыдакы тә'риф аналитик кимјанын бир мүстәгил елм кими мүасир вәзијјәтини даһа дүзкүн әкс етдирир. **Аналитик кимја маддәләрин вә материалларын атом, молекул, ион фаза тәркибләринин вә онларын кимјәви гурулушунун тә'јини вә идентификасијасы методлары һаггында елмдир.**

Үмуми вә гејри-үзви, үзви вә физики кимја кими аналитик кимја фәнни дә кимја елминин бир һиссәсидир. Аналитик кимјада, кимјәви анализ нәзәријјәсинин үмуми мәсәләләри, еләчә дә анализин хүсуси һаллары һазырланыб тәдгиг едилир.

Аналитик кимја маддәләрин вәсфи вә мигдары тә'јини методларыны нәзәри чәһәтдән әсасландырыр вә јени методларын һазырланмасы үчүн јол көстәрир.

Кимјәви анализ исә маддәнин тәркибини тә'јин етмәк үчүн практикада тәтбиг едилән методдур.

Бә'зән аналитик кимја вә кимјәви анализ анлајышларыны ејниләшдирирләр. Нәтичәдә аналитик кимјаја бир елм кими јох, кимјачы аналитикин мә'лум анализ методларыны хүсуси мәһарәтлә јеринә јетирмәси кими бахырлар.

Кимјәви анализә материјанын кимјәви һәрәкәт формаларынын өлчүлмәси үсулу кими, аналитик кимјаја исә материјанын кимјәви һәрәкәт формаларынын өлчүлмәси һаггында елм кими бахмаг олар.

1.2. Аналитик кимјанын әһәмијјәти вә инкишаф истигамәтләри

Аналитик кимја елм вә техниканын инкишафында бөјүк рол ојнајыр. Бир чох тәбиәт елмләринин инкишафына аналитик кимјанын бөјүк тә'сири вардыр. Кимја елминин елә бир саһәси јохдур ки, орада аналитик кимја методларындан истифадә едилмәсин. Кеокимја, физика биолокија, минеролокија, тәбабәтдә, металлуркија вә агрокимја саһәсиндә апарылан елми-тәдгигат ишләриндә аналитик кимја методларындан истифадә олунур.

Аналитик кимјанын вә кимјәви анализин истеһсалатда бөјүк әһәмијјәти вардыр. Һазырда истеһсалатда фасиләсиз аналитик нәзарәтин тәтбиги вачиб мәсәләләрдән биридир. Белә ки, аналитик јохлама истеһсалатда зај мәһсулларын алынмасынын гаршысыны алмаға имкан верир.

Кимјәви анализ васитәсилә кеологлар фајдалы газынтыларын ахтарышыны апарырлар. Гурғушун филизләринин вә метеоритләрин тәркибиндә олан изотопларын аналитик кимја методлары васитәсилә тә'јин олунмасы сајәсиндә Јер габығынын ($5\cdot10^9$ ил) вә еләчә дә Күнәш системинин јашы ($4{,}5\cdot10^9$ ил) мүәјјән едилмишдир.

Луноход автоматик стансијасынын көмәјилә Ајдан көндәрилән сүхурларын анализи мәһз аналитик кимја методлары васитәсилә апарылмышдыр.

Мүасир аналитик кимја әсасән үч мүһүм истигамәтдә инкишаф едир. Дәгиг, һәссас вә сүр'әтли (експресс) анализ методларынын јарадылмасы аналитик кимја елми гаршысында дуран ән мүһүм проблемләрдәндир.

Мүасир атом техникасы вә јарымкечиричиләр сәнајесинин инкишафы, саф вә хүсуси саф маддәләрин истеһсалы, технoложи просесләрин тәнзим олунмасы, криминалистика вә еколокијада мүхтәлиф мәсәләләрин һәлли јүксәк һәссаслыға малик олан аналитик методларын јарадылмасыны тәләб едир.

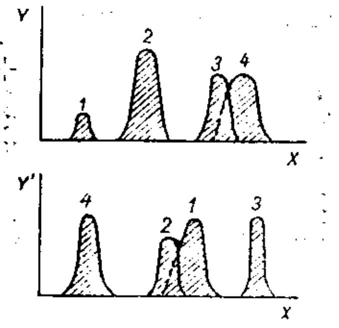
1.3. Аналитик сигнал вә анализ методлары

Һәр бир анализ үсулу верилмиш шәраитдә конкрет елементар објектин вердији сигналдан истифадә едир. Аналитик сигнал аналитик әламәт адланыр. Әсас аналитик әламәтләр бунлардыр: характерик кристал вә ја аморф чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәси, аловун характер рәнкә бојанмасы, мәһлулун характерик рәнкә бојанмасы вә с. Мәсәлән, калсиум иону олан мәһлула оксалат иону олан мәһлул әлавә етсәк, дәрһал ағ рәнкли чөкүнтү әмәлә кәләр. Бурада

аналитик сигнал чөкүнтүнүн әмәлә кәлмәсидир. Калиум ионлары олан маддәни гыздырдыгда рәнксиз алов бәнөвшәји рәнкә бојаныр. Бурада аналитик сигнал јүксәк температурда калиум ионлары тәрәфиндән бурахылан бәнөвшәји рәнкли ишыг шүаларыдыр. Сары ган дузу мәһлулуна дәмир (III) ионлары олан мәһлулу әлавә етсәк, характерик түнд абы рәнкли чөкүнтү—Берлин абысы әмәлә кәлир. Аналитик сигнал бу сигналы әмәлә кәтирән елементар објектләри (ионлары, атомлары, атом групларыны вә с.) һәм вәсфи, һәм дә мигдари характеризә едә билир. Һәр бир елементар објект өзүнәмәхсус аналитик сигнал верир. Сигналын интенсивлији елементар објектин мигдары һаггында мә'лумат верир. Сигналын интенсивлији нә гәдәр бөјүк оларса бу сигналы әмәлә кәтирән елементар објектләрин мигдары маддәдә, материалда бир о гәдәр чох олар. Мәсәлән, чөкмә реаксијаларында чөкүнтүнүн күтләсинә көрә, рәнк дәјишмәси илә кедән реаксијаларда исә рәнкин интенсивлијинә көрә мигдари информасија алмаг олар (шәкил 1. 1.) Абсис оху үзәриндә x кәмијјәти верилмишдир. Бу кәмијјәтин мүәјјән гијмәтләриндә аналитик сигнал мүшаһидә олунур. Мәсәлән, чөкмә реаксијаларында x кәмијјәти ролуну чөкдүрүчү ионун гатылығы (*c*) ојнаја биләр. Бу гатылығын конкрет гијмәтиндә чөкмә баш верир:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow \downarrow CaC_2O_4$$

Јүксәк температурда тәдгиг олунан маддә атомлары тәрәфиндән бурахылан ишыг шүасы тәдгиг олунарса *x* кәмијјәти ролуну далға узунлуғу (λ) ојнајыр. Аналитик сигнал мүәјјән далға узунлуғунда мүшаһидә олунур. Мәсәлән, натриум металы (иону) үчүн аналитик сигнал далға узунлуғунун λ=588,99 НМ гијмәтиндә алыныр. Полјарографик анализ үсулунда *x* кәмијјәти кими чивә дамчы електродунун потенсиалы көтүрүлүр. Аналитик сигнал—полјарографик далға бу потенсиалын конкрет гијмәтиндә баш верир. Тәдгиг олунан маддәнин дөрд компонентинин (елементар објектләринин) аналитик сигналлары 1. 1 шәклиндә көстәрилмишдир. 1 вә 2 компонентләри ајры-ајры сигналларла мүшаһидә олунур. Бу сигналлардан 1 вә 2 компонентләринин вәсфи (*x*-ин мүвафиг әдәди гијмәтинә көрә) вә ја мигдари тә'јининдә (бу сигналларын интенсивлијинә—*y* көрә) истифадә олунур. 3 вә 4 компонентләринин сигналлары бир-бирини өртдүјү үчүн һәмин сигналлардан онларын вәсфи вә мигдари тә'јининдә истифадә етмәк мүмкүн дејилдир. 3-чү компонент 4-чү компонентин тә'јининә вә әксинә манечилик төрәдир.



Шәкил 1.1. Ики методла (а,б)- апарылан анализдән алынан сигналлар; 1,2,3,4-елементар објектләрин дөрд мүхтәлиф нөвүдүр.

Белә һалларда маскалама вә демаскалама үсулларындан истифадә едирләр, бир-биринә манечилик төрәдән компонентләри әввәлчәдән ајырырлар вә ја башга анализ үсулу сечирләр.

3 Компонентини маскаламаг үчүн елә шәраит јарадырлар ки, бу шәраитдә 3 компоненти сигнал вермир. 3 Компонентинин маскаланмасы шәраитиндә 4 компонентини вәсфи вә мигдари тә'јин етмәк олар. Маскаламаг үчүн кимјәви мадданин әлавә едилмәси тәләб олунарса, бу маскалајычы акент адланыр. 4. компоненти тапылдыгдан вә тә'јин едилдикдән сонра елә бир јени шәраит јарадылыр ки, бу шәраитдә 3↓ компоненти јенидән сигнал верир, јә'ни бу компонент демаскаланыр. Манечилик төрәдән компонентләрин маскаланмасы чәһдләри мүмкүн олмазса компонентләри бир-бириндән ајырырлар вә онлары ајрылыгда мә'лум методларла тә'јин едирләр. Нә маскалама, нә дә ајырма лазыми нәтичә вермәзсә башга метод сечилмәлидир. Белә һалда чалышмаг лазымдыр ки, 2, 3 вә 4 компонентләри ајры-ајры сигналлар версин (шәкил 1. 1 б).

Маскаланма үсулунун һәм вәсфи, һәм дә мигдари анализдә мүвәффәгијјәтлә тәтбиги аналитик тәдгигатчынын фәрди јарадычылыг габилијјәтиндән вә сәнәткарлығындан асылыдыр. Конкрет аналитик тәдгигат үчүн бә'зән тамамилә јени маскалама үсулу тәләб олунур. Мәсәлән, мәһлулда Fe (II) вә Fe (III) ионлары биркә олдугда бир-биринин тә'јин олунмасына манечилик төрәдир. Бу ионлар өз мүвафиг аналитик реактивләри илә (гырмызы ган дузу вә сары ган дузу) абы рәнк верир. Бу да онлары фәргләндирмәјә имкан вермир. Fe (III) ионунун манечилик тә'сирини арадан галдырмаг үчүн ону маскалајычы реакентин (KF, NaF) көмәјилә $[FeF_6]^{3-}$ ионуна чевирирләр. Бу комплекс ионун тәркибиндә Fe (III) аналитик сигнал вермир, јә'ни Fe (II)-нин тә'јининә манечилик төрәтмир. Fe (II) иону тә'јин олундугдан сонра Fe (III) демаскаланыр, јә'ни мәһлула гәләви әлавә едилир. Бу шәраитдә $[FeF_6]^{3-}$ парчаланыр:

$$[FeF_6]^{3-} + 3NaOH \rightarrow \downarrow Fe(OH)_3 + 3NaF + 3F^-$$

Алынан чөкүнтүнү турш мүһитдә һәлл едәрәк Fe (III) ионуну сары ган дузу илә тәјин едирләр.

Сигналын мәншәјинә көрә аналитик методларын тәснифатыны вермәк олар. Бу методлар дөрд јерә бөлүнүр: кимјәви методлар, физики-кимјәви методлар, физики методлар вә биоложи методлар.

Кимјәви методлар. Бу методларда аналитик сигнал кимјәви реаксијалар васитәсилә алыныр. Кимјәви методларда интенсивлик амили (y) кими ја реакентин күтләси, ја да онун мәһлулунун һәчми көтүрүлүр.

Физики-кимјәви методлар. Кимјәви реаксијалар апармагла тәдгиг олунан мадданин, објектин, мәһлулун физики хассәләринин (шүаудма, електрик кечиричилији, потенсиалын дәјишмәси вә с.) дәјишилмәсинә наил олмаг олар. Бу јолла алынан сигналлара әсасланан анализ үсулларына физики-кимјәви анализ үсуллары дејилир. Бурада интенсивлик амили (y) кими күтлә вә һәчм дејил, башга физики

кәмијјәтләр көтүрүлүр. Електрокимјәви анализ үсуллары да физики-кимјәви методлара дахилдир.

Физики методлар. Физики һадисәләрә әсасланыр (јүксәк температурда маддә тәрәфиндән шүабурахма вә шүаудма, нүвә магнит резонансы, парамагнит резонансы вә с.). Чох һалларда физики-кимјәви вә физики методлары бир групда бирләшдирәрәк инструментал анализ методлары адландырырлар.

Биоложи методлар. Үзви вә гејри-үзви бирләшмәләрин вәсфи вә мигдари тә'јининдә чанлы организмләрдән индикатор кими истифадә олунмасына әсасланан методлара биоложи методлар дејилир. Бурада индикатор ролуну микроорганизмләр (бактеријалар, ачытмалар, киф көбәләкләри), јосунлар, али биткиләр вә башга чанлылар ојнајыр. Биоложи анализ методлары јүксәк һәссаслыға вә спесификлијә маликдир. Мәсәлән, тиаминин streptococcus salivarius бактеријасынын көмәјилә тә'јини реаксијасынын минимум тапынтысы 1.10^{-5} мкг/мл-дир. Бә'зи бөчәкләр вә зәрәрли һәшәрат феремонларын һавада чох чүз'и мигдары олдугда белә чаваб сигналы верир. Мүасир технолокија вә биотехнолокијанын кениш тәтбиги биоложи анализ үсулларынын тәтбигини тәләб едир. Бу методлар мүхтәлиф зәһәрләрин (*V*—газы, зарин, зоман), инсектисидләрин, функисидләрин, витаминләрин, аминтуршуларын тә'јининдә вә әтраф мүһитин чиркләнмәсинә нәзарәтдә кениш тәтбиг олунур. Мүхтәлиф организмләр бој атаркән вә инкишаф едәркән бә'зи елементләри мүһитдән алыр вә өз һүчејрәләриндә топлајыр. Бу һадисәдән катионларын гатышдырылмасында вә онларын океан суларындан алынмасындан истифадә етмәк олар. Аналитик сигнал һәм вәсфи, һәм дә мигдари чәһәтдән тә'јин олунан маддәни характеризә едә билдији үчүн аналитик кимја ики һиссәјә: вәсфи вә мигдари анализә бөлүнүр. Вәсфи вә мигдари анализ бир-бири илә сыхы сурәтдә әлагәдардыр.

1.4. Аналитик мәсәләнин гојулушу вә јеринә јетирилмәси мәрһәләси

Кениш елми вә техноложи проблемләри һәлл етдикдә чохлу аналитик мәсәләләр ортаја чыхыр. Елә бир елми, техники, еколожи, кеоложи кәнд тәсәррүфаты, тибб вә с. проблемләр јохдур ки, орада аналитик мәсәлә ортаја чыхмасын. Адәтән аналитик мәсәлә верилмиш материалын тәдгигиндән вә јени анализ методларынын јарадылмасындан ибарәт олур. Чох һалларда бу мәсәләләр бирликдә верилир. Һәр бир аналитик мәсәләнин оптимал һәлли јолу вардыр. Бу мәсәләнин оптимал һәллини тапмаг аналитик кимјачынын вә кимјачы технологун әсас мәгсәдидир. Бунун үчүн аналитик методлар һаггында кениш билијә малик олмаг вә бу методлары комбинасија етмәклә мүхтәлиф материалын анализинә тәтбиг етмәји бачармаг лазымдыр. Бүтүн експериментал тәдгигатларда олдуғу кими аналитик мәсәләнин јеринә јетирилмәси ашағыдакы мәрһәләләрдән тәшкил олунур: 1) мәсәләнин гојулушу, 2) експериментин апарылмасы, 3) алынан нәтичәләрин тәнгиди гијмәтләндирилмәси вә үмумиләшдирилмәси.

1. 4. 1. Аналитик мәсәләнин гојулушу. Јалныз ән кичик һиссәләринә гәдәр әтрафлы дүшүнүлмүш вә ајдын гојулмуш мәсәлә дәгиг јеринә јетирилә биләр. Бу аналитик мәсәләнин гојулушуна да аиддир. Аналитик мәсәләнин гојулушунда ашағыдакы әсас суалларын үзәриндә дајанмаг лазымдыр: мәсәләнин характеризә олунмасы, анализ олунан маддә нүмунәсинин характеристикасы, нүмунә һаггында әлавә мә'лумат, проблем һаггында әлавә мә'лумат. Мәсәләнин характеризә олунмасында нүмунәнин көрүнүшү вә истәнилән аналитик параметрләр (вәсфи анализ, лазым олан заманын сәрфи, мигдари анализ, дәгиглик, һәссаслыг, анализин мәгсәди, фәрди анализ, серијалы анализ) верилир.

Анализ олунан маддә нүмунәсинин характеризә олунмасында нүмунәнин тәсвири әсас јер тутур.

Нүмунә һаггында әлавә мә'луматларда онун тарихдән әввәлки дөврү (мәншәји, синтез методу, алынма технолокијасы), нүмунәнин хассәләри (вәсфи тәркиб, тәгриби мигдари тәркиб, нәзәрдә тутулан гурулуш) вә физики сабитләри (әримә температуру, гајнама температуру, молекул күтләси, шүа сындырма әмсалы) верилир. Проблемә даир әлавә информасијада әдәбијјат мәнбәләри, мә'лум олан охшар мәсәләләр верилир.

1. 4. 2. Експериментин планлашдырылмасы. Аналитик мәсәләнин гојулушуна вә һәмчинин ону оптималлашдырмаг үчүн експериментин планлашдырылмасына чидди фикир верилмәлидир. Бу мәгсәдлә аналитик кимјачы хүсуси әдәбијјаты өјрәнмәлидир. Хүсуси әдәбијјатда конкрет һал үчүн анализ методларынын сечилмәсинә даир төвсијәләр тапмаг олар, чох һалда охшар мәсәләләрин һазыр һәллини тапмаг олар. Тәкчә әдәбијјата верилмиш мә'луматлар әсасында мәсәләнин һәлли јолу нәзәрдә тутулмур. Бурада анализ методлары тәдгигатын конкрет мәгсәдләрини вә шәртләрини нәзәрә алмагла системләшдирилир. Гојулмуш аналитик мәсәләнин һәлли илә әлагәдар олараг експериментин планлашдырылмасы ашағыдакы мәрһәләләрдән ибарәтдир: 1) әдәбијјатын сечилмәси, 2) тә'јин олунма вә ајрылма методларынын сечилмәси, 3) мәсәләнин һәлли вариантынын ишләнилиб һазырланмасы, 4) һәр бир вариантын гијмәтләндирилмәси вә нәтичә.

1. 4. 3. Аналитик експериментин јеринә јетирилмәси вә гијмәтләндирилмәси. Биринчи нөвбәдә ән оптимал вариант сечилир. Әлавә информасијадан истифадә едәрәк анализин кедиши садәләшдирилир. Даһа сонра мә'лум тәркибли нүмунәни вә ја еталону анализ едәрәк аналитик метод бүтөвлүкдә јохланылыр. Бу методда алынан орта квадратик сәһв планлашдырылмаја ујғун кәлмәлидир, методун систематик сәһви верилмәлидир. Анализ просесиндә елементләрин манечилик тә'сири мәһдудлашдырылмалыдыр. Анализин нәтичәләри јалныз ријази статистик методун көмәјилә гијмәтләндирилмәлидир. Анализин һәр бир нәтичәси үчүн е'тибарлы интервал (чох һалда $P=0{,}95$) һесабланмалыдыр. Алынан нәтичәләрин дүзкүнлүјү мә'лум тәркибли контрол нүмунәнин паралел анализинин нәтичәләринә көрә вә ја 2. 5. бөлмәсиндә көстәрилән үсулларла јохланылыр. Анализин мүфәссәл јазылы нүмунәси сифаришчијә верилмәлидир.

1. 5. Нүмунә

Кимјачы-аналитик характерик информасијаны мигдарча мәһдудлашдырылмыш нүмунәдән алыр. Анализ үчүн нүмунә мүәјјән мигдарда көтүрүлүр, нүмунәнин тәркиби анализ олунан бүтүн материалын (маддәнин) тәркибинә чох јахын олмалыдыр. Нүмунә кимјәви вә ја механики үсулла анализ үчүн һазырланыр.

1. 5. 1. Нүмунәнин сечилмәси. Газ вә ја маје һалында олан маддәләрдән нүмунә сечмәк чәтинлик төрәтмир. Бәрк маддәләр мүхтәлиф компонентләрин һетерокен гарышығындан ибарәтдир. Материал дәнәвәр гурулуша малик олдуғу үчүн бу вә ја дикәр компонент сечилмиш нүмунәдә артыг вә ја әксинә, әскик олур. Сонракы сечилмиш чүзи нүмунәләр өз тәркибинә көрә гисмән бир-бириндән фәргләнә биләр. Бурадан ирәли кәлән орта квадратик сәһв σ_p идеаллашдырылмыш шәраитләрдә гијмәтләндирилә биләр. Икикомпонентли гарышыглар үчүн (мәсәлән, филиз вә бош сүхур)

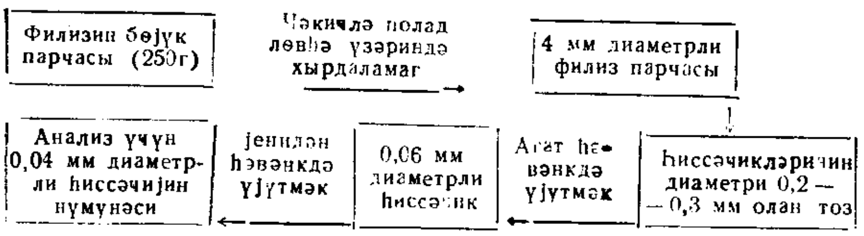
$$\sigma_p/\bar{x} = q \cdot d_1 \cdot d_2/100\ \bar{d}^{-2} \sqrt{\bar{a}^3/ex\,(100d_1 - \bar{x}\bar{d}}\ ,$$

бурада, $\bar{x}$—гарышыгда филизин орта чәбри мигдары (%); d_1, d_2—филизин вә бош сүхурун сыхлығы; $\bar{d}$—нүмунәнин сыхлығы q—тәмиз филиздә металын мигдары (%); e—анализ үчүн көтүрүлән маддәнин мигдары (г); a һиссәчијинин узунлуғунун орта гијмәтидир (см). Һиссәчикләрин өлчүләри артдыгда, нүмунәнин мигдары исә азалдыгда нүмунәнин сечилмәси просесиндә сәһв артыр. Анализ үчүн чүзи мигдарда нүмунәләрдән истифадә олунан методларда (спектроскопија, микроанализ вә с.) нүмунәнин јүксәк дәрәчәдә һомокенләшдирилмәси вачибдир. Мүхтәлиф чинсли материалларын анализиндә јахшы нәтичәләр бөјүк нүмунәләр көтүрмәклә алыныр. Јүксәк дәрәчәли һомокен систем нүмунәни һәлл етмәклә алыныр. Нүмунәнин ајры-ајры компонентләринин сыхлыглары мүхтәлиф оларса вә тә'јин олунан компонент (мәсәлән, филиз) нүмунәнин кичик бир һиссәсини тәшкил едәрсә, нүмунәнин сечилмәси чәтинләшәр. Белә һалда нүмунә сечилмәмишдән габаг анализ олунан материалы јахшы гарышдырмаг лазымдыр. m сајда нүмунә сечдикдә вә һәр бир нүмунәни n^{A} дәфә анализ етдикдә орта квадратик сәһвин чәми ашағыдакы ифадә илә тә'јин олуна биләр:

$$\sigma^2 = \sigma_p^2\, m + \sigma_A^2/m \cdot n_A\ ,$$

бурада, σ_p анализин орта квадратик сәһви; σ_A —нүмунәнин сечилмәсинин орта квадратик сәһвидир. Сәһвләрин чәмини азалтмаг үчүн чохлу сајда паралел нүмунәләр көтүрмәк вә һәр бир нүмунәдә паралел тә'јин етмәләрин сајыны мәһдудлашдырмаг мәгсәдәујғундур. Јалныз анализ олунан нүмунәнин тәркиби вә хассәләри һаггында әтрафлы мә'лумат олдугда асан нүмунә сечмәк олар.

1. 5. 2. Нүмунәнин механики үсулларла анализә һазырланмасы. Аналитик тәдгигатлар апармаг үчүн нүмунәнин һәчмини чох һалда хејли азалтмаг лазымдыр. Бунунла јанашы нүмунә ардычыл хырдаланыр.



Нүмунә о заман анализ үчүн јахшы хырдаланмыш һесаб олунур ки, ону бармагларын арасында сүртдүкдә дәнәвәрлик һисс олунмасын. Нүмунә лазыми дәрәчәдә чох хырдаланарса арзуолунмајан просесләр (оксидләшмә, адсорбсија вә с.) баш верә биләр. Маддәләрин микромигдары тә'јин едилдикдә истифадә олунан чиһазларын материалында тә'јин олунан маддәләрин елементләри олмамалыдыр. Нүмунәни үјүтмәк үчүн истифадә олунан габларын материалы нүмунәдән бәрк олмалыдыр.

1. 5. 3. **Нүмунә чәкисинин көтүрүлмәси.** Адәтән нүмунә чәкиси 0,1—1,0 г көтүрүлүр. Маддәнин аз мигдары тә'јин олунарса вә ја нүмунә һетерокен гарышыглардан ибарәт оларса нүмунә чәкиси хејли чох көтүрүлүр. Чох аз мигдарда нүмунәләрлә ишләдикдә јарыммикро вә микротәрәзиләрдән истифадә олунур. Нүмунә чәкиси кими маддәни тәрәзидә ики дәфә чәкиб нәтичәләринин фәргини көтүрмәк лазымдыр. (нүмунә=габ-бош габ). Она көрә тәрәзидә чәкмә мүмкүн гәдәр максимум дәгигликлә јеринә јетирилмәлидир Тәрәзинин минимум чәки јүкүнә јахын олан күтләләри чәкмәјә јол верилмәмәлидир. Бәрк маддәләр кичик бүксләрдә, маје маддәләр исә хүсуси формаја малик олан габларда чәкилир. Тә'јин олунан маддә нүмунәси тәрәзинин сол көзүндә, чәки дашлары исә тәрәзинин сағ көзүндә јерләшдирилир. Чәки дашлары һөкмән маггаш васитәсилә көтүрүлмәлидир.

1. 5. 4. **Һәллетмә вә эритмә.** Анализ апармаг үчүн бәрк маддәнин нүмунәси там һәлл едилмәлидир. Бәрк маддәләрин һәлл олмасы кристал гәфәсәдә рабитәләрин күчүндән вә гәфәсәдә олан атом вә ион мәркәзләринин солватлашма габилијјәтиндән чох асылыдыр. Маддәдә кимјәви рабитәнин нөвүндән асылы олараг һәлледичи әввәлчәдән сечилир. Һәлледичи һәлл олан маддә илә реаксија дахил оларса (туршулар вә гәләвиләр) бу заман һәлледичинин мүмкүн гәдәр аз мигдары көтүрүлүр ки, сонра нејтраллашма вә дистиллә әмәлијјатларындан истифадә едилмәсин. Молекулјар типли маддәләрин һәлледичисинин сечилмәси онларын молекулларында һансы функсионал група олмасына әсасланыр. Мәсәлән, үзви туршулар гәләви мәһлулларында һәлл олур. Ион рабитәли маддәләр суда, метанолда вә етанолда јахшы һәлл олур. Атом вә метал рабитәләри олан маддәләр 24—36%-ли HCl туршусунда, 36—68% нитрат туршусунда, чар арағында, гаты сулфат туршусунда, гаты $HClO_4$ вә HF-да һәлл олур. Молекулјар маддәләр карбоһидрокенләрдә вә онларын һалокенли төрәмәлә-

риндә (CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 вә с.), ефирләрдә, кетонларда, спиртләрдә вә с. һәлл едилир.

Атом вә метал рабитәли маддәләр туршуларда һәлл олмадыгда онлары әритмәклә һәлл едирләр. Чәдвәл 1. 1.-дә әритмә үсулу илә маддәләрин һәллолма методлары верилмишдир.

Үзви маддәләри парчалајыб анализ үчүн әлверишли формаја кәтирмәк үчүн ашағыдакы реакентләрдән истифадә олунур: CuO (C, H, N), O_2 (C, H, S, Cl, Br), Na_2O_2 (S, N, P, Cl, Br), Na/K (H, N, S, P, Cl, Br).

Чәдвәл 1. 1.

Әритмә үсуллары.

Маддәләр	Реакент	100 мг маддәјә сәрф олунан реакент, г.	Әритмә шәраити	Путанын материалы
Силикатлар	$NaOH$	1—2	500°C 20 дәг мүддәтиндә әритмәк	Никел
Сулфидләр	$Na_2CO_3+NaNO_3$ (3:2)	2—5	500°C 20 дәг мүддәтиндә әритмәк	Никел фарфор
Сулфатлар	Na_2CO_3	0,5	1100°C 20 дәг мүддәтиндә әритмәк	Платин
Оксидләр	$K_2S_2O_7$	1	400°C 15—20 дәг мүддәтиндә әритмәк	Фарфор
Хромит ферроәринтиләр	$Na_2CO_3+Na_2O_2$ (1:1)	0,5—2	15—20 дәг мүддәтиндә еһтијатла әритмәк	Дәмир

1. 6. Аналитик методларын метроложи әсаслары

Аналитик өлчмәләрин метроложи характеристикалары анализ методунун кејфијјәт көстәричиләри олуб әсасән ашағыдакы анлајышлардан ибарәтдир: сәһв, дәгиглик, тәкрарланма, дүзкүнлүк, минимум тапынты (һәссаслыг), тә'јин олунан мигдарын ашағы вә јухары сәрһәди, методларын мүгајисәси вә с.

1. 6. 1. Сәһвләрин әсас мәнбәји. Мигдари анализдә алынан нәтичә, бир гајда олараг һәмишә тә'јин олунан маддәнин һәгиги мигдарындан фәргләнир. Демәли өлчмәләрин нә дәрәчәдә диггәтлә вә сәлигә илә апарылмасындан асылы олмајараг сәһвә јол верилир. Өз характеринә көрә бу сәһвләр систематик, тәсадүфи вә кобуд сәһвләрә бөлүнүр.

Систематик сәһвләр сәбәби мә'лум олан сәһвләрдир. Белә сәһвләр мүәјјән сәбәбләр үзүндән јаранараг артма вә ја азалма истигамәтиндә анализин нәтичәсинә тә'сир көстәрир. Систематик сәһвләрин ашағыдакы нөвләри вардыр: методик сәһвләр, чиһазларын вә реактивләрин тәтбигиндән асылы олан сәһвләр, әмәлијјат сәһвләри вә фәрди сәһвләр.

Методик сәһвләр истифадә олунан анализ методларынын хүсусијјәтләриндән асылыдыр. Бу нөв сәһвләр мигдари анализин нәтичәләринә чидди тә'сир көстәрир ки, онлары да арадан галдырмаг чәтинлик төрәдир. Икинчи груп систематик сәһвләр анализдә истифадә олунан чиһазларын, өлчү габларынын вә аналитик тәрәзиләрин лазыми дәрәчәдә дәгиг олмамасы илә әлагәдардыр. Бундан башга анализдә истифадә олунан мәһлулларын вә реактивләрин тәмизлик дәрәчәси дә систематик хәта төрәдир.

Әмәлијјат сәһвләри аналитик әмәлијјатлары дәгиг јеринә јетирмәдикдә ортаја чыхыр, мәсәлән, чөкүнтүнү лазыми гәдәр јумадыгда вә ја ону һәддиндән чох јудугда.

Фәрди сәһвләр аналитикин фәрди бачарығындан асылыдыр. Мәсәлән, титрләмә заманы индикаторун рәнкинин дәјишмәси дәгиг гејд олунмазса систематик сәһвә јол верилмиш олур.

Тәсадүфи сәһвләр. Белә сәһвләр аналитик әмәлијјат апардыгда һаванын температурунун, нәмлијин вә нүмунә чәкисинин мигдарынын дәјишмәси нәтичәсиндә ортаја чыха биләр. Аналитик өлчмәләрдә кимјачы кобуд сәһвләрә дә јол верир.

Методун сәһвини тапмаг чәтиндир. Систематик сәһвләри ашағыдакы јолларла мүәјјән етмәк олур.

Стандарт нүмунәләрин анализи. Методун систематик сәһвләрини мүәјјәнләшдирмәк үчүн стандарт нүмунә анализ олунур. Стандарт нүмунә елә һазырланмалыдыр ки, онун тәркибиндә тә'јин олунан компонентин мигдары дәгиг мә'лум олсун. Стандарт нүмунәләри һазырламаг чох асан дејилдир. Дөвләт Стандартлары Хидмәти (ДӨСТ) мүхтәлиф анализ мәгсәдләри үчүн стандарт нүмунәләр һазырлајыр вә тәсдиг едир.

Сәрбәст методларла анализ. Мә'лум дәрәчәдә тәмизлији олан нүмунәләр олмадыгда, анализи дәгиглији мә'лум олан башга методла апармаг хүсусән вачибдир.

Бундан башга, систематик сәһвләри мүәјјәнләшдирмәк үчүн контрол тәчрүбәдән вә нүмунәнин мигдарыны дәјишмәк үсулундан истифадә олунур. Тәсадүфи сәһвләри тапмаг мүмкүн дејилдир. Анчаг паралел тә'јинетмәләрин сајыны артырмагла тәсадүфи сәһвләри хејли азалтмаг олар.

1. 6. 2. **Мигдари өлчмәләрин әсас метроложи көстәричиләринин һесабланмасы.** Нүмунәдә мадданин мигдары мәһдуд сајда ($\geqslant 3$) паралел тәчрүбә апармагла мүәјјәнләшдирилир. Тә'јинетмәләрин сәһвини һесабламаг үчүн мүасир ријази статистиканын методларындан истифадә олунур. Адәтән кимјачы нүмунәнин анализини 2—5 дәфә тәкрар едир. Тутаг ки, аналитик n сајда паралел өлчмәләр апармагла нүмунәдә тә'јин олунан кәмијјәт үчүн $x_1, x_2, x_3, \ldots x_i$ нәтичәләр алмышдыр. Тә'јин олунан кәмијјәтин һәгиги гијмәти μ-ә бәрабәрдир. Бурада нәтичәләрин орта әдәди гијмәти $(x)^{-}$ μ-ә даһа јахын олачагдыр.

$$x^{-} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \quad (1.1) \quad x_i \approx \mu$$

1. 6. 3. Анализин нәтиҹәләринин дәгиглији вә дүзкүнлүјү. Дүзкүнлүк вә дәгиглик анализин кејфијјәт характеристикасы олуб нәтиҹәләрин һәгиги гијмәтә јахынлығыны экс етдирир. Чох һалларда нәтиҹәнин дәгиглији онун тәкрарлығы кими дә баша дүшүлүр вә ајры-ајры өлчмәләр сырасынын сәпәләнмәси илә характеризә олунур. Анализин јахшы дәгиглијинә онун дүзкүнлүјүнү сүбут едән дәлил кими бахмаг олмаз. Анализин дәгиглијинә көрә онун дүзкүнлүјүнү гәбул етмәк јалныз систематик сәһвләр арадан галдырылдыгдан сонра ола биләр. $x(n \to \infty)$ гијмәтинин өлчүлмәсинин чохдәфәли тәкрары өлчмәнин нәтиҹәләринин үмуми чохлуғуну верир. Бу чохлуғун орта гијмәти вә орта квадратик сәһви σ_x мувафиг (1. 1.) вә (1. 2.) тәнликләри илә һесабланыр.

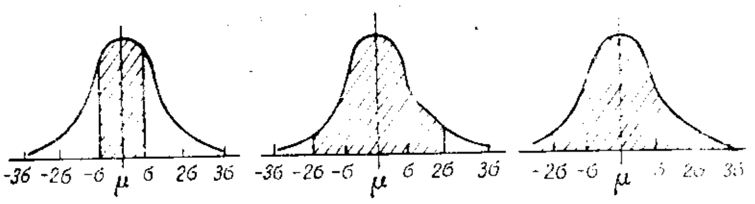
$$\sigma_r = \sqrt{\Sigma(xi-\mu)^2/n} \quad (1.2) \quad \mu = \Sigma xi/n$$

Аналитик әмәлијјатларда нәтиҹәләрин нисби еһтималы эксәр һалларда Гаусс функсијасы шәклиндә верилир. Систематик сәһвләр олмазса орта гијмәт (x) тәдгиг олунан нүмунәдә x-*ин* һәгиги гијмәтинә ујғун олур. σ методун тәсадүфи сәһвини характеризә едир. Әкәр n_A паралел тә'јин етмәләрин орта гијмәтләринин чохлуғу (x) оларса, онда (x) дәјишмәз галар, анҹаг нәтиҹәләрин сәпәләнмәси (1. 3.) тәнлијинә ујғун олараг $\sqrt{n_A}$ дәфә азалар.

$$\sigma_\mu = \sigma/\sqrt{n_A} \qquad (1.3)$$

Гаусс функсијасынын интегралланмасы Гаусс интегралынын сәһвини верир.

Гаусс функсијасынын $-\infty < x < +\infty$ интервалында интегралланмасындан алынан саһә ваһидә бәрабәрдир.



Шәкил 1.2. Гаусс функсијасынын $\mu \pm \sigma_н$ интервалында интегралланмасы.

Интегралланма $-\sigma_н$-дән $+\sigma_н$-дәк һүдудларда апарыларса һәмин саһәнин бир һиссәси тапылыр. Онда бу һүдудларын дахилиндә өлчмәнин сонсуз сајда нәтиҹәләриндән 100·Р% јерләшир. Бурада һәр бир ајры-ајры нәтиҹә үчүн Р кәмијјәти еjни заманда еһтималдыр. Р=0,683, 0,95 вә ја 0,997. Орта әдәд үчүн n_A сајда паралел өлчмәләрдән нәтиҹәләрин сәпәләнмәси ашағыдакы ифадә илә верилир:

$$\mu - \frac{\sigma_{и}}{\sqrt{n_{A}}} < \bar{x} < \mu + \frac{\sigma_{и}}{\sqrt{n_{A}}} \qquad (1.4)$$

Башга јолла $x = \mu \pm \frac{\sigma_{и}}{\sqrt{n_{A}}}$ кәмијјәти е'тибарлы интервал адланыр. (1.4) Тәнлијинә көрә бу кәмијјәт орта нәтичәнин верилмиш һүдудларда олмасы еһтималыдыр.

Үмуми чохлуг вә сечмә. Сонсуз сајда өлчмәләрин нәтичәләринә үмуми чохлуг дејилир. Практикада өлчмәләр апарылдыгда һәмишә мәһдуд сајда нәтичәләр алыныр ки, бунлар сечмә адланыр. Мәһдуд сајда нәтичәләрдән x_1 x_2 ... , x_i (1. 1) тәнлијинә көрә орта әдәд $|x|$ һесабланыб тапылыр. Орта әдәд тә'јин олунан кәмијјәтин һәгиги гијмәтинә јахын олур. Бу фәрг $d = x - x$ кәнара чыхма адланыр. Алынан орта гијмәтдән $|x|$ ајры-ајры тәчрүбәләрин нәтичәси $|x^i -$ аз вә ја чох мејл едир (кәнара чыхыр). Орта әдәдлә һәр бир нәтичә арасындакы фәрг $|d|$ тәчрүбәнин сәһви адланыр.

d-нин гијмәтинә көрә дисперсија (S^2) (1. 5.) дүстуру илә һесабланыр:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (xi - \bar{x})^2}{n - 1} \qquad (1.5)$$

Кимјәви анализ нәтичәләринин тәкрарлығы верилмиш методла алынмыш нәтичәләрин бир-биринә јахынлыг дәрәчәсини әкс етдирир. Башга сөзлә анализ нәтичәләринин тәкрарланмасы бурахылан тәсадүфи сәһвләрин өлчүсүдүр. Бу көстәричијә көрә биз анализ методларыны мүгајисә едә биләрик. Тәкрарлыг аналитик кимјачынын ишинә нәзарәт етмәјә имкан верир. Тә'јинетмәнин тәкрарлығынын гијмәтләндирилмәси Q—вә t—критеријалары васитәсилә јеринә јетирилир. Q—критеријасына көрә орта әдәдин еһтималлы сәрһәдләри вә кобуд сәһвләр мүәјјәнләшдирилир.

Анализ нәтичәләринин тәкрарланмасынын әсас өлчүсү стандарт мејлдир $|S|$. Бу кәмијјәтин гијмәтини (1. 6) дүстуру илә һесаблајырлар:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (xi - \bar{x})^2}{n - 1}} = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (xi - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \qquad (1.6)$$

$\sum_{i=1}^{n} (xi - \bar{x})^2$ —чәминин електрон һесаблама машыны илә һесабланмасы хејли чәтиндир. $\bar{x}$ мә'лум оларса, онда (1. 6) ифадәси садәләшдирилә биләр:

$$\sum_{i=1}^{n}(xi-\bar{x})^2 = \Sigma xi^2 - \frac{1}{n}(\Sigma xi)^2 \qquad (1.7)$$

(1.7.) тәнлијини һесаблама үчүн әлверишли формул шәклинә сала биләрик:

$$\sum_{i=1}^{n}(xi-\bar{x})^2 = \Sigma xi^2 - n(\bar{x})^2 \qquad (1.8)$$

Мисал. Чәдвәл (1.2.)-дә мис ионларынын фотометрик үсулла тә'јини заманы 10 паралел тәчрүбәдән алынан оптики сыхлыглар верилмишдир. Стандарт мејли һесаблајын. (1.1.) дүстурундан истифадә едәрәк орта әдәд һесабланыр. Алынан орта гијмәтдән $x=A=0{,}37$ ајры-ајры нәтичәләр аз вә ја чох мејл едир. Мејлетмәнин $d \cdot 10^2$ гијмәтинә көрә дисперсија S^2 (1.5.) дүстуру илә һесабланыр. (1.6.) дүстуру илә стандарт мејл $|S|$ һесабланыр:

$$S^2 = \frac{234 \cdot 10^{-4}}{9} = 26 \cdot 10^{-4};$$

$$S = \sqrt{26 \cdot 10^{-4}} \approx 5 \cdot 10^{-2}$$

31693

Сәһвләрин ријази нәзәријјәси јени бир кәмијјәтин тә'јинини тәләб едир ки, о да бирбаша өлчмәнин дәгиглијидир (ε_α).

$$\varepsilon_\alpha = t_{\alpha,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} \qquad (1.9)$$

Чәдвәл 1.2.

Анализ нәтичәләринин ријази ишләнилмәси

	Илк ишләнилмә				Тәкрар ишләнилмә			
№	A	$\bar{A}$	$d \cdot 10^2$	$d \cdot 10^4$	A	$\bar{A}$	$d \cdot 10^2$	$d \cdot 10^4$
1	0.27		—10	100	—	—	—	—
2	0,34		— 3	9	0,34		—3	9
3	0,34		— 3	9	0,34		—3	9
4	0,36	0,37	— 1	1	0,36	0,37	—1	1
5	0.36		— 1	1	0,36		—1	1
6	0,37		0	0	0,37		0	0
7	0,38		+1	1	0.38		+1	1
8	0,39		+2	4	0,39		+2	4
9	0.40		+3	9	0,40		+3	9
10	0,47		+10	100	—		—	—
Чәми:	3,68			234				34

Бурада:

$$d = A_i - A.^{-}$$

Мушаһидә олунан нәтичәнин гиjмәтилә һәгиги нәтичәнин гиjмәти арасындакы фәргә **мүтләг сәһв** деjилир. Мәсәлән, бариум-хлориддә тәчрүби олараг 14,70% кристаллашма суjу тапылмышдыр. Доғрудан да, нәзәри олараг $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ тәркибинин 14,75%-ни кристаллашма суjу тәшкил едир. Онда мүтләг сәһв $|\Delta y|$ ашағыдакы кими тапылыр:

$$|\Delta y| = 14{,}70 - 14{,}75 = 0{,}05\%$$

Нисби сәһв. Мүтләг сәһвин гиjмәтини даһа дүзкүн көтүрүлән һәгиги гәбул олунмуш кәмиjjәтин гиjмәтинә бөлсәк, нисби сәһви аларыг. Чох заман нисби сәһв фаизлә ифадә олунур. Одур ки, көстәрилән нисбәт 100-ә вурулур. Верилән мисалда нисби сәһв $|\Delta y_{нис}|$ ашағыдакы кими һесабланыр:

$$\Delta y_{нис} = \frac{0{,}05}{14{,}75} \cdot 100 = 0{,}34\%$$

һәгиги гиjмәтләр мә'лум олмадығы үчүн чох вахт кәмиjjәтин өлчүлмүш гиjмәтләринә әсасән һесабланмыш орта гиjмәтиндән истифадә олунур. Бурада α—е'тибарлы еһтимал, $t_{\alpha,f}$—нормаллашдырылмыш меjлин әмсалы вә jахуд стjудент критериjасы, f—сәрбәстлик дәрәчәсинин саjыдыр. Стjудент критериjасы α вә $f = n - 1$ кәмиjjәтләриндән асылы олараг хүсуси чәдвәлдән тапылыр. Бир чох һалларда физики-кимjәви вә аналитик өлчмәләрдә $\alpha = 0{,}95$ вә jахуд $\alpha = 0{,}99$ кәмиjjәтләри көтүрүлүр. Jә'ни бүтүн өлчмәләр үчүн е'тибарлы еһтимал һәдд 95% вә 99%-дир.

Чәдвәл 1. 3-дә 0,95 вә 0,99 е'тибарлы әмсаллара мувафиг олан гиjмәтләрин нормаллашдырылмыш меjл әмсаллары верилмишдир. Чәдвәл 1. 3-ә көрә $f = n - 1$; $f = 10 - 1 = 9$

$$\sqrt{n} = \sqrt{10} \approx 3{,}2 - \text{ди}.$$

Чәдвәл 1. 3.

Нормаллашдырылмыш меjлин стjудент әмсалы

	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,95	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23
0,99	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,3[illegible]	3,25	3,17

t=0,95 ... 9=2,26 (чәдвәл 1. 3-ә бах)
Онда

$$\varepsilon_{\alpha,f} = 2{,}26 \cdot \frac{5 \cdot 10^{-2}}{3{,}2} = 3{,}5 \cdot 10^{-2}$$

Алынан нәтичәjә көрә тә'jин олунан сәһв кифаjәт гәдәр бөjүкдүр. Чәдвәл 1.3-дә верилмиш 1-чи (A=0,27) вә онунчу (A=0,47) тәчрүбә-

ләрин нәтиҹәси о бириләриндән чох фәргләнир. Бу ола билсин ки, анализин ичрасы заманы бурахылмыш кобуд сәһвдир. Ријази сәһвләр нәзәријјәси бу ҹүр кобуд сәһвләри үч критеријанын көмәји илә тә'јин едә биләр:

1. Стандарт мејлә көрә:

$$d_{\text{кобуд}} > 3 \cdot \frac{S}{\sqrt{n}},$$

2. Бирбаша өлчмәләрин дәгиглијинә көрә

$$d_{\text{кобуд}} > \varepsilon_{a,f} \cdot \sqrt{2},$$

3. G—критеријасына көрә јухарыдакы сәһвләр ашағыдакы дүстурла һесабланыр:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R},$$

бурада: R—гијмәтләр диапазону, сечмәнин ән бөјүк вә ән кичик гијмәтләринин фәргидир.

Q—критеријасы, сәрбәстлик дәрәҹәси f вә α е'тибарлы кәмијјәтләрин асылылығы үчүн ҹәдвәлләшмишдир ки, бу да кобуд сәһвләри тез мүәјјән едир. Бу критеријанын гијмәтләри ҹәдвәл 1. 4-дә верилмишдир.

Ҹәдвәл 1. 4.

Q—критеријасынын гијмәти

α/f	3	4	5	6	7	8	9	10
0.95	0.94	0,77	0,64	0,56	0.51	0,48	0.46	0,45
0,99	0.99	0.89	0,76	0,70	0.64	0,58	0,53	0,48

Биринчи вә икинчи критерија бир гәдәр дәгиг олса да, ајры-ајры мүшаһидәләрдән алынан нәтиҹәләрин там һесабланмасы тәләб олунур. Бу ҹүр ријази ишләнилмә чох вахт апарыр. Лакин Q критеријада анализ нәтиҹәләринин ријази ишләнилмәси вахты мүәјјән гәдәр ихтисара дүшүр. Һәмин критеријалары ҹәдвәл 1.2-ә тәтбиг етсәк, ашағыдакылары алмыш оларыг:

I критерија

$$d_{\text{кобуд}} > \frac{3{,}5 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{10}} \approx 5 \cdot 10^{-2}$$

II критерија

$$d_{\text{кобуд}} > 3{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{2} \approx 4{,}9 \cdot 10^{-2}$$

Q — критерија

$$Q = \frac{0,47-0,40}{0,47-0,27} = 0,25$$

Бурада, I вә II критеријалардан алынан нәтичәләрдән кобуд сәһвин бурахылмасы көрүнүр. Q—критеријада да кобуд сәһвин бурахылмасы көрүнүр.

Демәли I-чи вә 10-чу нәтичәләр (чәдвәл 1.2.) тә'јин едилдикдә кобуд сәһвә јол верилмишдир.

Бу һалда чәдвәл 1.2.-дән I-чи вә 10-чу нәтичәләри кәнара атараг чәдвәл 1.2-нин сағ тәрәфиндә верилмиш «Тәкрар ишләнилмә»һиссәси үзрә јенидән ријази һесаблама апарылыр:

$$f = 8 - 1 = 7 \quad \bar{S} = \sqrt{5 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

$$t_{\alpha,f} = 2,37 \cdot \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2,8} \approx 2 \cdot 10^{-2} \qquad S^2 = \frac{34 \cdot 10^{-4}}{7} = 5 \cdot 10^{-4}$$

Демәли, $A = 0,37 \pm 0,02$

Бурадан көрүнүр ки, кобуд сәһвләрин гијмәтини кәнар етдикдә, өлчмәнин дәгиглији мүәјјән гәдәр артмышдыр. Беләликлә, стандарт мејл (S) вә һәмчинин бирбаша өлчмәнин дәгиглији (ε), мүшаһидәләрин нәтичәләринин дәгиглијини характеризә едир.

Бә'зән ејни нүмунәни мүхтәлиф методларла анализ едирләр. Белә һалларда нәтичәләр арасындакы фәргин статистик әһәмијјәтә малик олмасыны мүәјјән етмәк вачибдир. Бу мәсәләни арашдырдыгда әввәлчә мүгајисә олунан гијмәтләрин дисперсијалары фәргинин нә гәдәр әһәмијјәтли олмасы ајдынлашдырылыр. Јохлама F—критеријасынын кәмәјинлә јеринә јетирилир:

$$F = S_1^2/S_2^2,$$

бурада, $S_1^2 > S_2^2$ олдуғу үчүн һәмишә $F > 1$ олур.

Чәдвәл 1.5-дә F критеријасынын әдәди гијмәтләри верилмишдир. Верилмиш еһтималда ($P = 0,95$) һесабланмыш нисбәтә S_1^2/S_1^2 көрә F критеријасынын гијмәти чәдвәлдә көстәрилән гијмәтдән бөјүк оларса, онда дисперсијалар арасында статистик әһәмијјәтли фәрг олур. Мәсәлән, дөрд тә'јин етмәдән ибарәт бир анализ серијасында галајын бүрчүндә мигдары 0,01032 дисперсија илә алынмышдырса, башга алты паралел серијада дисперсија 0,0284—олур. Онда,

$$F = \frac{0,0284}{0,0132} = 2,15$$

$f_1 = 6-1 = 5$, $f_2 = 4-1 = 3$ гијмәтләриндә ($P = 0,95$)

Чәдвәл 1.5-дән F 0,95; 5; 3=9,01 тапырыг.

Беләликлә F критеријасынын һесабланмыш гијмәти чәдвәлдәки гијмәтдән кичик олдуғу үчүн һәр ики кәмијјәти ејни сечмәјә аид ет-

мәк олар. Демәли дисперсијалар арасындакы фәрг статистик әһәмијјәтли дејиллир. Дисперсијаларын статистик әһәмијјәтсиз фәргиндә өлчүлмүш дисперсијаны тапырыг:

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1)\cdot S^2_{x_1} + (n_2 - 1)\cdot S^2_{x_2}}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{S^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

вә t критеријасыны һесаблајырыг:

F критеријасынын гијмәтинин $|f|$ илә n кәмијјәтләринин гијмәтләриндән асылылығы чәдвәл 1. 5-дә верилмишдир.

Чәдвәл 1. 5.

Ғ—критеријасынын статистик гијмәти

f_2	2	3	4	5	6	8	10
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19.39
3	9,55	9,28	9,12	9.01	8,94	8,84	8.78
4	6.94	6.59	6,39	6,26	6,16	6,04	5.91
5	5.79	5.41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68
6	6,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00
8	4,46	4.07	3.84	3.69	3.58	3,44	3,28
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91

t-нин һесабланмыш гијмәти онун чәдвәлдән тапылмыш гијмәтиндән бөјүк оларса, онда x_1 вә x_2 араларындакы фәрг әһәмијјәтли олар. Галајын јухарыда ики методла тә'јин олунмуш мигдарларынын дисперсијаларына әсасланараг t-ни һесаблајаг:

$$S^2 = \frac{3\cdot 0{,}0132 + 5\cdot 0{,}0284}{4 + 6 - 2} = 0{,}0227$$

$$t = \frac{4{,}94 - 4{,}72}{0{,}151} \sqrt{\frac{4\cdot 6}{4 + 6}} = 2{,}26$$

ЧАЛЫШМАЛАР

1. Әринтидә гурғушун тә'јин едилдикдә ашағыдакы нәтичәләр алынмышдыр (%): 14, 50, 14, 43, 14, 54, 14, 45, 14, 44, 14, 52, 14, 48, 14, 40 14, 25, 14, 19. Кобуд сәһвләрин олмасыны тапын, е'тибарлы интервалы вә орта әдәди һесаблајын.

2. Минералда CuO-нун күтлә пајы (%) јодометрик вә комплексонометрик методларла тә'јин едилмишдир. Биринчи методла ашағыдакы нәтичәләр алынмышдыр: 38,20, 38,00, 37,66. Икинчи методла 37,70, 37,65, 37,55. Верилмиш методларын нәтичәләри әһәмијјәтли фәргләнирми?

Ҹәдвәл 1. 6.

Нәтиҹәләрин рәгәмли вә аналоглу ишләнмә принсипләри.

1	Нәтиҹәләрин ишләнмә принсипи: аналоглу 2	Нәтиҹәләрин ишләнмә принсипи: рәгәмли 3
Биринҹи нәтиҹәләрин топланмасы	Физики кәмиј̆јәтләр (кәркинлик, узунлуг бучаг . . . . .)	Дискрет физики сигналлар, ишарәләрин ардычыллығы
Нәтиҹәләрин ишләнмәси	Физики просесләрин тәнликләрин көмәјилә моделләшдирилмәси	Нәтиҹәләрлә рәгәмли принсип үзрә ҹәбри вә мәнтиги әмәлиј̆јатлар
Нәтиҹәләрин көстәрилмәси	Графики көстәрмәк, мәсәлән, гӗјдолунма әјриләри	Ишарәләрин ардычыллығы
Иш үсулу	Бүтүн әмәлиј̆јатларын паралел јеринә јетирилмәси (топлама, вурма, нәтиҹә вә функсиј̆аларын мүгајисәси)	Һесабланмыш нәтиҹәләрин замандан асылы олараг ардычыл ишләнмәси (әсас ҹәбри әмәлиј̆јатлар)
Дәгиглиј̆и	$1-10^{-20}$ мәһдудлашдырылмыш белә ки, ријази ганунлар физики ганунлары кифајәт гәдәр екс етдирир.	Нәзәри мәһдудлашдырылмамыш, практик олараг дәгиглик техники чәтинликләрлә димитләшдирилир
Тәтбиги	Хүсуси проблемләрин һәлли үчүн	Универсал
Үстүнлүкләри вә чатышмазлыглары	Информасиј̆анын әјани верилмәси, функсионал асылылығын асанлыгла танынмасы, гӗјд олунманын әлверишлиј̆и, учузлуг, аз дәгиглик	Информасиј̆а кодлашдырылмышдыр, јүксәк сүр'әт вә дәгиглик
Мисаллар	Логарифмик хәткеш, гејдедиҹи аналитик ҹиһазлар	Столүстү һесаблама машынлары, компјүтерләр