

УДК 631.8.001.55

В. С. Залізовський

*Харківський національний аграрний університет ім. В. В. Докучаєва***ВАЖЛИВІСТЬ ПРАВИЛЬНОГО ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ АГРОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЯК НЕОБХІДНОЇ ПЕРЕДУМОВИ ВИЗНАЧЕННЯ НАПРЯМІВ ПІДВИЩЕННЯ ЇХНЬОЇ ТОЧНОСТІ**

Кількість значущих цифр у числах, що показують кінцевий результат агрохімічних досліджень чи аналізів, характеризує не тільки величини досліджуваних об'єктів, але і ступінь точності вимірювань, з якою вони проводилися. Визначення кількості значущих цифр у наближених числах проводиться через розрахунок суми відносних помилок в усіх складових операціях, які виконують у ході аналізу чи експерименту. Було встановлено, що шляхом застосування порівняльного аналізу значень відносних помилок кожної окремої операції можна легко виявити ті ланки під час дослідження, які першочергово потребують удосконалення для зменшення їхніх відносних помилок, а отже, і для підвищення точності кінцевого результату.

Ключові слова: значущі цифри, агрохімічні дослідження, абсолютні та відносні помилки, складові операції аналізу.

В агрохімічних та інших близьких до них наукових дослідженнях середні величини здобутих кінцевих результатів завжди виражаються наближеними числами.

Результати аналізів або дослідів (польових, вегетаційних, лізиметричних тощо) мають бути представленими наближеними числами із точно визначеною кількістю значущих цифр. Якщо кількість значущих цифр правильно визначена, то вона буде характеристикою не тільки абсолютних значень результатів, а і ступеня точності, з якою проводили всі операції (складові частини, або ланки) аналізу чи дослідів, а також покаже ступінь правильності оформлення кінцевого результату.

Величина точності експерименту (дослідів) оцінюється, перш за все, через визначення загальної суми відносних помилок, які мали місце у всіх операціях із яких складається конкретний аналіз.

Переходячи до методики оцінки ступеня точності результатів проведених досліджень, розглянемо суть окремих термінів, які використовуються з цією метою.

Значущі цифри [1–4] представляють собою всі цифри (від 1 до 9) у числах, крім нулів, які знаходяться зліва від інших цифр. Нулі у лівій частині числа не є значущими. Вони тільки вказують на місцезнаходження інших цифр. Так, наприклад, у числі 0,00126 тільки три значущих цифри (126). Нулі, які знаходяться у середині числа, між іншими цифрами, завжди являються значущими. Нулі, розміщені у кінці числа, можуть бути значущими і не значущими залежно від того, з якою точністю була визначена конкретна величина. Наприклад, наважка 0,3200 г, взята на аналітичних терезах, має у кінці числа два значущих нулі, оскільки ці терези дозволяють визначати масу з точністю до десятитисячної частки грама. А в іншій наважці – 2,320 г, взятій на технохімічних вагах, останній нуль не є значущим, так як ці ваги здатні «відчувати» тільки соті частки грама.

Десяткові знаки – це всі цифри у числі, які стоять справа від коми, яка відокремлює ціле число, або нуль від дробної частини числа. Десяткові знаки враховуються у ряді випадків при розрахунках, як показники точності.

Усі результати обчислень, вимірювань, аналізів тощо можуть бути вираженими

або точними числами, якщо в них відсутні помилки (наприклад, $2 + 5 = 7$), або ж, у більшості випадків, наближеними величинами, які визначаються з певними похибками (помилками). У наближених числах, за правильного визначення кількості значущих цифр, усі значущі цифри, крім останньої, є безсумнівно точними. Остання цифра такого числа повинна бути першою сумнівною, де може бути закладена помилка від ± 1 до ± 5 .

Кожен результат аналізу чи досліду, навіть за старанного та кваліфікованого його проведення, має певну кількість помилок. Під час проведення аналізів, експериментів тощо, важливо, щоб величини помилок кожної окремої операції, з яких складається дослід, були б у межах допустимих величин. Допустимі величини помилок визначаються або в тих самих одиницях виміру, що і представлена конкретна операція (г, см³, ц/га тощо) і тоді їх називають абсолютними помилками, або ж у відносних величинах (%) і в цьому випадку називають їх відносними помилками.

Абсолютні помилки (£) – це відхилення від ідеально правильних значень характеристик об'єктів через недосконалість конкретних вимірювальних інструментів, приладів, ваг, терезів тощо.

$$\text{£} = x - \mu,$$

де: x – величина характеристики об'єкта; μ – середня генеральної сукупності.

У кожному приладі є певні допустимі відхилення його фактичних показань від абсолютно правильних, які визначаються в одиницях виміру, прийнятих для цієї операції (г, мл, см і т.п.). Це величини допустимих абсолютних помилок, значення яких для лабораторного мірного посуду наведені у табл. 1.

1. Допустимі відхилення від номінальних значень об'єму (ємності) для лабораторного мірного посуду (\pm мл)

<i>Бюретки</i>		<i>Піпетки</i>		<i>Мірні колби</i>	
об'єм	відхилення	об'єм	відхилення	об'єм	відхилення
5	0,01	2	0,006	25	0,03
10	0,02	5	0,01	50	0,05
30	0,03	10	0,02	100	0,10
40	0,04	25	0,04	250	0,10
50	0,05	50	0,05	500	0,15
100	0,10	100	0,08	1000	0,30

У кожному визначенні (вимірюванні) є своя гранично допустима величина абсолютної помилки, яка знаходиться в межах допустимих відхилень. Наприклад, для бюретки вона дорівнює 0,5 найменшої поділки, для зважування наважки на технохімічних вагах вона дорівнює $\pm 0,01$ г, а для аналітичних терезів 2-го класу – $\pm 0,0001$ г.

Для визначення ступеня точності результату виконаного аналізу або експерименту недостатньо знати величини тільки абсолютних помилок (£), оскільки вони, по-перше, мають різні одиниці виміру і їх важко зіставляти, а, по-друге, вони не враховують конкретної величини досліджуваного об'єкта. У цьому розумінні більш придатним показником для характеристики ступеня точності здобутих результатів дослідження є сума відносних помилок. Кожна відносна помилка враховує як допустиму абсолютну помилку так і величину конкретно вимірюваного об'єкта та має універсальну відносну одиницю вимірювання (%), що дозволяє їх легко порівнювати й оцінювати.

Відносна помилка ($m\%$) – це відношення абсолютної помилки (£) до

вимірюваної величини (x), виражене у відсотках (рідко може бути у частках одиниці). $m\% = \frac{\xi \cdot 100}{x}$. Для лабораторного мірного посуду встановлено гранично допустимі величини відносних помилок, які представлено в табл. 2.

2. Гранично допустимі значення відносних помилок для лабораторного мірного посуду, %

Види посуду	Клас мірного посуду	
	перший	другий
Мірні колби	$\leq 0,12$	$\leq 0,24$
Бюретки	$\leq 0,1$	$\leq 0,2$
Піпетки	$< 0,1 - 0,2$	$< 0,2 - 0,4$

Згідно з теорією помилок кінцевий результат аналізу або експерименту містить суму всіх відносних помилок окремих операцій, з яких складається цей дослід. Кількість значущих цифр числа, що характеризує кінцевий результат дослідження, визначається через суму відносних помилок усіх складових операцій цього дослідження. Беручи до уваги, що в кожному наближеному числі остання цифра є першою сумнівною, яка містить допустиму помилку, що дорівнює одиниці останньої цифри числа, не складно розрахувати, що значення відносних помилок для всіх однозначних чисел (від 1 до 9) знаходяться в межах від 100 % ($1 \cdot 100/1$) до 11,1 % ($1 \cdot 100/9$); двозначні числа (від 10 до 99) обмежуються значеннями відносних помилок від 10 % ($1 \cdot 100/10$) до 1,01 % ($1 \cdot 100/99$); тризначні числа (від 100 до 999) визначаються сумами відносних помилок від 1 % ($1 \cdot 100/100$) до 0,1 % ($1 \cdot 100/999$) тощо.

Розглянемо приклад визначення числа значущих цифр у результатах аналізу вмісту в ґрунті доступних рослинам форм фосфатів за методом Чирікова. Безпосередньо цей аналіз складається із чотирьох основних операцій:

1. Взяття наважки ґрунту (4 г) на технохімічних вагах, які мають абсолютну похибку, що дорівнює $\pm 0,01$ г. ($\xi_1 = 0,01$ г). Відносна помилка зважування цієї наважки ($m_1\%$) становить 0,25 % [$0,01 \cdot 100/4$].

2. Приливання розчину-витискувача (0,5н. $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$) в об'ємі 100 мл, що в умовах навчальної лабораторії проводиться частіш за все за допомогою мірного циліндра, допустиме відхилення в якому від номінального значення дорівнює 0,5 найменшої поділки ($\xi_2 = 0,5$ мл). Відносна помилка цієї операції ($m_2\%$) дорівнює 0,5% [$0,5 \cdot 100/100$].

3. Відбирання піпеткою 10 мл прозорого фільтрату із ґрунтової витяжки. $\xi_3 = 0,02$ мл та $m_3\% = 0,20\%$ [$0,02 \cdot 100/10$].

4. У подальшому ході аналізу використовується мірна колба на 100 мл із $\xi_4 = 0,10$ мл та відносною помилкою ($m_4\%$) = 0,10 % [$0,10 \cdot 100/100$].

Визначенням суми всіх відносних помилок ($\Sigma m\%$), які мали місце в окремих операціях у ході безпосереднього аналізу ґрунту, знаходимо:

$$\Sigma m\% = m_1\% + m_2\% + m_3\% + m_4\% = 0,25 + 0,50 + 0,20 + 0,10 = 1,05\%.$$

Оскільки $\Sigma m\%$, отримана у нашому прикладі, знаходиться в межах від 10 до 1,01 %, які обмежують числа із двома значущими цифрами, то ми повинні зробити висновок, що кінцевий результат нашого аналізу повинен мати у своїй підсумковій числовій величині всього дві значущих цифри.

Розрахункова частина цього аналізу передбачає використання фотоелектроколориметра (КФК-3) та шкали робочих розчинів, які готують із

запасної шкали зразкових розчинів, виготовленої з однозаміщеного фосфату калію (KH_2PO_4).

Значення відносної помилки ($m\%$) для КФК-3 при абсолютних помилках від 0,001 до 0,002 становитиме 0,5 % $[0,001 \cdot 100/0,2]$ і $[0,002 \cdot 100/0,4]$. Це значить, що цей прилад може використовуватися для отримання кінцевого результату із трьома значущими цифрами, оскільки відносна помилка його визначень (0,5 %) знаходиться в межах від 0,1 до 1 %, які відповідають тризначним числам.

Що ж стосується приготування шкали робочих розчинів, які використовують для калібрування приладу та проведення розрахунків умісту P_2O_5 у дослідних зразках, то вона складається з таких операцій:

1. Зважування наважки ($0,1917 \text{ г KH}_2\text{PO}_4$) на аналітичних терезах. Абсолютна помилка зважування (\mathcal{L}_1) становить 0,0001 г, а відносна помилка ($m_1\%$) – 0,05 % $[0,0001 \cdot 100/0,1917]$.

2. Перенесення наважки фосфату калію у мірну колбу на 1000 мл та заповнення її водою до мітки. При цьому $\mathcal{L}_2 = 0,30 \text{ мл}$, а $m_2\% = 0,03\%$ $[0,30 \cdot 100/1000]$.

3. Для приготування запасної шкали зразкових розчинів використовують мірні колби на 250 мл із допустимим відхиленням від номінального значення (\mathcal{L}_3) у 0,10 мл, та з відносними помилками ($m_3\%$) – 0,04 % $[0,10 \cdot 100/250]$.

4. Перенесення аліквоти вихідного зразкового розчину (від 2 до 30 мл) піпетками в мірні колби на 250 мл. Для розрахунків візьмемо об'єм у 10 мл із значенням $\mathcal{L}_4 = 0,02 \text{ мл}$, а $m_4\% = 0,20\%$ $[0,02 \cdot 100/10]$.

5. Шкалу робочих розчинів готують у мірних колбах на 100 мл із значенням $\mathcal{L}_5 = 0,10 \text{ мл}$, а $m_5\% = 0,10\%$ $[0,10 \cdot 100/100]$.

6. Для шкали робочих зразкових розчинів використовують піпетки на 10 мл, у яких $\mathcal{L}_6 = 0,02 \text{ мл}$, а $m_6\% = 0,20\%$ $[0,02 \cdot 100/10]$.

Далі визначаємо загальну суму відносних помилок ($\Sigma m\%$) всіх складових операцій приготування шкали робочих розчинів, яка становить:

$$\Sigma m\% = m_1\% + m_2\% + m_3\% + m_4\% + m_5\% + m_6\% = 0,05 + 0,03 + 0,04 + 0,20 + 0,10 + 0,20 = 0,62\%$$

Розраховане фактичне значення суми відносних помилок для шкали робочих розчинів знаходиться в межах теоретично можливих величин відносних помилок від 0,1 до 1 %, які характерні для тризначних чисел, а це означає, що і всі числові результати аналізу шкали робочих зразкових розчинів повинні включати по три значущих цифри.

Оскільки фотоколориметр і шкала робочих розчинів через сумарні значення своїх відносних помилок відповідають тризначним числам, а результати безпосереднього аналізу ґрунту на вміст фосфору за методом Чирікова, розглянутого нами раніше, через велику суму його відносних помилок (більше 1 %) можуть бути оформленими всього двозначними числами, то нам слід проаналізувати можливості збільшення точності при виконанні окремих операцій цього аналізу з метою виходу на ту ступінь точності, яка б відповідала можливості їх оформлення тризначними числами. Цієї мети можна досягти, очевидно, шляхом заміни мірних циліндрів під час приливання розчину-витіснювача на дозуючі пристрої, похибки яких не перевищували б цих значень у бюреток або піпеток відповідного об'єму, тобто їх відносні помилки повинні знаходитись у межах 0,1–0,2 %. У результаті такої заміни сума відносних помилок нашого прикладу зменшиться на 0,3–0,4 % і її підсумкова величина знизиться від 1,05 % до 0,65–0,75 %, що і дозволить кінцевий результат цього аналізу оформляти вже тризначними числами.

Подальшого збільшення точності цього аналізу можна досягти шляхом

збільшення наважки ґрунту (наприклад, із 4 до 10 г) без зміни співвідношення об'ємів ґрунту та розчину. Завдяки цьому величина відносної похибки цієї операції може зменшитися від 0,25 % до 0,1 %. Проте при цьому суттєво зростає потреба у реактивах для приготування розчину-витискувача, що і може стати перешкодою для практичного використання цієї пропозиції.

Висновки. 1. Для відображення результатів агрохімічних досліджень тризначними числами необхідно, щоб сума відносних помилок усіх операцій аналізу не перевищувала б точно 1 %, оскільки збільшення її величини всього до 1,01 % уже вимагає оформлення результатів досліджень двозначними числами. 2. У ході проведення агрохімічних аналізів слід відмовитися від використання мірних циліндрів як таких, що мають великі похибки, замінивши їх більш точним мірним посудом (піпетками, бюретками, дозаторами). 3. Порівняння значень відносних помилок, усіх складових операцій експерименту, є необхідним, для виявлення серед них слабкої ланки та необхідною передумовою до пошуку шляхів зменшення величин їх помилок і підвищення точності кінцевого результату.

Бібліографічний список: 1. Лебедев П. Г. Методы исследования кормов, органов и тканей животных: учебн. Пособие / П. Г. Лебедев, А. Т. Усович. – М.: Россельхозиздат, 1965. – 711 с. 2. Мусакин А. П. Задачник по количественному анализу / А. П. Мусакин. – М.: Госхимиздат, 1953. – 384 с. 3. Швецов К. И. Справочник по элементарной математике / К. И. Швецов, Г. П. Бевз. – К.: Наук. думка, 1965. – 415 с. 4. Агрохімічний аналіз: підручник / [М. М. Городній, А. В. Бикін, А. Г. Сердюк та ін.]; за ред. М. М. Городнього. – К: Арістей, 2007 – 624 с.

Зализовский В. С.

**ЗНАЧЕНИЕ ПРАВИЛЬНОГО ОФОРМЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ
АГРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КАК НЕОБХОДИМОЙ ПРЕДПОСЫЛКИ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАПРАВЛЕНИЙ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ТОЧНОСТИ**

Количество значущих цифр в числах, которые показывают конечный результат агрохимических исследований или анализов, характеризует не только величины исследуемых объектов, но и степень точности, с которой они проводились. Определение количества значущих цифр в приближенных числах проводится через вычисление суммы относительных ошибок по всем составным операциям, которые проводятся в ходе эксперимента. Было установлено, что путем применения сравнительного анализа величин относительных ошибок каждой отдельной операции возможно легко установить те звенья в процессе исследования, которые требуют первоочередного усовершенствования для уменьшения их относительных ошибок и повышения точности конечного результата.

Ключевые слова: значущие цифры, агрохимические исследования, абсолютные и относительные ошибки, составные операции анализа.

V. S. Zalizovskij

**IMPORTANCE OF CORRECTLY HANDLING THE RESULTS
OF AGROCHEMICAL RESEARCH AS A PREREQUISITE
FOR DETERMINING WAYS TO INCREASE THEIR ACCURACY**

The number of significant digits in the numbers that show the final result of agrochemical research or analysis characterizes not only the values of the objects but also the degree of accuracy with which they were carried out. Determination of the number of significant digits in the approximate numbers performed by calculating the sum of the relative errors for all composite operations that are carried out in the course of the experiment. It has been found that by applying a comparative analysis of relative error values of each individual operation, it may be easily established those links in the investigation that require priority improvement for reducing their relative errors and to improve the accuracy of the final result.

Keywords: significant digits, agrochemical research, the absolute and relative errors, component operations of analysis.