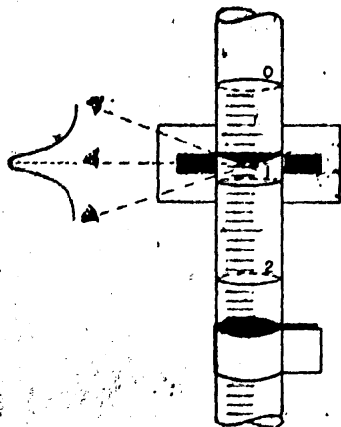
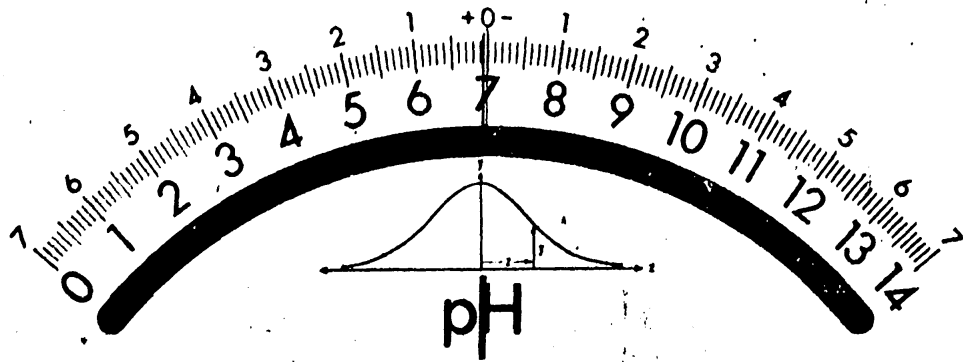


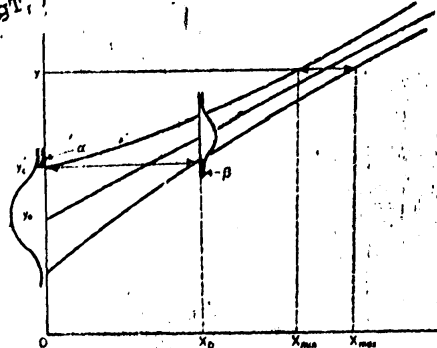
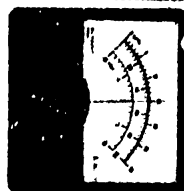
M. I. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ  
Καθηγητὴ Παν/μίου Ἰωαννίνων

# ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

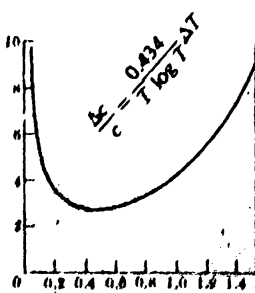
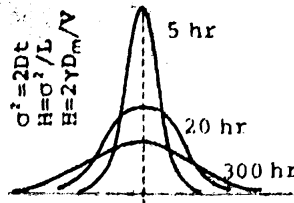
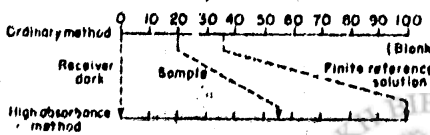
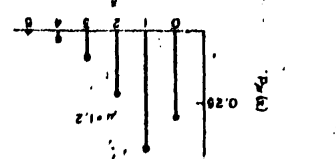
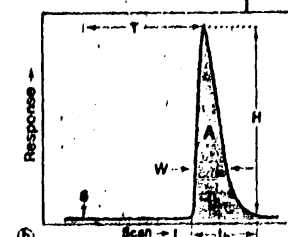
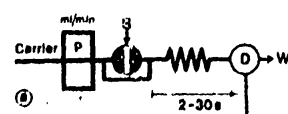
$$s_A = \frac{\partial R}{\partial x} \cdot \epsilon_1 + \frac{\partial R}{\partial y} \cdot \epsilon_2 + \frac{\partial R}{\partial z} \cdot \epsilon_3$$



$$\left(\frac{dc}{c}\right)/dT = \frac{0,4343}{T(\log T + \log T_1)}$$



$$y = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} e^{-\frac{x^2}{2}}$$



$$s_A = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right) \cdot s_1 + \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right) \cdot s_2 + \left(\frac{\partial R}{\partial z}\right) \cdot s_3$$



Β ΒΛΙΟΘΗΚΗ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000058525

543

KAP



**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ  
ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ**



**Μ. Ι. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ**  
**Καθηγήτῃ Παν/μίου Ἰωαννίνων**

# **ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1999**



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ

Κάθε γνήσιο αντίγραφο υπογράφεται από τον  
συγγραφέα

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ



Ἀφιερώνεται σ'αυτούς, πού  
ψάχνουν γιά τήν ἀλήθεια.



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σκοπός αυτού του βιβλίου είναι να βοηθήσει αυτούς, που ασχολούνται με την έρευνα και δημοσιεύουν πειραματικά αποτελέσματα, στην αντικειμενική παρουσίασή τους. Τό βιβλίο απευθύνεται πρώτα στον αναλυτικό χημικό, που μιά από τις ιδιότητες που πρέπει να τον ξεχωρίζει από τους χημικούς άλλων ειδικοτήτων είναι η αυστηρή νοητική πειθαρχία στην έκθεση των αναλυτικών του συμπερασμάτων. Τό βιβλίο απευθύνεται και σ' όλους όσους παράγουν πειραματικά δεδομένα, σ' όποιονδήποτε τομέα της επιστήμης.

Γιά να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σωστά αυτό τό βιβλίο πρέπει να διαβαστεί ολόκληρο, ιδιαίτερα απ' τον αναγνώστη, που εκτίθεται για πρώτη φορά στα θέματα που θίγονται στο βιβλίο. Αυτό θα βοηθήσει τον όποιονδήποτε έρευνητή να διακρίνει σχέσεις σε πολλά από τά παραδείγματα που δίνονται, με τό δικό του αντικείμενο και να τά προσαρμόσει στα δικά του στατιστικά προβλήματα.

Σάν γλώσσα του βιβλίου χρησιμοποιήθηκε η δημοτική, γιατί νομίζουμε, ότι αυτό θα βοηθήσει στην προσπάθεια, που γίνεται σ' όλους τους κρατικούς και ιδιωτικούς φορείς, για την εισαγωγή της δημοτικής γλώσσας στη δημόσια ζωή. Αυτό βέβαια είναι αρκετά δύσκολο ιδιαίτερα, όταν γίνεται από συγγραφέα, που γράφει για πρώτη φορά στη δημοτική. Παραλήψεις και λάθη, που τυχόν υπάρχουν στο κείμενο, είμαστε έτοιμοι να τά αναγνωρίσουμε και να δεχτούμε κάθε καλόπιστη κριτική. Λέξεις, όπως "πεπερασμένος", "διακεκομμένος", "συντεταγμένες", πειραματικά "δεδομένα" κ.λ.π., παίρνονται από την καθαρεύουσα χρησιμοποιώντας την ίδια λογική, που θα χρησιμοποιούσαμε παίρνοντας μιά ξένη λέξη, αν δέν μπορούσαμε να την αποδώ-



σου με μία αντίστοιχη ελληνική (π.χ. transistor).

Από τη θέση αυτή θά ήθελα νά εύχαριστήσω τόν Καθηγητή Θ.Π. Χατζηϊωάννου διευθυντή τοῦ Ἑργαστηρίου Ἀναλυτικῆς Χημείας τοῦ Παν/μίου Ἀθηνῶν, γιατί μέ τό ἐρευνητικό πνεῦμα, πού δημιούργησε μέσα στό Ἑργαστήριο Ἀναλυτικῆς Χημείας καί ανάμεσα στούς συνεργάτες του, ἔγινε ἀφορμή γιά πολλές ἐπιστημονικές συζητήσεις πάνω στά θέματα, πού θίγονται στό βιβλίο αὐτό. Εὐχαριστίες ὀφείλονται ἐπίσης σ' ὅλους τούς συνεργάτες μου στό Ἑργαστήριο Ἀναλυτικῆς Χημείας, οἱ ὅποιοι μέ τή συζήτηση τῶν ἐπιστημονικῶν προβλημάτων τους βοήθησαν ν' ἀσχοληθῶ ἰδιαίτερα μέ τό ἀντικείμενο αὐτοῦ τοῦ βιβλίου καί νά καθορίσω τήν ἔκταση, μέ τήν ὁποία παρουσιάζονται τά διάφορα κεφάλαια. Ἐπίσης εύχαριστῶ τήν Ἑνωση Ἑλλήνων Χημικῶν γιά τή διοργάνωση Σεμιναρίου σχετικοῦ μέ τά θέματα τοῦ βιβλίου, στό ὁποῖο μέ προσκάλεσε νά διδάξω. Στούς κατά καιρούς μαθητές μου ὀφείλω εύχαριστίες, γιατί μέ τή γόνιμη συνεργασία τους στίς συζητήσεις βοήθησαν ποικιλλότροπα στή διαμόρφωση αὐτοῦ τοῦ κειμένου. Τέλος εύχαριστῶ τή σύζυγό μου Στέλλα Τζουβάρα-Καραγιάννη, βοηθό τοῦ Ἑργαστηρίου Φαρμακογνωσίας, γιά τή βοήθεια στή διόρθωση τοῦ κειμένου καί τίς εὐστοχες παρατηρήσεις της. Τό ἴδιο ἰσχύει καί γιά τή βοηθό τοῦ Ἑργαστηρίου Ἀναλυτικῆς Χημείας Μαρία Μανιαδάκη.

Ἀθήνα, Φεβρουάριος 1978



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

|                |   |
|----------------|---|
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ ..... | 1 |
|----------------|---|

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ I

#### ΟΙ ΕΝΝΟΙΕΣ ΙΣΧΥΣ, ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑ- ΛΗΠΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΙΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

|                                                                                        |   |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 1. Ίσχύς Μεθόδου .....                                                                 | 5 |
| 2. Ακρίβεια Μεθόδου .....                                                              | 5 |
| 3. Επαναληπτικότητα Μεθόδου .....                                                      | 6 |
| 4. Παράγοντες που επηρεάζουν την Ακρίβεια καί Ε-<br>παναληπτικότητα μιὰς Μεθόδου ..... | 6 |
| (α) Συστηματικά σφάλματα .....                                                         | 7 |
| (β) Τυχαία σφάλματα .....                                                              | 9 |

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ II

#### ΜΕΡΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 1. Όρισμοί .....                            | 14 |
| 2. Διωνυμική Κατανομή .....                 | 16 |
| 3. Κατανομή Poisson .....                   | 23 |
| 4. Κανονική Κατανομή ή Κατανομή Gauss ..... | 27 |
| (α) Ιδιότητες της Κανονικής Κατανομής ..... | 29 |
| (β) Κανονικοποιημένη Κατανομή Gauss .....   | 30 |

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ III

#### ΤΡΟΠΟΙ ΕΚΦΡΑΣΗΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΤΙΜΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

|              |    |
|--------------|----|
| Γενικά ..... | 36 |
|--------------|----|



|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Μέσος όρος ή μέση τιμή .....                                    | 36 |
| 2. Διάμεση τιμή .....                                              | 38 |
| 3. Έπικρατέστερη τιμή ή τιμή της πιο μεγάλης συχ-<br>νότητας ..... | 40 |
| 4. Γεωμετρικός μέσος όρος .....                                    | 41 |
| 5. Αρμονικός μέσος όρος .....                                      | 43 |

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ IV

##### ΑΛΛΕΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| 1. Κατανομή $t$ ή Κατανομή "Student" ..... | 46 |
| 2. Κατανομή $-χ^2$ .....                   | 51 |
| 3. Κατανομή $-F$ .....                     | 54 |

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ V

##### ΜΕΤΡΑ ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| 1. Γενικά .....                          | 57 |
| 2. Εύρος $R$ .....                       | 57 |
| 3. Μέση Απόκλιση .....                   | 60 |
| 4. Τυπική Απόκλιση .....                 | 61 |
| 5. Βαθμοί Έλευθερίας .....               | 67 |
| 6. Έπαναληπτικότητα του μέσου όρου ..... | 69 |
| 7. Όρια ή Επίπεδα Αξιοπιστίας .....      | 72 |

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI

##### ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΡΡΙΨΗΣ ΤΙΜΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1. Προβληματισμός .....                                         | 80 |
| 2. Κριτήρια $2,5d$ και $4d$ .....                               | 82 |
| 3. Κριτήριο $Q_n$ (Δοκιμή - $Q_n$ ) .....                       | 83 |
| 4. Κριτήριο $T_n$ (Δοκιμή - $T_n$ ) .....                       | 84 |
| 5. Κριτήριο $g_n$ .....                                         | 86 |
| 6. Έπιτρεπτή διαφορά μεταξύ δύο παραλλήλων μετρή-<br>σεων ..... | 88 |



## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VII

### ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

(Σύγκριση σειρών πειραματικών δεδομένων)

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Ἡ μηδενική καὶ ἡ Ἐναλλακτική Ὑπόθεση .....                        | 91  |
| 2. Στατιστική Δοκιμή .....                                           | 93  |
| 3. Δύναμη τῆς Στατιστικῆς Δοκιμῆς .....                              | 94  |
| 4. Δοκιμή $t$ ἢ Δοκιμή Σημαντικότητας Διαφορῶν<br>( $t$ -Test) ..... | 97  |
| (α) Σύγκριση μέσου ὁροῦ $\bar{x}$ με τὴν ἀληθὴ τιμὴ $\mu$ .          | 97  |
| (β) Σύγκριση δύο μέσων ὁρων $\bar{x}_A$ καὶ $\bar{x}_B$ .....        | 99  |
| 5. Δοκιμή - $F$ .....                                                | 102 |
| 6. Δοκιμή $-\chi^2$ .....                                            | 107 |

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII

### ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΝΟΝΙΚΗ

#### ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Γενικά .....                                                           | 112 |
| 2. Ἐλεγχος γιὰ τὴν ὕπαρξιν ἀπόκλισης ἀπὸ τὴν κανο-<br>νική κατανομή ..... | 116 |
| (α) Δοκιμή Kolmogorov - Smirnov ἢ Δοκιμή ( $k-s$ )                        | 117 |
| (β) Παράδειγμα ἐφαρμογῆς Δοκιμῆς ( $k-s$ ) .....                          | 118 |
| (γ) Γραφικὲς μέθοδοι ἐλέγχου κανονικῆς κατανο-<br>μῆς .....               | 119 |
| (δ) Ἐλεγχος ὕπαρξης δικόρυφης κατανομῆς .....                             | 121 |

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IX

### ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ. ΣΤΡΟΓΓΥΛΕΜΑ

#### ΑΡΙΘΜΩΝ

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| 1. Γενικά .....                                  | 128 |
| 2. Διάστημα Στρογγυλέματος .....                 | 130 |
| 3. Σημαντικὰ ψηφία παραγώγου αποτελέσματος ..... | 134 |



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ X

### ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ - ΜΕΤΑΔΟΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ

|                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Μετάδοση Σφαλμάτων .....                                                   | 138 |
| 2. Έφαρμογές του Νόμου της Μετάδοσης των Σφαλμά-<br>των .....                 | 143 |
| (α) Στή Φασματοφωτομετρική Ανάλυση .....                                      |     |
| (β) Υπολογισμός Συνολικού Σφάλματος Μέσου Ό-<br>ρου με Στατιστικό Βάρος ..... | 147 |
| (γ) Υπολογισμός Σφάλματος Ζύγισης .....                                       | 147 |
| (δ) Υπολογισμός Σφάλματος Όγκομέτρησης .....                                  | 148 |
| 3. Άλλες Αριθμητικές Έφαρμογές .....                                          | 149 |
| 4. Προσεγγιστικοί Τύποι Υπολογισμών με πολύ Μι-<br>κρούς Αριθμούς .....       | 151 |

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI

### ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΩΝ

|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Γενικά .....                                                                                     | 154 |
| 2. Παραδείγματα γραφικής παράστασης αναλυτικών<br>δεδομένων και υπολογισμού παραγώγων μεγεθών ..... | 156 |
| α) Γραφικός προσδιορισμός του Ισοδύναμου ση-<br>μείου ποτενσιομετρικών όγκομετρήσεων .....          | 156 |
| β) Κατασκευή Ημιλογαριθμικών Διαγραμμάτων<br>και Διαγραμμάτων GRAN .....                            | 161 |
| 3. Ανάλυση Συμμεταβολής (Regression Analysis) ..                                                    | 165 |
| Α) Γραμμική συμμεταβολή .....                                                                       | 166 |
| (α) Μέθοδος των μέσων όρων .....                                                                    | 167 |
| (β) Μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων .....                                                          | 168 |
| Β) Ακρίβεια προσδιορισμού με χρήση καμπύλης<br>αναφοράς - Τό όριο ανιχνευσιμότητας .....            | 171 |
| Γ) Μη γραμμική συμμεταβολή .....                                                                    | 183 |
| 4. Ανάλυση Ευσχέτισης .....                                                                         | 188 |
| 5. Σφάλμα διατομής δύο γραμμικών συμμεταβολών .....                                                 | 195 |



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII

### ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΜΕΤΡΗΣΗ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

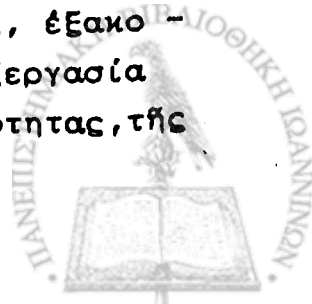
|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Γενικά .....                                              | 203 |
| 2. Παράγοντες που επηρεάζουν μία μέτρηση ραδιενέργειας ..... | 204 |
| 3. Στατιστικό σφάλμα των μετρήσεων ραδιενέργειας .....       | 208 |
| 4. Παραδείγματα .....                                        | 212 |
| ΛΥΜΕΝΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ .....                                      | 213 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....                                           | 223 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....                                              | 232 |
| ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ .....                                   | 259 |
| ΛΕΞΙΛΟΓΙΟ ΞΕΝΩΝ ΟΡΩΝ .....                                   | 261 |



## Εἰσαγωγή

Ἡ εξέλιξη τῆς Ἐπιστήμης καί τῆς Τεχνολογίας, ὅπως εἶναι γνωστό, βασίζεται πάνω σέ ἐπιστημονικά πειράματα, πού σχεδιάζονται, καταστρώνονται καί φυσικά ἐκτελοῦνται ἔτσι ὥστε νά παράγουν ἕνα ἀριθμό συμπερασμάτων σάν ἀποτέλεσμα μετρήσεων διαφόρων φυσικῶν μεγεθῶν. Ἀπό πειράματα πού σχεοῖσθησαν καί ἐκτελέστηκαν μέ μεγάλη προσοχή ἔχουν συγκεντρωθῇ στοιχεῖα καί ἀποτελέσματα, πού θεμελίωσαν ἀρχές καί συμπεράσματα καί πού ἡ ἰσχὺς τους εἶναι πέρα ἀπὸ κάθε ἀμφισβήτηση.

Οἱ πειραματικές παρατηρήσεις τοῦ Isaac Newton (1643 - 1727 μ.Χ.) π.χ. στήριξαν τοὺς γνωστούς νόμους του, πού ἀναφέρονται στὴν κίνηση τῶν σωμάτων καί στὴν Παγκόσμια Ἑλξη. Οἱ νόμοι αὐτοὶ ἰσχύουν σέ Παγκόσμια Κλίμακα. Μετρήσεις μεγαλύτερης ἀκριβείας πάνω στοὺς νόμους τοῦ Newton ἐδραίωσαν περισσότερο τὴν ἰσχὺ τους. Νεώτερα πειραματικά δεδομένα ὁμως, πού μετρήθηκαν μέ μεγαλύτερη ἀκρίβεια καί διερευνήθηκαν μέ μεθοδικότητα ὁδήγησαν σέ νεώτερες θεωρίες (θεωρία τῆς Σχετικότητας, A. Einstein 1879-1955), πού ἀντικατέστησαν τοὺς Νόμους τοῦ Newton. Ἀξιοσημεῖωτο εἶναι τὸ γεγονός, ὅτι, ἐνῶ οἱ μετρήσεις, πού ὁδήγησαν στοὺς Νόμους τοῦ Newton, ἔξακολουθοῦν νά ἰσχύουν καί σήμερα, προσεκτικώτερη ἐπεξεργασία τους βοήθησε στὴν ἐδραίωση τῆς θεωρίας τῆς Σχετικότητας, τῆς



ὁποίας οἱ Νόμοι τοῦ Newton ἀποτελοῦν ὁριακές περιπτώσεις.

Πολλά ἄλλα παραδείγματα ἀπὸ τὴν ἱστορία τῶν θετικῶν ἐπιστημῶν δείχνουν, ὅτι μεθοδικὴ ἐπεξεργασία πειραματικῶν δεδομένων μπορεῖ νὰ ὁδηγήσει εἴτε στὴ διατύπωση νέων θεωριῶν, πού "διακρίνουν" περισσότερο ἓνα φυσικὸ φαινόμενο, εἴτε στὴν ἐφαρμογὴ ἀκριβεστέρων καὶ βελτίωση παλαιότερων μεθόδων γιὰ τὴ μέτρηση ἑνὸς φυσικοῦ μεγέθους. Στὴ χημικὴ ἐπιστήμη ὁ ἐρευνητὴς πρέπει νὰ εἶναι σὲ θέση νὰ κάνει ἐπιλογὴ τῆς καταλληλότερης μεθόδου γιὰ τὴ δουλειά του καὶ νὰ μπορεῖ νὰ ἐπεξεργαστεῖ καὶ νὰ ἀξιολογήσῃ σωστά τὰ πειραματικὰ του δεδομένα. Δέν εἶναι ἀρκετὸ σήμερα γιὰ ἓνα ἐρευνητὴ νὰ εἶναι σὲ θέση νὰ ἐκτελέσῃ μιὰ ἀνάλυση ἢ μιὰ μέτρηση βάσει προδιαγραφομένης μεθόδου. Παρὰ τὴν ἀνάπτυξη πολὺ πῖό νέων ἀναλυτικῶν τεχνικῶν, τὴν ἀνάπτυξη αὐτομάτων συστημάτων μέτρησης, τὴν χρῆση πολὺ καθαρῶν ἀντιδραστηρίων, ὁ ἐρευνητὴς χημικός, πού ἔχει σάν στόχο τὴ μέτρηση ἑνὸς χημικοῦ μεγέθους, δέν μπορεῖ νὰ ἀποφύγει σφάλματα, πού εἶναι στενά συνδεδεμένα μὲ τὸ φαινόμενο πού μελετᾷ καὶ τίς συνθῆκες τοῦ πειράματος. Μόνο ἡ σωστὴ ἐπεξεργασία τῶν ἀποτελεσμάτων του θὰ τὸν βοηθήσῃ νὰ ἐντοπίσῃ παραμέτρους τοῦ πειράματος, πού εἰσάγουν τὰ παραπάνω σφάλματα. Ὑποκειμενικὲς ἐκτιμήσεις σφαλμάτων καὶ διορθώσεις τιμῶν μὲ βάση ὑποκειμενικά κριτήρια εἶναι συχνὰ ἐπικίνδυνες ἀκόμη καὶ γιὰ ἓνα ἐμπειρο ἐρευνητὴ. Ὁ σωστός ὑπολογισμὸς ἑνὸς σφάλματος καὶ ἡ διόρθωση τιμῶν ἐξασφαλίζεται μὲ τὴ γνώση τῆς γενικῆς θεωρίας σφαλμάτων καὶ τὴ στατιστικὴ θεωρία.

Ἡ στατιστικὴ ἀνάλυση μᾶς βοηθᾷ νὰ ἐφαρμόσουμε μεθόδους ἐπεξεργασίας πειραματικῶν δεδομένων, μὲ τίς ὁποῖες ἀπὸ τὴ μιὰ μεριά ἐξασφαλίζεται ἡ λήψη τοῦ πῖό μεγάλου δυνατοῦ ἀριθμοῦ πληροφοριῶν καὶ ἀπ' τὴν ἄλλη μεριά καθορίζεται μιὰ συγκεκριμένη πιθανότητα τὰ συμπεράσματα πού βγάλαμε νὰ εἶναι λαθεμένα. Τὸ πρόβλημα, πού γενικά ἀντιμετωπίζει ἓνας ἐρευνητὴς, εἶναι ἡ ἀξιόπιστία τοῦ συμπεράσματος τῆς ἐρευνᾶς του. Ἡ ἰδέα τῆς ἀξιοπιστίας ἀποδεικνύεται, ὅτι εἶναι πολὺπλοκή. Τουλάχιστον τρεῖς ἐννοιες συνδέονται μὲ τὴν ἀξιοπιστία: α) Ἡ ἰσχύς τῆς ἐφαρμοζόμενης, γιὰ τὴν μέτρηση, μεθόδου β) Ἡ ἐπαναληπτικότης τῶν

μετρήσεων καί γ) Ἡ ἀκρίβεια τοῦ ἀποτελέσματος. Ὅταν γίνεται ἐκθεση πειραματικῶν δεδομένων, καμμιὰ ἀπό τίς παρπάνω τρεῖς ἐννοιες δέν πρέπει νά ἀγνοεῖται.

Κατά τήν πειραματική ἐργασία ἓνα ἀπό τά δυσκολώτερα ἐργα τοῦ ἐρευνητῆ εἶναι ἡ ἀπόφασή του γιά τήν ἀπόρριψη ἢ θεωρήση μιᾶς "ὑποπτης" ἢ "τεθείσης ὑπό ἀμφισβήτηση" τιμῆς σέ μιᾶ σειρά πειραματικῶν δεδομένων. Ἡ ὑπαρξη τιμῶν, πού ἀποκλίνουν ἀπό τήν κεντρική τιμή μιᾶς σειρᾶς πειραματικῶν δεδομένων, μπορεῖ νά ὀφείλεται εἴτε στήν ὑπαρξη π ρ α γ μ α τ ι κ ῆ ς α ἰ τ ῖ α ς, πού καλύπτει ν έ ο φ υ σ ι κ ό φαινόμενο, εἴτε σέ λ ά θ ο ς κατά τήν ἐκτέλεση τοῦ πειράματος. Ἡ ἀπόρριψη τέτοιων τιμῶν μέ βάση ὑποκειμενικά μόνο κριτήρια ἴσως νά σήμαινε τήν ἀπώλεια εὐκαιρίας γιά ἀνακάλυψη ἑνός νέου φαινομένου. Ἡ παραδοχή τῶν ἀμφιβόλων τιμῶν πιθανόν νά ἐπιφέρει σημαντική ἀλλοίωση στόν ἀριθμητικό μέσο ὄρο καί νά ὀδηγήσῃ στήν παραδοχή ἑνός λαθεμένου συμπεράσματος. Γνωστό εἶναι ἀπό τήν ἱστορία τῆς Χημείας τό παράδειγμα τῆς ἀνακάλυψης τοῦ στοιχείου Ἀργοῦ μέ βάση ἐργασία τοῦ Rayleigh. Ὁ Rayleigh κατά τήν προσπάθειά του νά προσδιορίσῃ τήν πυκνότητα τοῦ Ἀζώτου, χρησιμοποίησε ἄζωτο προερχόμενο ἀπό διάφορες πηγές. Παρατήρησε, ὅτι μόνο τό Ἀζωτο πού προερχόταν ἀπό τόν ἀτμοσφαιρικό ἀέρα βρισκόταν νά ἔχει ψηλότερη τιμή πυκνότητας, ἐνῶ ὅλα τά ἄλλα δείγματα συμφωνοῦσαν μεταξύ τους. Ἄν ὁ Rayleigh εἶχε ἀπορρίψει τήν ἀποκλίνουσα τιμή θά εἶχε μέν καταλήξῃ νωρίτερα σέ μιᾶ ἀκριβή μέση τιμή πυκνότητας τοῦ Ἀζώτου, δέν θά εἶχε δώσει ὅμως τήν εὐκαιρία στούς W.Ramsay καί M.W.Travers νά ἀνακαλύψουν τό στοιχεῖο Ἀργό πού ἦταν συστατικό τῶν δειγμάτων Ἀζώτου, πού προερχόταν ἀπό τόν ἀτμοσφαιρικό ἀέρα.

Στό βιβλίό αὐτό περιγράφονται οἱ σπουδαιότερες μέθοδοι ἐπεξεργασίας πειραματικῶν δεδομένων, πού ἔχουν σκοπό νά βοηθήσουν τόν ἐρευνητή νά παρουσιάσῃ τά συμπεράσματα τῆς πειραματικῆς του δουλειᾶς περισσότερο ἀξιόπιστα μέ ἐπιστημονική μεθοδικότητα καί νά τά ἀξιοποιήσῃ κατά τόν καλύτερο καί οἰκονομικώτερο τρόπο.

Στήν ἀρχή θά ἀναπτυχθοῦν ὠρισμένες γνώσεις ἀπό τή θεω-



ρία πιθανοτήτων και στατιστικής, όπως π.χ. οι διαφορετικοί τύποι κατανομών και οι έννοιες της τυπικής απόκλισης και της τυπικής απόκλισης του μέσου όρου. Θα αναλυθούν οι έννοιες της επαναληπτικότητας, της ακριβείας και του τυπικού σφάλματος. Το πρόβλημα της συσχέτισης δύο σειρών πειραματικών δεδομένων από άποψη σύγκρισης των μέσων όρων (Δοκιμή-t) ή των τυπικών αποκλίσεων (Δοκιμή-F) θα έκτεθεϊ σέ ξεχωριστό κεφάλαιο. Θα δοθούν και θα περιγραφούν αντικειμενικοί τρόποι απόρριψης τιμών από μιά σειρά πειραματικών δεδομένων μέ την ανάπτυξη των διαφόρων αντικειμενικών κριτηρίων όπως τά κριτήρια 2,5  $\bar{d}$ , 4 $\bar{d}$ , Q και  $g_n$ . Επίσης θέματα, πού έχουν σχέση μέ εκθεση αριθμών δηλ. σημαντικά ψηφία και "στρογγύλεμα" των αριθμών, θα μάς αποσχολήσουν μέ σύγχρονη παράθεση μερικών παραδειγμάτων. Σέ ξεχωριστό κεφάλαιο θα ασχοληθούμε μέ προβλήματα προσαρμογής καμπυλών σέ πειραματικά δεδομένα και γενικώτερα μέ στατιστική διαγραμματικών παραστάσεων. Στο πολύ σπουδαίο πρόβλημα του υπολογισμού συνολικού σφάλματος θα αφιερωθῇ ιδιαίτερο κεφάλαιο και θα έκτεθούν παραδείγματα εφαρμογής από τή φυσική και χημεία.



## Κεφάλαιο I

---

# Οι έννοιες ισχύς, ακρίβεια και επαναληπτικότητα μιάς μεθόδου

### 1. Ισχύς Μεθόδου

Προτού εφαρμοστεί μιά μέθοδος ο έρευνητής πρέπει νά είναι βέβαιος, ότι ή μέθοδος πού χρησιμοποιεῖ ἴσχυεῖ γιά τήν προκειμένη περίπτωση. Είναι γνωστό, ότι ένα ήλεκτροδίο ὑάλου ανταποκρίνεται στίς μεταβολές συγκέντρωσης κατιόντων ὑδρογόνου καί ότι οἱ απόλυτες τιμές τῶν δυναμικῶν, τά ὁποῖα δείχνει σ' ένα ὑδατικό διάλυμα κατιόντων ὑδρογόνου, ὑπολογίζονται μέ τήν ἐξίσωση Nernst. Τό ἴδιο ήλεκτροδίο ὑάλου δείχνει ἀνταπόκριση καί ὅταν βαπτιστεῖ σέ ἀκετονικό διάλυμα κατιόντων ὑδρογόνου. Αυτό ὁμως δέν σημαίνει, ότι μπορούμε νά μετρήσουμε τό pH ἀκετονικῶν διαλυμάτων ὀξέων ἢ βάσεων μέ τό ήλεκτροδίο ὑάλου ενός πεχαμέτρου, πού προορίζεται νά χρησιμοποιηθεῖ γιά τή μέτρηση τοῦ pH ὑδατικῶν διαλυμάτων. Ἡ μέθοδος λοιπόν δέν ἴσχυεῖ στήν περίπτωση αὐτή, παρ' ὅλο ότι εἶναι δυνατό νά δείχνει καλή επαναληπτικότητα. Μπορούμε ὁμως νά χρησιμοποιήσουμε τό ήλεκτροδίο ὑάλου σέ ἐργασία μέτρησης ὄχι τῆς ἀπόλυτης τιμῆς τοῦ pH ενός ἀκετονικοῦ διαλύματος ήλεκτρολύτη, ἀλλά τῶν ὀσχετικῶν μεταβολῶν του συναρτήσῃ κάποιας παραμέτρου τοῦ πειράματος. Στήν τελευταία περίπτωση ή μέθοδος ἴσχυεῖ.

### 2. Ακρίβεια Μεθόδου

Ἡ ἀπόκλιση τῆς πειραματικῆς τιμῆς, κατά τή μέτρηση ενός



μεγέθους, από τήν ἀληθή τιμή εἶναι μέτρο τῆς Ἀ κ ρ ι β ε ί - α ς τῆς χρησιμοποιουμένης μεθόδου. Μὲ ἄλλα λόγια ἡ ἀκρίβεια μιᾶς μεθόδου περιγράφει τὴ διαφορά μεταξύ μιᾶς τιμῆς, πού βρέθηκε πειραματικά, ἀπὸ τήν ἀληθή τιμή. Καλὴ ἀκρίβεια σέ μιὰ μέθοδο σημαίνει τὴν ἐλλειψη συστηματικοῦ σφάλματος κατὰ τὴν ἐφαρμογὴ τῆς. Ἡ ἀκρίβεια μιᾶς μεθόδου σχετίζεται πολλές φορές μὲ τὴν ἐξειδίκευσή τῆς. Ἄν π.χ. ἐφαρμόσουμε τὴν μέθοδο Folin-Wu προσδιορισμοῦ σακχάρου κατ'εὐθείαν στό αἷμα, βρίσκουμε ψηλότερες τιμές ἀπ'ὅτι κατὰ τὴν ἐφαρμογὴ τῆς γιὰ τὸν προσδιορισμὸ σακχάρου στόν ὀρό αἵματος. Ἡ εἰσαγωγή τοῦ σφάλματος ὀφείλεται στό μὴ ἐξειδικευμένο τῆς μεθόδου, ἐπειδὴ ὑπάρχουν καὶ ἄλλα ἀναγωγικά σώματα στό αἷμα ἐκτός ἀπὸ τὰ σάκχαρα.

### 3. Ἐπαναληπτικότητα Μεθόδου

Ἡ ἐπαναληπτικότητα μιᾶς μεθόδου περιγράφει τὴ διασπορά σειρᾶς πειραματικῶν δεδομένων. Ἐπίσης μᾶς δίνει μιὰ εἰκόνα τῆς κατανομῆς τῶν πειραματικῶν τιμῶν μεταξύ τους. Ἡ ἐπαναληπτικότητα μιᾶς μεθόδου ἀναφέρεται σέ καθωρισμένο τύπο πειράματος, ὅπου τὸ ἀντικείμενο ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου εἶναι συγκεκριμένο.

### 4. Παράγοντες πού ἐπηρεάζουν τὴν Ἀκρίβεια καὶ Ἐπαναληπτικότητα μίας Μεθόδου

Ὅλοι οἱ παράγοντες, πού ἐπηρεάζουν τὴν ἀκρίβεια καὶ ἐπαναληπτικότητα μιᾶς μεθόδου, ἔχουν σάν ἀποτέλεσμα τὴν ἐμφάνιση διαφόρων σφαλμάτων. Πρὶν περιγραφοῦν οἱ διάφοροι τύποι σφαλμάτων, θὰ πρέπει νά γίνῃ ἡ ἀντιδιαστολὴ μεταξύ τῶν ἐννοιῶν σ φ ἄ λ μ α καὶ λ ἄ θ ο ς. Τὰ λάθη γενικά εἶναι ἀποτέλεσμα ἀπροσεξίας ἀπὸ μέρους τοῦ πειραματιστῆ. Μπορεῖ νά τὰ ἀποφύγῃ, ἀν ἐπαναλάβῃ τὸ πείραμα. Λαθεμένη τιμὴ σέ μιὰ σειρά πειραματικῶν δεδομένων μπαίνει σέ ἀμφισβήτηση καὶ μπορεῖ νά ἀποκλειστεῖ μὲ ἐφαρμογὴ καταλλήλων ἀντικειμενικῶν κριτηρίων ἀπόρριψης τιμῶν (σελ. 80). Λαθεμένα ἀποτελέσματα μπορεῖ ἐπίσης νά ἀποδοθοῦν σέ ἐφαρμογὴ μιᾶς μὴ ἰσχύουσας μεθόδου.



Ἡ ζύγιση ὑγροσκοπικοῦ δείγματος, τό ὁποῖο ἔχει ἐκτεθεῖ προηγουμένως στήν ἐλεύθερη ἀτμόσφαιρα, ἡ κακή ἐπιλογή μεθόδου, ἡ ἀπροσεξία κατά τούς ἀριθμητικούς ὑπολογισμούς κλπ ἀποτελοῦν παραδείγματα λαθῶν κατά τήν διάρκειά πειραματικῆς ἐργασίας.

Ἀντίθετα τά σφάλματα συνοδεύουν ὁποιοδήποτε ἀναλυτικό ἀποτέλεσμα ἢ μέτρηση φυσικοῦ μεγέθους. Ἡ ὑπαρξη τῶν σφαλμάτων μπορεῖ νά ἐξακριβωθεῖ μέ ἐκτέλεση παραλλήλων προσδιορισμῶν πάνω σ' ἓνα ὁμογενές δεῖγμα. Τά λαμβανόμενα ἀποτελέσματα διαφέρουν μεταξύ τους, ἐπειδή ἀκριβῶς ὑπάρχουν τά σφάλματα. Τά σφάλματα μπορεῖ νά εἶναι συστηματικά ἢ ὀριζόμενα καί τυχαῖα ἢ ἀπροσδιόριστα.

**Συστηματικά σφάλματα.** Τά συστηματικά σφάλματα εἶναι συνήθως μονοκατευθυνόμενα δηλ. εἴτε θετικά εἴτε ἀρνητικά. Ὁφείλονται σέ αἷτια πού μποροῦν νά προσδιοριστοῦν καί ἔχουν σχέση μέ τήν ἀρχή πάνω στήν ὁποία στηρίζεται ἡ μέθοδος. Πολλές φορές προέρχονται ἀπό τίς ἀτέλειες τῆς μετρητικῆς διάταξης. Γενικώτερα τά συστηματικά σφάλματα μπορεῖ νά τεθοῦν ὑπό τόν ἐλεγχό τοῦ πειραματιστῆ καί ἔτσι νά ἐλαττωθοῦν ἢ νά ἐξουδετερωθοῦν μέ τελειοποίηση τῆς μεθόδου καί τῶν μετρητικῶν διατάξεων. Σάν χαρακτηριστικά παραδείγματα συστηματικῶν σφαλμάτων ἀναφέρουμε τά ἑξῆς:

(α) Ἡ ζύγιση ἐνός ὑγροσκοπικοῦ δείγματος περιέχει πάντα ἓνα συστηματικό σφάλμα. Τό σφάλμα εἶναι πάντα θετικό (μονοκατευθυνόμενο) καί μπορεῖ νά τεθεῖ ὑπό τόν ἐλεγχό τοῦ πειραματιστῆ μέ ἐργασία κατά τή ζύγιση σέ κατάλληλη ἀτμόσφαιρα. Ἐπίσης μπορεῖ νά γίνῃ ὑπολογιστική διόρθωση, ἀφοῦ προηγουμένως μελετηθεῖ ἡ αὔξη τοῦ βάρους ὠρισμένου δείγματος συναρτήσῃ τοῦ χρόνου καί κατασκευαστεῖ ἡ ἀντίστοιχη καμπύλη διόρθωσης.

(β) Ἡ μέτρηση τῆς ἐπιτάχυνσης τῆς βαρύτητας μέ χρήση ἐκκρεμοῦς ἀπ' τόν τύπο  $T=2\pi\sqrt{l/g}$  ( $T$ =περίοδος τοῦ ἐκκρεμοῦς,  $l$  = τό μήκος τοῦ νήματος ἐκκρεμοῦς), δυνατό νά συνοδεύεται ἀπό συστηματικό σφάλμα, ἀν τό μήκος δέν ἔχει μετρηθεῖ σωστά ἢ ἀν ἔχει γίνῃ κάποια μεταβολή σ' αὐτό λόγω πα-



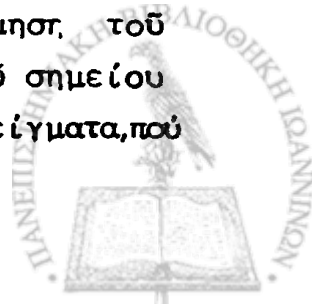
λαίωσής του.

(γ) Ἡ ἀπώλεια βάρους ἰζήματος, πού ὀφείλεται στή πεπερασμένη διαλυτότητα του (ἔστω καί μικρή) σέ ἓνα διαλύτη. Τό σφάλμα, πού ἐμφανίζεται σ' ἓνα σταθμικό προσδιορισμό, πού στηρίζεται στό ἴζημα αὐτό, εἶναι πάντοτε ἀρνητικό καί ἀποτελεῖ περίπτωση συστηματικοῦ σφάλματος (Μονοκατευθυνόμενο).

(δ) Ἡ μέτρηση ἑνός ραδιενεργοῦ δείγματος μέ ἓνα ὑγρό φθοριστή (Liquid Scintillation Counting) περιέχει συστηματικό σφάλμα, ὅταν στό διάλυμα τοῦ φθοριστῆ μαζί μέ τό δείγμα ὑπάρχουν οὐσίες, πού ἀποσβένουν τούς φθορισμούς (quenching).

(ε) Μή ὀπτική στεγανότητα ἑνός φασματοφωτομέτρου. Κατά τήν φασματοφωτομετρική μέτρηση ἑνός δείγματος ὑπάρχει συστηματικό σφάλμα, ὅταν δέν ὑπάρχει ὀπτική στεγανότητα στό χῶρο, πού βρίσκεται ὁ ὀπτικός μεταλλάκτης. Ὄταν μετροῦμε ἀπορρόφηση ἑνός δείγματος μέ ἓνα τέτοιο φασματοφωτόμετρο, ἡ συγκέντρωση βρίσκεται μικρότερη καί ἔχουμε ἀρνητικό σφάλμα. Ὄταν μετροῦμε φθορισμό ἢ ἐκπομπή, τό σφάλμα εἶναι θετικό. Καί στίς δύο περιπτώσεις τό σφάλμα χαρακτηρίζεται συστηματικό.

Συστηματικά σφάλματα μπορεῖ νά ἐμφανιστοῦν σ' ἓνα ἀναλυτικό προσδιορισμό καί σέ περίπτωση χρησιμοποίησης μή βαθμολογημένων σταθμῶν ἢ ἐμφάνισης θερμικῶν διαστολῶν στά γυάλινα ὀγκομετρικά σκεύη. Ἐπίσης ἀλκάλια ἢ πυριτικό ὀξύ, πού παραλαμβάνονται ἀπό διαλύματα, πού παραμένουν σέ γυάλινα σκεύη ἢ σκεύη ἀπό πορσελάνη, πιθανόν νά ἐπηρεάσουν θετικά ἢ ἀρνητικά ἓνα προσδιορισμό καί νά γίνουν φορεῖς συστηματικῶν σφαλμάτων. Ἀτελεῖς ἀντιδράσεις, μόλυνση ἰζημάτων λόγω συγκαταβυθίσεων, ἀπώλειες λόγω ὑπερβολικῶν πυρώσεων, ὑδροσκοπικότητα ἰζημάτων, πλευρικές ἀντιδράσεις, φαινόμενα ὑδρολύσεων κ.λ.π., μπορεῖ νά προκαλέσουν συστηματικά σφάλματα κατά τήν ἀναλυτική ἐργασία. Σέ πολλές περιπτώσεις ὑποκειμενικά σφάλματα τοῦ ἀναλυτῆ εἶναι ἐπίσης δυνατό νά γίνονται αἰτία γιά συστηματικά σφάλματα. Ἡ ἐκτίμηση τοῦ χρώματος διαφόρων διαλυμάτων ἢ ὁ προσδιορισμός τοῦ σημείου ἀλλαγῆς τοῦ χρώματος ἑνός δείκτη ἀποτελοῦν παραδείγματα, πού



μπορεί νά έχουν υποκειμενικό σφάλμα. Τό μέγεθος τοῦ συστηματικοῦ σφάλματος μπορεί νά εἶναι σταθερό ἀπό δείγμα σέ δείγμα, νά εἶναι ἀνάλογο τοῦ βάρους τοῦ δείγματος ἢ τέλος νά μεταβάλλεται κατὰ πολυπλοκώτερη σχέση μέ τό βάρος.

**Τυχαῖα σφάλματα.** Τά τυχαῖα σφάλματα, τά ὁποῖα συνοδεύουν μιά μέτρηση φυσικοῦ μεγέθους ἢ ἓνα ἀναλυτικό προσδιορισμό, εἶναι συνισταμένη πολλῶν παραγόντων, πού ἀποδίδονται σέ φαινόμενα συνήθως μή ἐλεγχόμενα ἀπό τόν πειραματιστή. Τά συστηματικά σφάλματα εἶναι δ ι κ α τ ε υ θ υ ν ὀ μ ε ν α, δηλ. μπορεί νά εἶναι θετικά καί ἀρνητικά.

Ἡ ὕπαρξη τυχαίων σφαλμάτων φαίνεται σέ μιά σειρά πολλῶν μετρήσεων στό ἴδιο δείγμα. Οἱ τιμές πού παίρνουμε σέ μιά τέτοια ἐργασία παρά τίς διαφορές πού δείχνουν μεταξύ τους περικλείουν πάντοτε τήν ἀληθῆ τιμή.

Τά τυχαῖα σφάλματα μειώνουν τήν ἐπαναληπτικότητα μεθόδου, ἀλλά μέ ἐκτέλεση μεγάλου ἀριθμοῦ πειραμάτων εἶναι δυνατόν νά ἐλαττώσουμε τήν ἀπόκλιση τοῦ μέσου ὁρου ἀπό τήν ἀληθῆ τιμή, μέ τήν προϋπόθεση φυσικά ὅτι δέν ὑπάρχουν καί συστηματικά σφάλματα. Μόνο τά τυχαῖα σφάλματα μποροῦν νά διερευνηθοῦν μέ τή μαθηματική στατιστική, ὥστε νά ὑπολογιστοῦν ἀντικειμενικά μέτρα ἐπαναληπτικότητας. Ἡ στατιστική ἀποφασίζει, ἀν οἱ διαφορές, πού ὑπάρχουν σέ μιά σειρά μετρήσεων στό ἴδιο δείγμα, εἶναι σ τ α τ ι σ τ ι κ ᾶ σ η μ α ν τ ι κ ῆ ς ἢ ὄχι.

Τέλος πρέπει νά τονιστεῖ, ὅτι ἡ ἐμφάνιση τῶν τυχαίων σφαλμάτων ὀφείλεται στήν προσθήκη καί ἀλληλοεξουδετέρωση στοιχειωδῶν σφαλμάτων, πού δέν μετριοῦνται καί πού ἔχουν τήν ἴδια πιθανότητα νά ἐμφανιστοῦν σάν θετικά ἢ ἀρνητικά.

Παραδείγματα τυχαίων σφαλμάτων εἶναι τά ἑξῆς:

(α) Κατά τή ζύγιση ὑγροσκοπικοῦ δείγματος, ὅταν δέν ἐλέγχονται παράγοντες, ὅπως ὁ χρόνος ζυγίσεως, ἡ ὑγρασία καί θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος καί τυχόν ρεύματα ἀέρος, πού ἐμφανίζονται στό χῶρο ζυγίσεως, οἱ τιμές βάρους πού παίρνουμε γιά τό ἴδιο δείγμα θά δείχνουν ἄλλοτε θετική καί ἄλλοτε ἀρνητική ἀπόκλιση ἀπό τόν μέσο ὁρο. Πρέπει νά σημειωθεί, ὅτι σ' ἓνα τέτοιο πείραμα καί ὁ μέσος ὁρος θά βρῆκεται

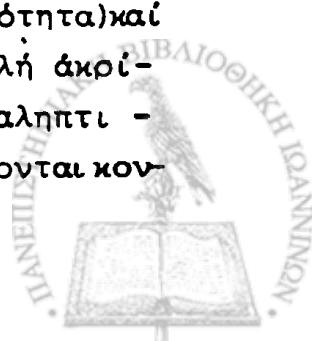


επίσης σέ απόσταση από τήν ἀληθή τιμή, ἐπειδή θά ὑπάρχει συγχρόνως καί τό συστηματικό σφάλμα.

(β) Στό παράδειγμα τοῦ ἐκκρεμοῦς, πού ἀναφέρθηκε πῶς πάνω, ἀστάθμητοι παράγοντες, ὅπως ρεύματα πού ὑπάρχουν μέσα στό χῶρο πού γίνεται τό πείραμα, μπορεῖ νά προκαλέσουν τυχαῖα σφάλματα. Οἱ τιμές τοῦ  $g$ , πού θά προκύψουν ἀπό ἓνα τέτοιο πείραμα, θά δείχνουν διασπορά μέ μεγαλύτερες ἢ μικρότερες τιμές γύρω ἀπό τόν μέσο ὄρο.

(γ) Οἱ αὐξομειώσεις τῆς ἔντασης φωτεινῆς ροῆς τῆς λάμπας φασματοφωτομέτρου ἢ οἱ διάφορες διακυμάνσεις τῆς τιμῆς τοῦ σήματος στήν ἔξοδο ἑνός φωτοπολλαπλασιαστῆ ὀφείλονται σέ τυχαῖα σφάλματα. Πολλά ἀπό τά σφάλματα αὐτά οὔτε εἶναι γνωστά, ἀλλά οὔτε καί μποροῦν νά τεθοῦν ὑπό τόν ἐλεγχό τοῦ πειραματιστῆ.

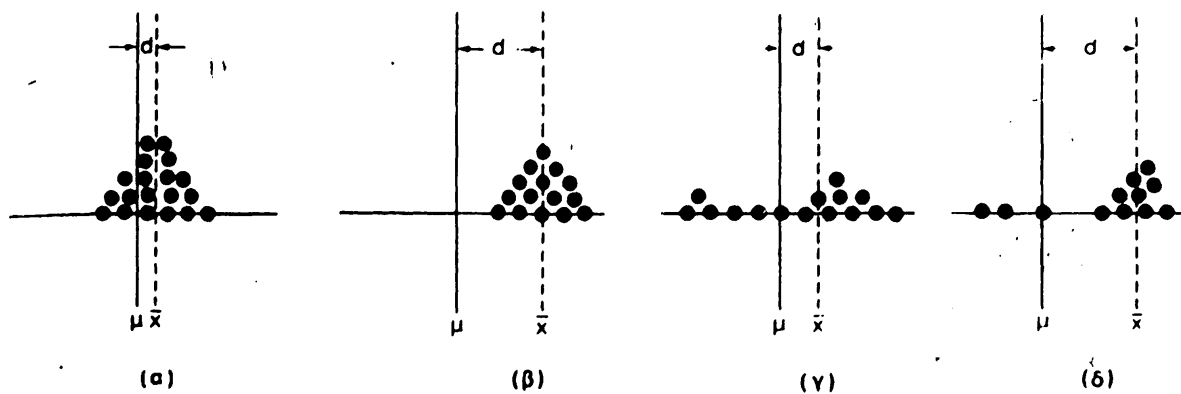
Οἱ ἔννοιες Ἀ κ ρ ί β ε ι α καί Ἐ π α ν α λ η π τ ι κ ό τ η τ α, πού τίς χρησιμοποιοῦμε συχνά, ὅταν πρόκειται νά ἐκτιμήσουμε μιά ἀναλυτική μέθοδο, δέν πρέπει νά χρησιμοποιοῦνται λαθεμένα. Μιά μέθοδος μέ καλή ἐπαναληπτικότητα δέν εἶναι ὅπωςδήποτε καί ἀκριβής. Μιά βασική διάκριση μεταξύ ἀκρίβειας καί ἐπαναληπτικότητας εἶναι, ὅτι τά ἀκριβῆ ἀποτελέσματα εἶναι κατὰ κανόνα καί ἐπαναληψίμα. Δέν συμβαίνει ὅμως καί τό ἀντίθετο. Γιά νά καταλάβουμε καλύτερα τίς ἔννοιες τῆς ἀκριβείας καί ἐπαναληπτικότητας μιᾶς ἀναλυτικῆς μεθόδου παραθέτουμε τά σχήματα 1 καί 2. Τά σημεία στά διαγράμματα τοῦ σχήματος 1 παριστοῦν χωριστές τιμές, πού πήραμε κατὰ τή μέτρηση ἑνός φυσικοῦ μεγέθους κάτω ἀπό τίς ἑδιδες ἀκριβῶς συνθῆκες, πού μπορεῖ νά ἐλέγξει ὁ πειραματιστής. Ἡ θέση τῆς ἀληθοῦς τιμῆς  $\mu$  καί ἡ θέση τοῦ μέσου ὄρου  $\bar{x}$  τῶν πειραματικῶν τιμῶν δείχνονται πάνω στά σχήματα 1α-1δ μέ τήν συνεχῆ καί διακεκομμένη κάθετη γραμμὴ ἀντίστοιχα. Τό σχ. 1α δείχνει ἀποτελέσματα, πού λαμβάνονται μέ μέθοδο καλῆς ἀκριβείας καί ἐπαναληπτικότητας. Τά σημεία βρίσκονται τό ἓνα κοντά στό ἄλλο (καλή ἐπαναληπτικότητα) καί ὁ μέσος ὄρος  $\bar{x}$  βρίσκεται κοντά στήν ἀληθὴ τιμή (καλή ἀκρίβεια). Τό διάγραμμα 1β παριστᾷ μέθοδο μέ καλή ἐπαναληπτικότητα ἀλλά ἀνακριβή. Ἐνῶ οἱ διάφορες τιμές βρίσκονται κον-



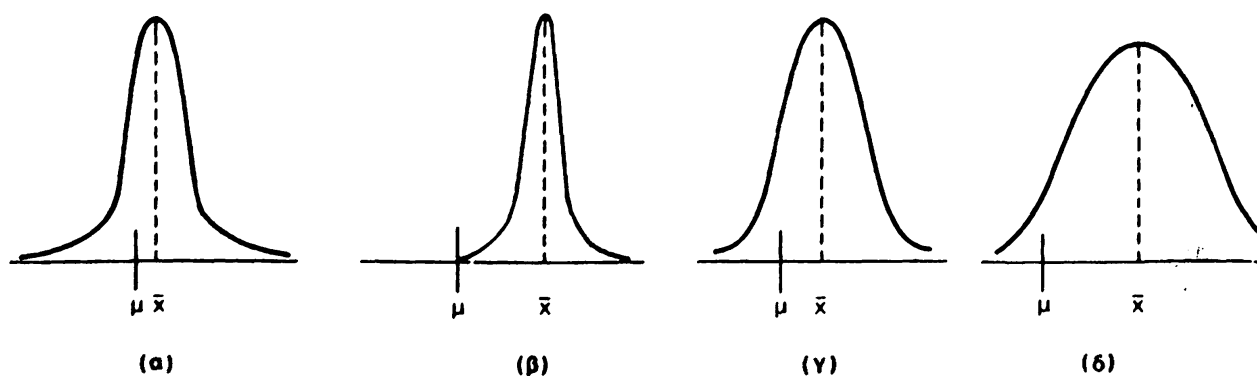
τά ή μία στήν άλλη, ο μέσος όρος  $\bar{x}$  απέχει από την αληθή τιμή  $\mu$ .

Αντίθετα τό διάγραμμα 1γ αναφέρεται σέ μέθοδο μέ καλή ακρίβεια καί μειωμένη επαναληπτικότητα.

Τέλος τό διάγραμμα 1δ παριστᾷ μέθοδο μή ακριβή καί κακῆς επαναληπτικότητας.



Σχ. 1. Οί έννοιες τῆς ακρίβειας καί επαναληπτικότητας μιᾶς μεθόδου σέ σχέση μέ τή θέση τῶν τιμῶν.



Σχ. 2. Οί έννοιες τῆς ακρίβειας καί επαναληπτικότητας μιᾶς μεθόδου σέ σχέση μέ τίς κατανομές τῶν τιμῶν.

Τά διαγράμματα α-δ τοῦ σχ. 2 παριστοῦν τίς ἴδιες περιπτώσεις ἀναλυτικῶν μεθόδων ὅπως τά ἀντίστοιχα διαγράμματα τοῦ σχ. 1. Στόν ἄξονα τῶν  $y$  σημειώνεται ἡ συχνότητα, μέ τήν ὁποία ἐμφανίζεται κάθε τιμή ὠρισμένης ἀπόκλισης  $d_i$ , πού σημειώνεται στόν ἄξονα τῶν τετμημένων (Κατανομές τιμῶν). Στήν πράξη οἱ μέθοδοι, πού παριστοῦν τά διαγράμματα α, β, γ τῶν σχημάτων 1 καί 2, μποροῦν νά χρησιμοποιηθοῦν γιά μέτρηση φυσικοῦ μεγέθους. Στή μέθοδο τοῦ διαγράμματος β ὅλες οἱ τιμές

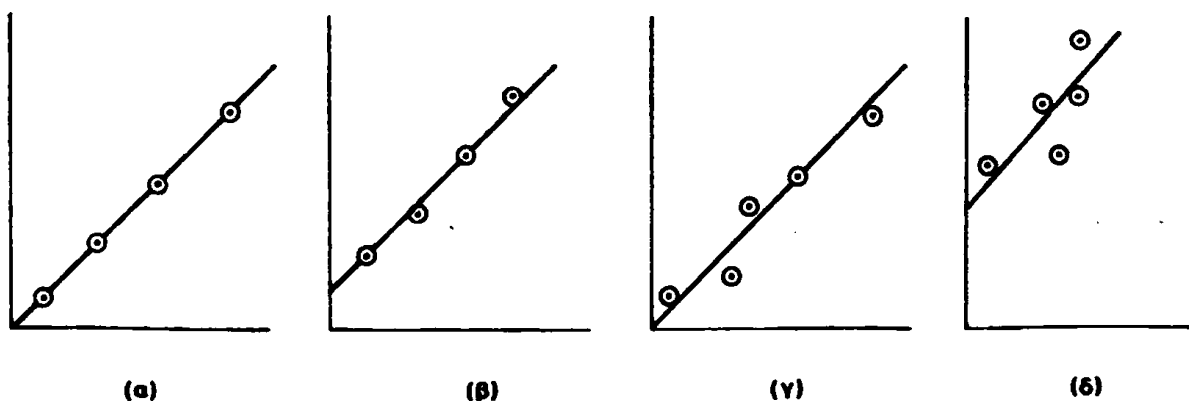


περιέχουν ένα συστηματικό σφάλμα με αποτέλεσμα ο μέσος όρος  $\bar{x}$  να αποκλίνει από την αληθή τιμή  $\mu$ . Παρ'όλα αυτά η μέθοδος χρησιμοποιείται, επειδή εμφανίζει καλή επαναληπτικότητα. Στην περίπτωση αυτή η αληθής τιμή  $\mu$  υπολογίζεται από την εξίσωση

$$\mu = \bar{x} \pm d \quad (1)$$

Τό  $d$ , δηλ. η απόκλιση του μέσου όρου  $\bar{x}$  από την αληθή τιμή, είναι τό συστηματικό σφάλμα. Αποτελέσματα μεθόδου καλής επαναληπτικότητας και μικρής ακρίβειας είναι πιο χρήσιμα από αποτελέσματα ακριβή αλλά μικρής επαναληπτικότητας. Στην πρώτη περίπτωση μπορούμε με μικρό αριθμό μετρήσεων και προσθήκη ή αφαίρεση του συστηματικού σφάλματος στον πειραματικό μέσο όρο  $\bar{x}$  να υπολογίσουμε την αληθή τιμή. Στη δεύτερη περίπτωση για να πάρουμε τόν ακριβή μέσο όρο  $\bar{x}$  χρειάζεται μεγάλος αριθμός μετρήσεων.

Όταν μιά αναλυτική μέθοδος εφαρμόζεται σε σειρά μετρήσεων, όπου η αριθμητική τιμή του φυσικού μεγέθους πού μετρούμε μεταβάλλεται γραμμικά με τό μέγεθος του δείγματος, η γραφική παράσταση τών αποτελεσμάτων αποδίδεται με ένα από τά διαγράμματα (α)-(δ) του σχήματος 3.

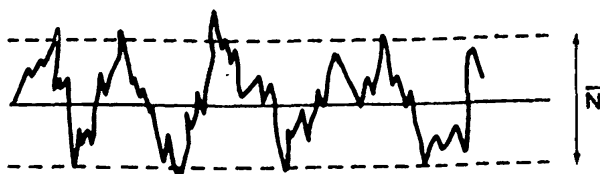


Σχ. 3. Καμπύλες αναφοράς για μεθόδους που αντιστοιχούν σε μεθόδους τών σχημάτων 1 και 2.

Τά διαγράμματα 3(α)-3(δ) αντιστοιχούν σε μεθόδους, οι οποίες περιγράφονται από τά αντίστοιχα διαγράμματα τών σχημάτων 1 και 2. Κατά τή χάραξη μιās καμπύλης αναφοράς, πού προκύπτει μετά τήν εφαρμογή μιās μεθόδου ανάλυσεως, μπορεί νά έμφανιστεί μία από τίς περιπτώσεις τών διαγραμμάτων 3(α)-3(δ).

Τό διάγραμμα 3(α) αναφέρεται σέ καμπύλη αναφορᾶς, ὅπου δέν ὑπάρχει μετρήσιμη τιμή μεγέθους γιά τό τυφλό δείγμα (blank). Τό διάγραμμα φανερώνει ἑλλειψη συστηματικοῦ σφάλματος (ἢ ἂν ὑπῆρχε συστηματικό σφάλμα, ἔχει ἀντισταθμιστεῖ) καί καλή ἐπαναληπτικότητα. Γιά τή χάραξη τῆς καμπύλης αναφορᾶς χρειάζεται ἡ μέτρηση μικροῦ ἀριθμοῦ προτύπων δειγμάτων. Ἀντίθετα ἡ καμπύλη 3(δ) ἀντιστοιχεῖ σέ ἀναλυτική μέθοδο, πού ἡ ἐφαρμογή της πρέπει ὅπωςδήποτε νά ἀποφεύγεται. Ἡ τιμή τοῦ μεγέθους πού μετροῦμε στό τυφλό δείγμα εἶναι μεγάλη (ὑπαρξη μεγάλου συστηματικοῦ σφάλματος) καί ἡ διασπορά τῶν σημείων τῆς καμπύλης αναφορᾶς φανερώνει ὑπαρξη τυχαίων σφαλμάτων, πού μειώνουν τήν ἐπαναληπτικότητα τῆς μεθόδου.

Τά συστηματικά καί τά τυχαῖα σφάλματα ἐπηρεάζουν καί ἄλλα χαρακτηριστικά ποιότητας μιᾶς ἀναλυτικῆς μεθόδου, ὅπως π.χ. τό ὅριο ἀνιχνευσιμότητας αὐτῆς. Ἐπίσης τά τυχαῖα σφάλματα ἔχουν σχέση μέ τοὺς λεγόμενους θορύβους, πού ἐμφανίζονται στήν ἔξοδο διαφόρων μεταλλικῶν (Transducers) ἢ γενικώτερα στήν ἔξοδο διαφόρων μετρητικῶν διατάξεων. Ἄν παραστήσουμε τό σῆμα στήν ἔξοδο ἑνός φωτοπολλαπλασιαστῆ, πού δέν "βλέπει φῶς" μέ τό σχ. 4, εἶναι φανερό, ὅτι τό ὅριο ἀνιχνευσιμότητας τοῦ φωτοπολλαπλασιαστῆ εἶναι ἐκείνη ἡ ἔνταση φωτεινῆς ροῆς, πού δίνει σῆμα τουλάχιστον τιμῆς  $\bar{N}$  (βλέπε καί σελ. 174)



Σχ. 4. Θόρυβοι στήν ἔξοδο ἑνός φωτοπολλαπλασιαστῆ μέ κλειστό διάφραγμα.

## Κεφάλαιο II

---

# Μερικές έννοιες από τήν μαθηματική στατιστική

### 1. Όρισμοί

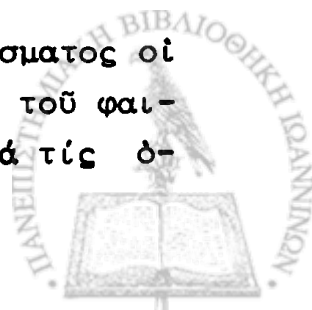
Προτού έκτεθοῦν τὰ ἀντικειμενικά μέτρα γιά τήν περιγραφή τῆς ἀκρίβειας καί ἐπαναληπτικότητας, θά δοθοῦν μερικές βοηθητικές έννοιες ἀπό τή μαθηματική στατιστική. Ὅπως ἀναφέραμε πιά πάνω, μόνο τὰ τυχαῖα σφάλματα μποροῦν νά διερευνηθοῦν μέ τή στατιστική. Γιά τήν κατανόηση τῶν μεθόδων ἐπεξεργασίας τῶν τυχαίων σφαλμάτων δέν εἶναι ἀπαραίτητη ἡ γνώση ὁλόκληρης τῆς θεωρίας πιθανοτήτων. Εἶναι ὅμως ἀπαραίτητη ἡ γνώση βασικῶν θεωρημάτων της.

Ὑπάρχουν δύο γενικές μέθοδοι γιά τόν προσδιορισμό τῆς πιθανότητας νά ἐμφανιστεῖ ἕνα φαινόμενο:

α) Ἡ ἀναλυτική μέθοδος. Εἶναι κατάλληλη, ὅταν τό φαινόμενο πού μελετοῦμε μπορεῖ νά ἀναλυθεῖ σέ ἀπλούστερα βασικά φαινόμενα. Οἱ πιθανότητες ἐμφάνισης τῶν ἀπλῶν αὐτῶν φαινομένων εἶναι *a priori* γνωστές.

β) Ἡ πειραματική μέθοδος. Ἐφαρμόζεται, ὅταν ἡ πρόβλεψη τῆς πιθανότητας γιά τήν ἐμφάνιση ἐνός φαινομένου δέν εἶναι δυνατή παρά μόνον, ἀφοῦ συγκεντρωθοῦν πειραματικά δεδομένα.

Ἡ πρόβλεψη π.χ., ὅτι ἀπό 100 ρίψεις ἐνός νομίσματος οἱ 50 θά εἶναι "γράμματα", μπορεῖ νά γίνη μέ ἀνάλυση τοῦ φαινομένου σέ ἀπλούστερα, δηλ. μεμονωμένες ρίψεις γιά τίς ὁ-



ποῖες ἡ πιθανότητα νά ἐμφανιστοῦν "γράμματα" εἶναι  $p = 0,5$  (ἀναλυτική μέθοδος). Ἀντίθετα ἡ εὕρεση τοῦ ποσοστοῦ τῶν φοιτητῶν, πού διαβάζουν σωστά μιά προχοῖδα, μπορεῖ νά γίνεῖ μόνο μέ πείραμα καί μέ μελέτη τῶν πειραματικῶν δεδομένων (πειραματική μέθοδος).

Στενά δεμένη μέ τή Στατιστική εἶναι ἡ ἔννοια π λ η θ υ σ μ ό ς. Ὄταν λέμε πληθυσμό στή στατιστική, ἐννοοῦμε τό σύνολο ὅλων τῶν τιμῶν  $\{x\}$  μιᾶς μεταβλητῆς  $X$ . Ἡ ἴδια τιμή τῆς μεταβλητῆς  $X$  μπορεῖ νά ἐμφανίζεται στό σύνολο περισσότερο ἀπό μία φορά. Γιά νά προσδιορίσουμε π.χ. τό λόγο συγκεντρώσεων  $Ag$  καί  $Zn$  στά Ἀττικά νομίσματα μιᾶς συγκεκριμένης περιόδου κάνουμε μιά ἀνάλυση συγκεντρώσεων  $Ag$  καί  $Zn$  πάνω σ' ἓνα συγκεκριμένο νόμισμα καί ὑπολογίζουμε τόν λόγο  $Ag/Zn=x$ . Τό σύνολο τῶν τιμῶν  $\{x\}$ , πού θά βρίσκαμε, ἂν ἐξετάζαμε ὅλα τά Ἀττικά νομίσματα πού ὑπάρχουν, θά ἀποτελοῦσαν ἓνα πληθυσμό. Οἱ μετρήσεις πού πραγματικά κάνουμε ἀποτελοῦν ἓνα δ ε ῖ γ μ α ἀπό τόν παραπάνω πληθυσμό. Τό γ ε ν ι κ ό σ τ α τ ι σ τ ι κ ό π ρ ό β λ η μ α ε ἶ ν α ι ἀ π ό μ ε τ ρ ή σ ε ι ς, π ο ὗ κ ά ν ο υ μ ε σ' ἓ ν α δ ε ῖ γ μ α, ν ά β γ ά λ ο υ μ ε σ υ μ π ε ρ ά σ μ α τ α καί π ο ρ ί σ μ α τ α γ ι ά τ ό ν π λ η θ υ σ μ ό, ἀ π ' τ ό ν ὁ π ο ῖ ο π ρ ο έ ρ χ ε τ α ι τ ό δ ε ῖ γ μ α. Τά δείγματα, πού χρησιμοποιοῦμε γιά τήν μελέτη ἑνός πληθυσμοῦ, ὡς πρός ἓνα χαρακτηριστικό, πρέπει νά εἶναι τ υ χ α ῖ α δηλ. παρμένα ἔτσι, ὥστε κάθε άτομο τοῦ πληθυσμοῦ πού ἐξετάζουμε (στό παράδειγμά μας κάθε ἀττικό νόμισμα) νά ἔχει τήν ἴδια πιθανότητα νά παρθεῖ γιά δείγμα. Κάθε σειρά πειραματικῶν δεδομένων πού συγκεντρώνουμε ἀποτελεῖ ἀντιπροσωπευτικό δείγμα τοῦ πληθυσμοῦ ὅλων τῶν πειραματικῶν δεδομένων πού θά παίρναμε, ἂν τό πείραμα γινόταν σ' ὁλόκληρο τόν πληθυσμό.

Ἕνας συνήθης τρόπος γιά νά παρουσιάζουμε τά ἀποτελέσματα μιᾶς σειρᾶς μετρήσεων, πάνω σ' ἓνα χαρακτηριστικό  $X$  ἑνός πληθυσμοῦ, εἶναι οἱ λεγόμενες κ α τ α ν ο μ έ ς σ υ χ ν ο τ ή τ ω ν. Ὅλες οἱ τιμές ἑνός πληθυσμοῦ εἶναι δυνατόν νά καταταγοῦν σέ κλάσεις ἢ τάξεις. Σ υ χ ν ό τ η τ α



είναι ο αριθμός των τιμών ενός πληθυσμού, που ανήκουν σε μία τάξη. Η συχνότητα μπορεί να εκφραστεί σε απόλυτες ή σχετικές μονάδες. Οι κατανομές συχνοτήτων μπορεί να δοθούν είτε με πίνακες είτε με γραφικές παραστάσεις.

Οι σπουδαιότερες κατανομές, που ενδιαφέρουν τη μελέτη τυχαίων σφαλμάτων κατά τις μετρήσεις φυσικών μεγεθών, είναι η Διωνυμική κατανομή (Binomial Distribution), η Κατανομή Poisson (Poisson Distribution) και η Κατανομή Gauss ή Κανονική Κατανομή (Normal Distribution).

Οι διάφορες τιμές ενός πληθυσμού κατανέμονται γύρω από μία τιμή, που λέγεται παραμετρικός μέσος όρος ή αληθής τιμή και συμβολίζεται με  $\mu$ . Οι τιμές ενός δείγματος του πληθυσμού κατανέμονται επίσης γύρω από μία κεντρική τιμή, που λέγεται μέσος όρος του δείγματος και συμβολίζεται με  $\bar{x}$ . Ο μέσος όρος των τιμών του δείγματος ( $\bar{x}$ ) είναι μία "έκτίμηση" (estimate) της τιμής του παραμετρικού μέσου όρου  $\mu$ . Όταν το δείγμα μεγαλώνει, η τιμή  $\bar{x}$  τείνει προς την αληθή τιμή  $\mu$ .

## 2. Διωνυμική Κατανομή

Αν η πιθανότητα να συμβεί ένα φαινόμενο κατά μία και μόνο προσπάθεια (πιθανότητα έπιτυχίας) είναι  $p$  και η πιθανότητα να μη συμβεί τό φαινόμενο (πιθανότητα άποτυχίας) είναι  $q=1-p$ , τότε η πιθανότητα να συμβεί τό φαινόμενο  $x$  φορές απ'τίς  $n$  προσπάθειες (δηλ. εμφάνιση  $x$  έπιτυχιών και  $(n-x)$  άποτυχιών) δίνεται από τή σχέση

$$P_n(x) = \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x q^{n-x} \quad (2)$$

Είδική περίπτωση εφαρμογής τής διωνυμικής κατανομής συναντούμε σε προβλήματα δειγματοληψίας, όταν ο πληθυσμός περιλαμβάνει μόνο δύο τύπους (χαρακτηριστικά) των ατόμων του. Οι δύο τύποι μπορεί π.χ. να είναι τό έλαττωματικό και τό μή έλαττωματικό προϊόν

μιάς βιομηχανικής παραγωγής, σωματίδια δύο διαφορετικών όρυκτων σέ μίγμα κ.λ.π.

Ἡ ἐξίσωση πού περιγράφει τή διωνυμική κατανομή παρὰ - γεται ἀπ'τό θεώρημα Bernoulli τῆς θεωρίας πιθανοτήτων. Κατά τό θεώρημα Bernoulli, ἡ πιθανότητα  $P_n(x)$  νά συμβεῖ ἕνα φαινόμενο  $x$  φορές ἀπό  $n$  προσπάθειες εἶναι ὁ  $(x+1)$  ὅρος τοῦ ἀναπτύγματος  $(q+p)^n$ . Τά  $p$  καί  $q$  ἔχουν τήν ἔννοια, πού τοῦς δόθηκε πρὶν πάνω. Ἄν γίνουν  $k$  σειρές πειραμάτων, καθεμιὰ ἀπό  $n$  προσπάθειες, τότε ὁ ἀριθμός τῶν σειρῶν, πού ἐμφανίζουν ἀριθμό ἐπιτυχιῶν  $x$ , εἶναι καί πάλι ὁ  $(x+1)$  ὅρος τοῦ ἀναπτύγματος  $k(p+q)^n$ .

Ὅταν ἕνας πληθυσμός περιγράφεται ἀπό διωνυμική κατανομή, τότε ὁ ἀναμενόμενος ἀριθμός ἐπιτυχιῶν στό δείγμα δίνεται ἀπό τή σχέση

$$\mu = n p \quad (3)$$

Ἡ τυπική ἀπόκλιση  $\sigma$  τῆς κατανομῆς καί ἡ τυπική ἀπόκλιση τοῦ μέσου ὁροῦ  $\sigma_{\bar{x}}$  δίνονται ἀντίστοιχα ἀπό τίς σχέσεις (4) καί (5)

$$\sigma = \sqrt{p q} \quad (4)$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{p q}{n}} \quad (5)$$

**Παράδειγμα:** Ἄν 25% τῶν ἐλιῶν μιᾶς ἐλαιοπαραγωγῆς εἶναι ἐλαττωματικές, νά ὑπολογιστεῖ ἡ πιθανότητα νά ἔχουμε σ'ἕνα δείγμα 10 ἐλιῶν  $x=1,2,3,\dots,10$  ἐλαττωματικές ἐλιές

Μέ τή βοήθεια τοῦ τύπου (2) ὑπολογίζουμε τίς ζητούμενες πιθανότητες. Τά ἀποτελέσματα δίνονται στόν πρὶν κάτω πίνακα:

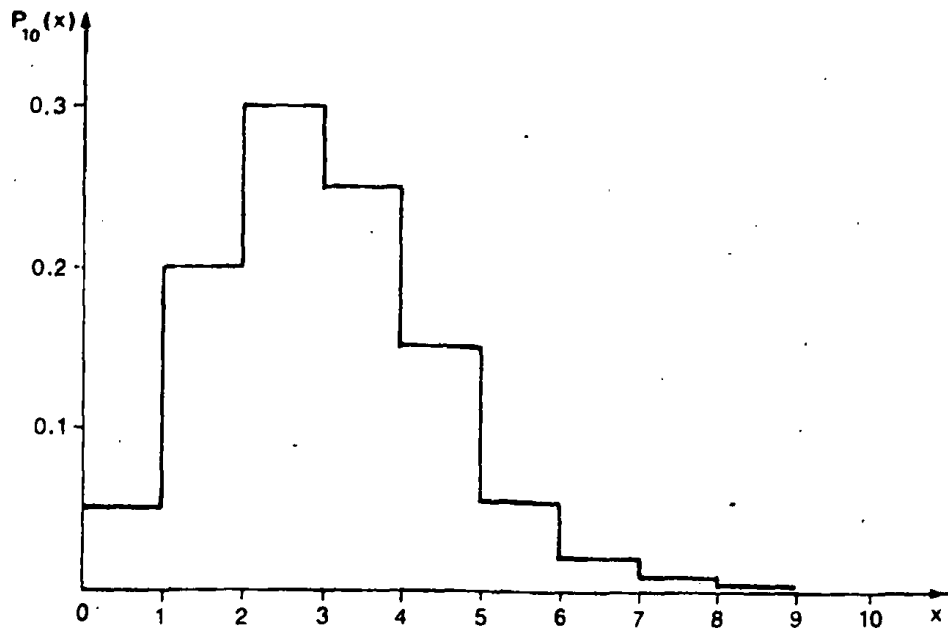
| $x$         | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9   | 10  |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|
| $P_{10}(x)$ | 0,056 | 0,188 | 0,282 | 0,250 | 0,146 | 0,058 | 0,016 | 0,003 | 0,001 | 0,0 | 0,0 |

Μέ τή γραφική παράσταση τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ ὑπολογισμοῦ μποροῦμε νά ἔχουμε καί μιὰ ὁπτική εἰκόνα τῆς κατανομῆς τῶν τιμῶν  $P_n(x)$ .

\* Ὁ ὑπολογισμός τῶν πιθανοτήτων μπορεῖ νά γίνη καί μέ τόν πίνακα τοῦ Παραρτήματος Ζ.



Γιά τό παραπάνω παράδειγμα αυτή ή κατανομή δείχνεται στό ιστόγραμμα του σχ. 5.



Σχ. 5. Η κατανομή  $P_{10}(x)$  για  $p=0,25$

Από τό παράδειγμα αυτό βλέπουμε, πόσο ένα μικρό δείγμα είναι άναξιόπιστο στην έκτίμηση τών ποσοστών τών δύο κατηγοριών έλιών, πού υπάρχουν στον πληθυσμό. Αν ο πληθυσμός είχε ποσοστό 10% έλαττωματικών έλιών, τότε οι πιθανότητες νά έχουμε σέ δείγμα 10 έλιών 1,2,3,...,10 έλαττωματικές έλιές, υπολογιζόμενες μέ βάση τόν τύπο (2), δίνονται στον παρακάτω πίνακα (βλέπε καί Παράρτημα Ζ)

| x           | 0      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $P_{10}(x)$ | 0,3490 | 0,3874 | 0,1547 | 0,0574 | 0,0112 | 0,0015 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |

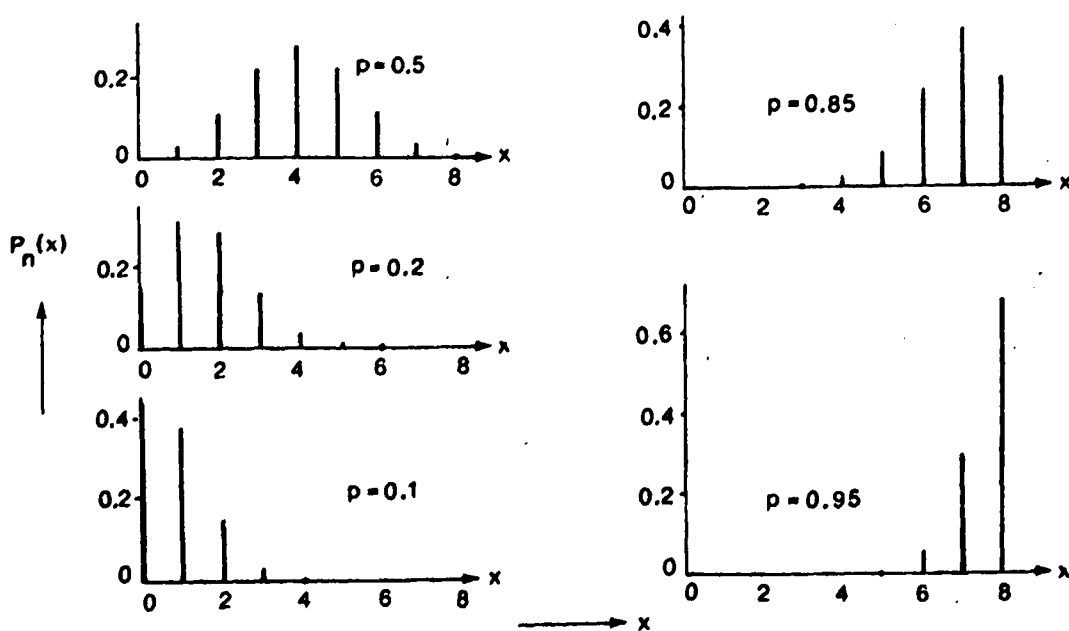
Τό δείγμα τών 10 έλιών είναι άναξιόπιστο για νά μάς δώσει τήν πραγματική εικόνα τής ποιότητας τών έλιών. Ένώ π.χ. ξέρουμε, ότι πραγματικά μία στίς 10 έλιές είναι έλαττωματική, σέ 100 τέτοιες δειγματοληψίες τών 10 έλιών μόνον οι 39 θά μάς δίνουν τό άποτέλεσμα αυτό.

Αντίθετα 35 στίς έκατό δειγματοληψίες θά μάς δίνουν άποτέλεσμα, πού δέν θά υπάρχει καμμιά έλαττωματική έλιά.

Προϋποθέσεις για να ισχύει κατανομή Bernoulli ή διωνυμική κατανομή σ' ένα φαινόμενο είναι:

1. Τά πειράματα και τά αποτελέσματα τών πειραμάτων παίρνονται ανεξάρτητα τό ένα από τό άλλο.
2. Για κάθε πείραμα ή πιθανότητα  $p$  να συμβεῖ ένα φαινόμενο παραμένει σταθερή.

Τό σχ. 6 δείχνει διωνυμικές κατανομές για  $n=8$  και για διάφορες τιμές του  $p$ .



Σχ. 6. Διωνυμικές κατανομές για  $n=8$  και για διάφορες τιμές του  $p$ .

Όπως φαίνεται από τό σχ. 6, ή διωνυμική κατανομή είναι συμμετρική μόνο στην περίπτωση  $p=0,5$  και έμφανίζεται πλατυσμένη προς τά δεξιά, όταν  $p < 0,5$  και πλατυσμένη προς τά αριστερά, όταν  $p > 0,5$ . Όσο τό  $p$  γίνεται μικρότερο και τείνει προς τό μηδέν μέ ταυτόχρονη αύξηση του  $n$ , τόσο ή διωνυμική κατανομή πλησιάζει προς την κατανομή Poisson, όπως θά δοϋμε αργότερα. Όταν τό μέγεθος του δείγματος αύξάνει, τότε ή συχνότητα πού προβλέπεται απ'τή διωνυμική κατανομή, όσο και ή συχνότητα της κατανομής Poisson, τείνουν προς την υπολογιζόμενη απ'τήν κανονική κατανομή.





$$\bar{p} = \frac{(0 \times 15) + (1 \times 63) + (2 \times 66) + (3 \times 47) + (4 \times 9)}{4 \times 200}$$

$$= 0,465$$

άρα  $\bar{q} = 1 - 0,465 = 0,535$

Θά πρέπει νά ἐξετάσουμε, ἂν ὁ ἀριθμός  $\bar{p}=0,465$  διαφέρει σημαντικά ἀπό τή θεωρητική τιμή  $p=0,5$ . Ἐπειδή τό δείγμα εἶναι ἀρκεῖτά μεγάλο, μποροῦμε νά ἐφαρμόσουμε κανονική κατανομή.

Τά ὅρια ἐμπιστοσύνης τῆς πιθανότητας  $\bar{p}$  πού ὑπολογίσαμε εἶναι  $\pm 1,96 s_{\bar{p}}$  μέ ἀξιοπιστία 95% (σύγκρινε καί σελ. 72) Ἡ τιμή τοῦ  $s_{\bar{p}}$  ὑπολογίζεται ἀπό τόν τύπο

$$s_{\bar{p}} = \sqrt{\frac{\bar{p} \cdot \bar{q}}{n}} = \sqrt{\frac{0,465 \cdot 0,535}{800}} = 0,0176.$$

Ἐπομένως ἡ πιθανότητα  $\bar{p}$ , πού ὑπολογίστηκε ἀπό τά πειραματικά δεδομένα, βρίσκεται ἀνάμεσα στά ὅρια  $\bar{p}=0,465 \pm 1,96 \cdot 0,0176$ , δηλ. ἀνάμεσα στίς τιμές 0,430 καί 0,500. Τό ἀποτέλεσμα αὐτό δείχνει, ὅτι μέ βεβαιότητα 95% δέν ὑπάρχει στό πείραμα μας διαφορά στίς πιθανότητες γεννήσεως θηλυκῶν καί ἀρσενικῶν ποντικῶν. Ἡ διαφορά μεταξύ τοῦ  $p=0,5$  καί  $\bar{p}=0,465$  ὀφείλεται σέ στατιστική ἀνεπάρκεια δηλ. στήν ἐξέτασή δείγματος καί ὄχι ὅλου τοῦ πληθυσμοῦ.

Χρήση τῆς διωνυμικῆς κατανομῆς κάνουμε καί ὅταν προσπαθοῦμε νά προσδιορίσουμε ἕναν καλύτερο μέσο ὁρο αὐξάνον - τας τόν ἀριθμό τῶν μετρήσεων, πού κάνουμε σ' ἕνα πείραμα ἡμι-χημική ἀνάλυση. Γνωρίζουμε, ὅτι τό μέγιστο σχετικό σφάλμα  $\epsilon_y$  τῆς συνάρτησης

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (6)$$

εἶναι ἴσο μέ τό ἀλγεβρικό ἄθροισμα τῶν σχετικῶν σφαλμάτων τῶν μεταβλητῶν  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ . Ἰσχύει δηλ. ἡ σχέση

$$\epsilon_y = \epsilon_{x_1} + \epsilon_{x_2} + \epsilon_{x_3} + \dots + \epsilon_{x_n} \quad (7)$$

Τό σφάλμα  $\epsilon_y$  σέ ἐξαιρετικές μόνο περιπτώσεις παίρνει τή με-



γίστη του τιμή, δηλ. όταν όλα τά σχετικά σφάλματα  $\varepsilon_{x_1}, \varepsilon_{x_2}, \varepsilon_{x_3}, \dots, \varepsilon_{x_n}$  έχουν τό ίδιο άλγεβρικό σημείο. Ἡ διωνυμική κατανομή μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ γιά τόν ὑπολογισμό τῆς πιθανότητας νά ἐμφανιστοῦν όλα τά σχετικά σφάλματα μέ τό ίδιο σημείο, ὁπότε θά συνεισφέρουν όλα πρός τήν ίδια κατεύθυνση στό γενικό σφάλμα. Ἄν τό  $y$  στήν πιά πάνω σχέση εἶναι ὁ μέσος ὅρος, πού ὑπολογίζεται ἀπό τίς μερικές τιμές  $x_1, x_2, \dots, x_n$  μιᾶς σειρᾶς μετρήσεων στό ίδιο δείγμα καί τά  $\varepsilon_{x_1}, \varepsilon_{x_2}, \dots, \varepsilon_{x_n}$  παριστάνουν τυχαῖα σφάλματα, πού συνδέονται μέ τίς τιμές  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , τότε ἡ πιθανότητα νά εἶναι όλα τά σφάλματα θετικά ἢ όλα ἀρνητικά συγχρόνως εἶναι

$$P_{\max} = 2 \left( \frac{1}{2} \right)^n = \left( \frac{1}{2} \right)^{n-1} \quad (7)$$

Ὁ παράγων 2 μπαίνει, γιὰτί ὑπάρχουν δύο δυνατότητες νά ἐμφανιστεῖ μιᾶ τέτοια περίπτωση προσθετικότητας τῶν σφαλμάτων, δηλ. νά εἶναι όλα ἀρνητικά  $\left( P_{\text{ἀρνητ.}} = \left( \frac{1}{2} \right)^n \right)$  ἢ νά εἶναι όλα θετικά  $\left( P_{\text{θετικό}} = \left( \frac{1}{2} \right)^n \right)$ .

Ὅσο αὐξάνουμε τόν ἀριθμό  $n$  τῶν προσδιορισμῶν, ἀπ' τοῦ ὁποίου ὑπολογίζεται ὁ μέσος ὅρος, ἡ πιθανότητα νά ἔχουν ὅλοι οἱ προσδιορισμοί μονοκατευθυνόμενο σφάλμα γίνεται γρήγορα πολύ μικρή. Αὐτό δείχνει ὁ πίνακας I.

#### ΠΙΝΑΚΑΣ I

Ὑπολογισμός πιθανότητας νά ἐμφανιστεῖ τό μέγιστο σφάλμα  $P_{\max}$  σ' ἓνα μέσο ὅρο, πού βρίσκεται ἀπό  $n$  προσδιορισμούς.

| Ἀριθ. προσδιορισμῶν $n$ | $P_{\max} = \left( \frac{1}{2} \right)^n$ |
|-------------------------|-------------------------------------------|
| 0                       | 1,0                                       |
| 1                       | 0,5                                       |
| 2                       | 0,25                                      |
| 3                       | 0,125                                     |
| 4                       | 0,0625                                    |
| 5                       | 0,03125                                   |
| 6                       | 0,015625                                  |
| 7                       | 0,0078125                                 |
| 8                       | 0,00390625                                |
| 9                       | 0,002953125                               |
| 10                      | 0,0009765625                              |



Ο πίνακας I δείχνει π.χ., ότι για ένα μέσο όρο, πού υπολογίζεται από έξη προσδιορισμούς, ή πιθανότητα νά έχουν καί οι έξη τιμές θετικό ή άρνητικό σφάλμα είναι  $2 \times 0,015625 \approx 0,031$  ή 3% περίπου. Σ' άλλες τίς άλλες περιπτώσεις θά υπάρχουν συγχρόνως θετικά καί άρνητικά σφάλματα, τά όποια θά αλληλοεξουδετερώνονται έντελώς ή μερικώς.

### 3. Κατανομή Poisson

Η κατανομή Poisson μπορεί νά προκύψει από τή διωνυμική κατανομή, άν θεωρήσουμε, ότι τό  $n$  αύξάνεται άπεριόριστα καί τό  $p$  (πιθανότητα έπιτυχίας) μικραίνει επίσης άπεριόριστα μέ τέτοιο τρόπο, ώστε τό γινόμενο  $np$  (άναμενόμενη τιμή έπιτυχιών) νά παραμένει πεπερασμένο. Αν σ' ένα φαινόμενο ο μέσος ρυθμός έπιτυχιών είναι  $\mu$ , τότε ή πιθανότητα νά έμφανιστούν σ' ένα πείραμα  $x$  έπιτυχίες δίνεται από τή σχέση

$$P_{(\mu, x)} = \frac{\mu^x}{x!} e^{-\mu} \quad (8)$$

Η έξίσωση (8) είναι ή μαθηματική περιγραφή τής κατανομής Poisson καί ισχύει μέ τήν προϋπόθεση, ότι ή πιθανότητα  $p$  είναι πολύ μικρή, αλλά ο άριθμός τών στοιχείων (υποψηφίων καταστάσεων), πού λαβαίνουν μέρος σέ μιά προσπάθεια έπιτυχίας, είναι τόσο μεγάλος, ώστε νά εξασφαλίζεται μετρήσιμη έπιτυχία. Για τήν κατανόηση τής σχέσης (8) καί τών όσων αναφέρθηκαν για τά χαρακτηριστικά γνωρίσματα τής κατανομής Poisson θά αναφέρουμε ένα παράδειγμα από τό φαινόμενο ραδιενεργού διάσπασης, όπου κατ' έξοχή εφαρμόζεται ή κατανομή Poisson.

**Παράδειγμα:** Ένα ραδιενεργό δείγμα αποτελείται από μεγάλο άριθμό πυρήνων  $n$ , πού είναι υποψήφιοι νά υποστούν ραδιενεργό διάσπαση. Η πιθανότητα  $p$  για κάθε πυρήνα νά διασπαστεί είναι πολύ μικρή (πρόκειται για μακρόβιο ραδιενεργό). Ο άναμενόμενος ρυθμός διασπάσεων ( $\mu$ ) στή μονάδα του χρόνου είναι  $np$  καί είναι μιά πεπερασμένη τιμή. Κατά τήν έκτέλεση μεγάλου άριθμού πειραμάτων μέτρησης του ρυθμού διασπάσεων του δείγματος παίρνουμε καί άλλες τιμές μικρότερες ή μεγαλύτερες από τήν άναμενόμενη τιμή  $\mu=np$ . Η πιθανότη-



τα νά εμφανιστεί τιμή  $x$  (διαφορετική από τη  $\mu$ ) περιγράφεται από την κατανομή Poisson και υπολογίζεται από τη σχέση (8).

Στήν κατανομή Poisson τά  $\mu$  και  $x$  είναι μεγέθη, πού μεταβάλλονται κατά βαθμίδες (δηλ. μία διάσπαση, 2 διασπάσεις 3 διασπάσεις κ.λ.π.), ενώ στήν συνήθη κατανομή, όπως θά δοῦμε σ' ἄλλη παράγραφο, τό μετρούμενο μέγεθος μεταβάλλεται συνεχῶς καί μπορεῖ νά πάρει ὅλες τίς τιμές γύρω ἀπό τήν ἀληθινή τιμή. Ἄλλες περιπτώσεις ἐφαρμογῆς τῆς κατανομῆς Poisson εἶναι: Συχνότητα ἐμφάνισης γεννήσεων σ' ἓνα πληθυσμό, συχνότητα τηλεφωνικῶν συνδιαλέξεων σέ μεγάλη πόλη, ἐτήσιοι θάνατοι κ.λ.π.

Γιά νά δοῦμε, πῶς ἀκριβῶς ἐφαρμόζεται ἡ σχέση (8) θά ἀναφέρουμε ἓνα παράδειγμα διάσπασης μακροβίου ραδιονουκλιδίου τοῦ  $U^{238}$ . Τό  $U^{238}$  ἐκπέμπει α-σωματίδια καί ἡ πιθανότητα ἑνός ατόμου  $U^{238}$  νά ἐκπέμψει α-σωματίδιο εἶναι  $p=5 \times 10^{-18}$  (γνωστό ἀπό τήν ἀκριβή μέτρηση τῆς ἡμιπεριόδου ζωῆς του). Ἐπίσης εἶναι γνωστό, ὅτι  $0,1 \text{ mg } U^{238}$  περιέχουν  $1,3 \times 10^{18}$  άτομα  $U^{238}$  ( $n$ =πολύ μεγάλος ἀριθμός). Ὁ ἀριθμός τῶν διασπάσεων, πού συμβαίνουν στό δείγμα τῶν  $0,1 \text{ mg } U^{238}$  σ' ἓνα δευτερόλεπτο, εἶναι  $\mu=np=1,3 \times 10^{18} \times 5 \times 10^{-18} = 6,5 \text{ dps}$  (dps = disintegrations per second). Δηλ. ἂν γίνει μεγάλος ἀριθμός μετρήσεων διαρκείας 1 sec καί υπολογιστεῖ ἀπ' αὐτές ὁ μέσος ὁρος, βρίσκουμε  $6,5 \text{ dps}$ . Ἡ πιθανότητα νά παρατηρήσουμε ἄλλη τιμή διασπάσεων  $x \text{ dps}$  δίνεται ἀπό τήν σχέση

$$P_{(6,5, x)} = \frac{6,5^x}{x!} e^{-6,5} \quad (9)$$

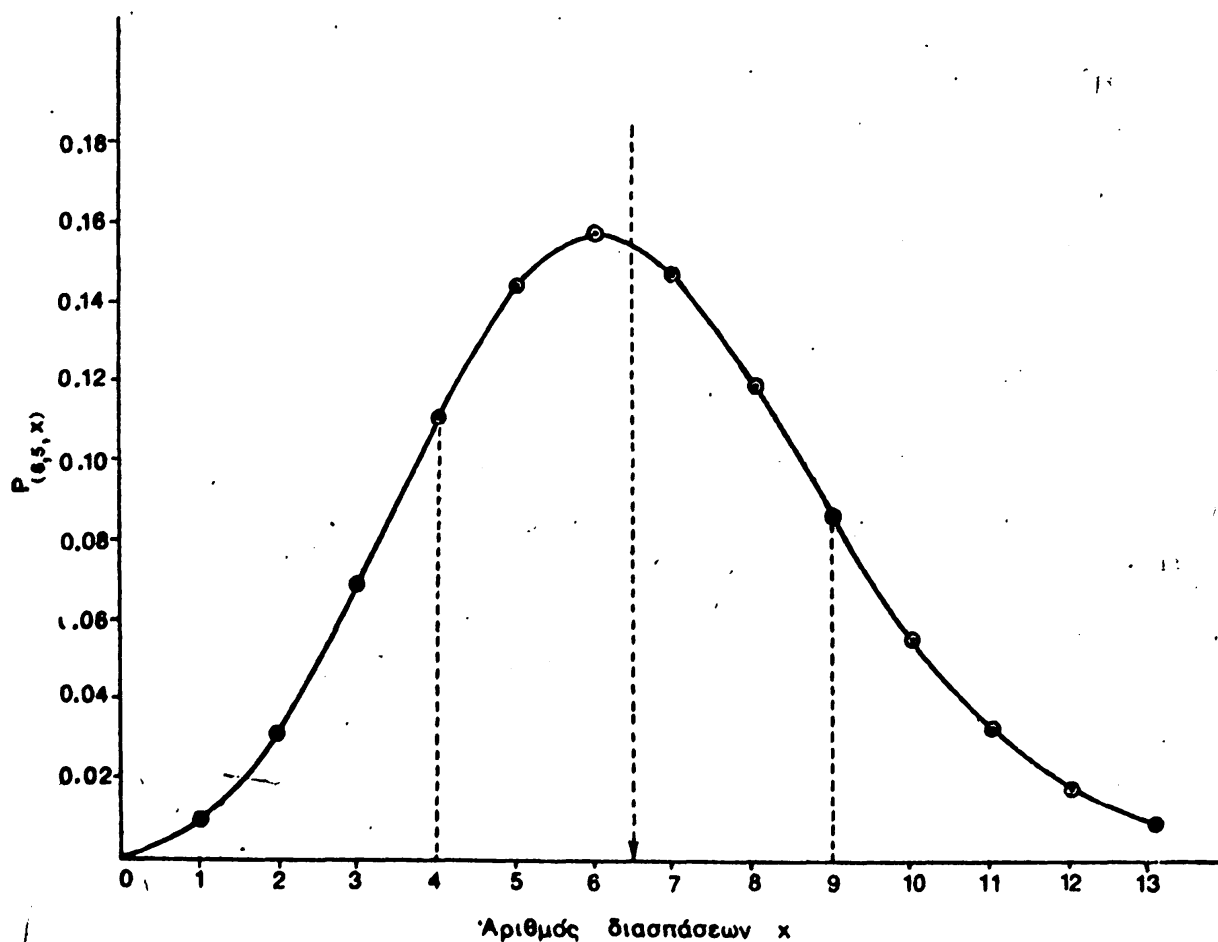
Οἱ πιθανότητες, πού υπολογίζονται μέ βάση τήν ἐξίσωση (9) γιά διάφορες τιμές τοῦ  $x$ , δίνονται στόν πίνακα II\*. Ἡ γραφική παράσταση τῆς συνάρτησης  $P_{(6,5, x)} = f(x)$  μέ βάση τίς τιμές τοῦ πίνακα II δίνεται στό σχ. 7.

\* Ὁ υπολογισμός τῶν πιθανοτήτων  $P_{(\mu, x)}$  μπορεῖ νά γίνει καί μέ τή βοήθεια τοῦ πίνακα τοῦ Παραρτήματος Η.



ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ

| $x$ | $P_{(6,5,x)}$ | $x$ | $P_{(6,5,x)}$ |
|-----|---------------|-----|---------------|
| 0   | 0,0015        | 7   | 0,1462        |
| 1   | 0,0098        | 8   | 0,1188        |
| 2   | 0,0318        | 9   | 0,0858        |
| 3   | 0,0688        | 10  | 0,0558        |
| 4   | 0,1118        | 11  | 0,0330        |
| 5   | 0,1454        | 12  | 0,0178        |
| 6   | 0,1575        | 13  | 0,0089        |



Σχ. 7. Γραφική παράσταση της συνάρτησης  $P_{(\mu,x)} = f(x)$  με βάση τα δεδομένα του πίνακα ΙΙ.

Πάνω στη μορφή της καμπύλης κατανομής του σχ. 7 και στα δεδομένα του πίνακα παρατηρούμε τα εξής:



1) Ἡ καμπύλη δέν εἶναι συμμετρική. Ἐάν ἡ τιμή  $\mu$  βρισκόταν πολύ δεξιότερα ἀπ' τήν τιμή 6,5 dps, ἡ καμπύλη θά ἐδειχνε μεγαλύτερη συμμετρία καί γιά πολύ μεγάλες τιμές τοῦ  $\mu$  ἡ κατανομή θά γινόταν σύμμετρική.

2) Ἡ μεγίστη τιμή στόν πίνακα II δέν συμπίπτει μέ τήν ἀναμενόμενη (ἀληθῆ) τιμή  $\mu=6,5$  dps.

3) Ἀπό  $10^4$  μετρήσεις, διαρκείας 1 sec κάθε μιά, 15 μόνο μετρήσεις δίνουν ἀποτέλεσμα μηδέν διασπάσεων, 89 μετρήσεις δίνουν ἀποτέλεσμα 13, ἐνῶ 1575 μετρήσεις δίνουν 6 cps.

4) Ἐάν κάνουμε  $10^4$  μετρήσεις στό δείγμα διαρκείας 1 sec, θά ἔχουν γίνει συνολικά 63953 διασπάσεις ἀτόμων  $U^{238}$ . Ὁ ἀριθμός αὐτός συγκρινόμενος μέ τόν  $1,3 \times 10^{18}$  (ἀριθμός ἀτόμων στά 0,1 mg  $U^{238}$ ) εἶναι πάρα πολύ μικρός. Ὁ ἀριθμός λοιπόν τῶν ὑποψηφίων γιά διάσπαση ἀτόμων παραμένει στήν πράξη σταθερός.

Ὅπως εἶπαμε πιά πάνω, ἡ κατανομή Poisson γιά πολύ μεγάλες τιμές τοῦ  $\mu$  γίνεται συμμετρική καί περιγράφεται ἀπό μαθηματική σχέση ἀνάλογη μ' αὐτή, πού ἰσχύει γιά τήν κανονική κατανομή.

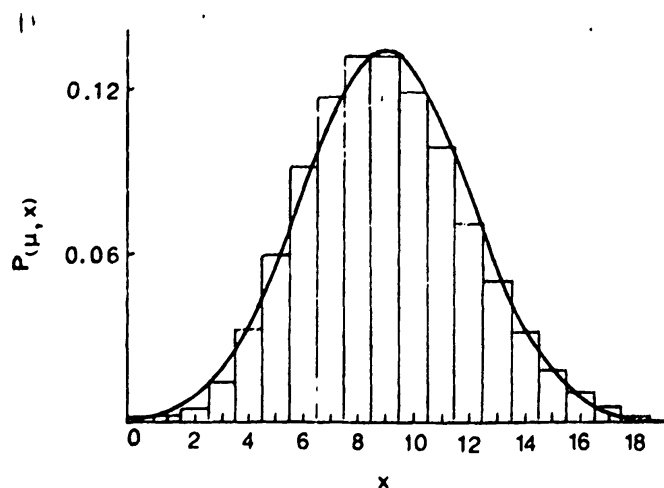
$$dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu}} e^{-(x-\mu)^2/2\mu} \cdot dx \quad (10)$$

Ἡ τυπική ἀπόκλιση στήν περίπτωση αὐτή εἶναι  $\sigma=\sqrt{\mu}$ .

Στήν πράξη ἰσχύει, ὅτι ἡ κατανομή Poisson μπορεῖ νά περιγραφεῖ ἱκανοποιητικά μέ κανονική κατανομή γιά  $\mu \geq 9$ . Στήν περίπτωση αὐτή τά ὅρια τῆς τιμῆς τοῦ μέσου ὁρου ἑνός πειράματος, γιά ἀξιοπιστία 95%, καθορίζονται ἀπό τή σχέση  $\mu \pm 1,96\sqrt{\mu}$ . Τό σχ. 8 δείχνει τήν καμπύλη κατανομῆς τῆς συχνότητας μιᾶς κανονικῆς κατανομῆς γιά  $\mu=9$  καί  $\sigma=3$ . Στό ἴδιο σχῆμα δίνεται καί ἡ κατανομή τῶν τιμῶν τῶν πιθανοτήτων  $P$  ὑπολογισμένη μέ τή σχέση (8) ὑπό μορφή ἱστογράμματος.

Ἐκτός ἀπό τήν ραδιοχημική ἀνάλυση, ὅπου τά ἀποτελέσματα ἐμφανίζονται μέ τιμές μεταβαλλόμενες ἀύξητικά, στή χημική ἀνάλυση ὑπάρχουν καί ἄλλες περιπτώσεις ἐφαρμογῆς τῆς κατανομῆς Poisson, ὅπως π.χ. οἱ μετρήσεις τῆς ἐντασης ἀκτινοβολίας ἀκτίνων  $\gamma$  καί στήν ὀπτική φασματοσκοπία, ὅπου, ὅταν ὑπάρχουν χαμηλά ἐπίπεδα ἐντασης φωτεινῶν ἀκτινοβολιῶν, γίνεται

άπαρρίθμηση κβάντων (Photon counting). Επίσης στην κρυσταλλογραφία ή μελέτη κατανομής διαφόρων δομικών χαρακτηριστικών των κρυστάλλων, δομικά σφάλματα των κρυστάλλων κ.λ.π. αποτελούν φαινόμενα, πού περιγράφονται με κατανομή Poisson. Τα αποτελέσματα μιᾶς ήμিপοσοτικής ανάλυσης εμφανίζουν τιμές κλίμακωτά μεταβαλλόμενες και επεξεργάζονται επίσης με κατανομή Poisson.

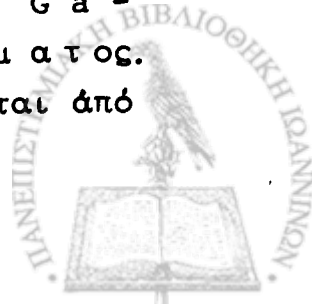


Σχ. 8. Γραφικές παραστάσεις κανονικής κατανομής για  $\mu=9, \sigma=3$  και κατανομής Poisson για  $\mu=9$ .

#### 4. Κανονική Κατανομή ή Κατανομή Gauss

Έχουμε παρατηρήσει μέχρι τώρα, ότι η διασπορά των τιμών μιᾶς σειράς προσδιορισμών στο ίδιο δείγμα, ή οποία παραμένει μετά την απομάκρυνση των συστηματικών σφαλμάτων, οφείλεται σε τυχαία σφάλματα. Επίσης είπαμε, ότι υπάρχει ίση πιθανότητα νά εμφανιστεί θετική ή αρνητική απόκλιση πειραματικής και αληθοῦς τιμής, όταν τά σφάλματα πού συνδέονται με τή μέτρηση είναι τυχαία. Στην παράγραφο αυτή θά ασχοληθούμε με τό πρόβλημα τοῦ μεγέθους αὐτῆς τῆς απόκλισης  $\mu - x_i$  σέ σχέση με τήν πιθανότητα ἐμφάνισής της. Ἡ διασπορά των τιμών  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  γύρω ἀπό τήν ἀληθῆ τιμή ἀκολουθεῖ ὠρισμένο νόμο, πού λέγεται **κ α ν ο ν ι κ ῆ κ α τ α ν ο μ ῆ ἢ σ υ ν ῆ θ ῆ ς κ α τ α ν ο μ ῆ ἢ κ α τ α ν ο μ ῆ G a u s s ἢ κ α ν ο ν ι κ ὸ ς ν ὅ μ ο ς σ φ ᾶ λ μ α τ ο ς**.

Ἡ μαθηματική περιγραφή αὐτῆς τῆς κατανομῆς δίνεται ἀπό



τή σχέση

$$P_{(x|\mu,\sigma)} = \frac{dy}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \quad (11)$$

Όπου:  $P_{(x|\mu,\sigma)}$  είναι η πυκνότητα πιθανότητας (probability density). Αύτη παριστᾷ τὸ κλάσμα τιμῶν πληθυσμοῦ, πού βρίσκονται στό διάστημα  $x$  καί  $x+dx$

$\mu$  = ὁ μέσος ὅρος τῶν τιμῶν ὅλου τοῦ πληθυσμοῦ (ἀληθὴς τιμή).

$\sigma$  = ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση τοῦ πληθυσμοῦ, ἡ ὁποία εἶναι μεγαλύτερη ἀπ'τό μηδέν ( $\sigma > 0$ ).

Τὸ  $x$  μπορεῖ νά πάρει ὁποιαδήποτε τιμὴ μεταξύ  $-\infty$  καί  $+\infty$  ( $-\infty < x < +\infty$ ).

Ἡ κατανομή Gauss ἀποτελεῖ τὸ περισσότερο χρησιμοποιούμενο πρότυπο κατανομῆς, πού ἐφαρμόζεται σέ συνεχεῖς μεταβλητές. Μὲ τὴν κατανομή αὐτὴ περιγράφονται μὲ ἐπιτυχία πολλὰ φαινόμενα τῆς καθημερινῆς ζωῆς, τὰ ὁποῖα ἐξαρτῶνται ἀπὸ τυχαῖες συνεχεῖς μεταβλητές καθὼς καί ἄλλα φαινόμενα θεωρητικοῦ ἐνδιαφέροντος. Γενικώτερα ἡ συνήθης κατανομή ἐφαρμόζεται σέ φαινόμενα μὴ κβαντισμένα δηλ. σέ φυσικά μεγέθη, πού οἱ τιμές τους μεταβάλλονται συνεχῶς καί ὄχι μὲ βαθμίδες. Κατὰ τὴν ἐπανηλειμμένη ζύγιση ἐνὸς δείγματος π.χ. βρίσκονται ἀποτελέσματα, τὰ ὁποῖα, λόγω τῶν τυχαίων σφαλμάτων, μπορεῖ νά πάρουν πολλές τιμές γύρω ἀπὸ τὴν ἀληθὴ τιμὴ  $\mu$  τοῦ δείγματος. Οἱ τιμές αὐτές, ὅταν καθορίζονται μόνο ἀπὸ τυχαῖα σφάλματα, ἀκολουθοῦν κανονικὴ κατανομή.

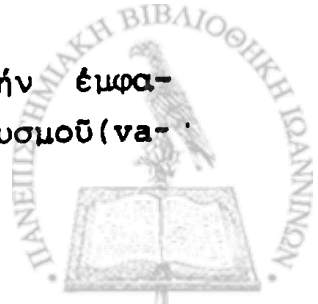
Οἱ προϋποθέσεις γιὰ τὴν ὕπαρξη κανονικῆς κατανομῆς στὶς τιμές σειρᾶς πειραματικῶν δεδομένων εἶναι οἱ ἑξῆς:

1) Ὑπαρξη πολλῶν παραμέτρων ἀπλῶν ἢ συνθέτων, οἱ ὁποῖες ἐπηρεάζουν τὴν μέτρηση.

2) Ἐμφάνιση τῶν πρὸ πάνω παραμέτρων ἀνεξάρτητα τῆς μιᾶς ἀπὸ τὴν ἄλλη.

3) Ἐπίδραση τῶν πρὸ πάνω παραμέτρων ἀνεξάρτητα τῆς μιᾶς ἀπὸ τὴν ἄλλη (δηλ. ἡ ἐπίδραση τῶν παραμέτρων νά εἶναι ἀλγεβρική).

4) Ὑπαρξη ἴσης συνεισφορᾶς τῶν παραμέτρων στὴν ἐμφανιζόμενη διακύμανση τῶν τιμῶν τοῦ πληθυσμοῦ (variance).

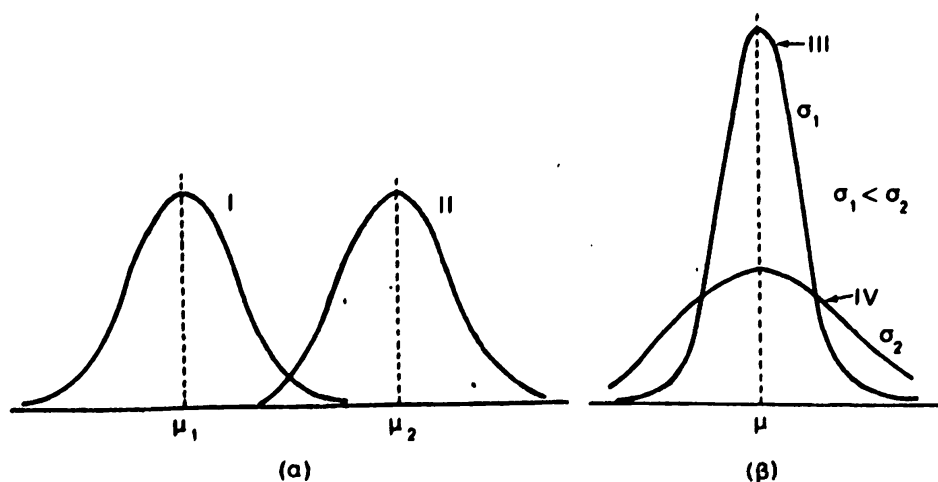


### Ίδιότητες της κανονικής κατανομής

Η μαθηματική σχέση (11), που περιγράφει την κανονική κατανομή, μπορεί να δοθεί και με την μορφή

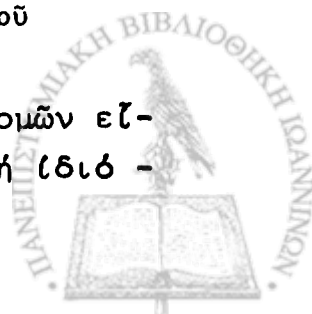
$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \quad (12)$$

Τό μέγεθος  $f(x)$  παριστάνει την σχετική συχνότητα (πυκνότητα), εμφάνισης κάθε τιμής  $x_i$ . Η σχέση (12) περιλαμβάνει δύο σταθερές  $\pi$  και  $e$  και δύο παραμέτρους  $\mu$  και  $\sigma$ . Η σταθερά  $\pi$  αντιπροσωπεύει τον αριθμό 3,14159, ενώ η σταθερά  $e$  τη βάση των νεπερείων λογαρίθμων δηλ. τον αριθμό 2,71828. Από τις δύο παραμέτρους της συνάρτησης  $f(x)$  ή  $\mu$  λέγεται **παραμετρικός μέσος όρος** ή **άληθή τιμή** ή **αναμενόμενη τιμή**, ενώ η  $\sigma$  λέγεται **παραμετρική τυπική απόκλιση** της συνάρτησης  $f(x)$ . Οι παράμετροι  $\mu$  και  $\sigma$  καθορίζουν αντίστοιχα την θέση και τό σχήμα της καμπύλης κατανομής. Αυτό φαίνεται στο σχ. 9. Οι καμπύλες I και II αναφέρονται σε κανονικές κατανομές με την ίδια τυπική απόκλιση  $\sigma$  και διαφορετικό  $\mu$ , ενώ οι καμπύλες III και IV έχουν την ίδια τιμή  $\mu$  και διαφέρουν στις τυπικές αποκλίσεις.



Σχ. 9. Επίδραση των παραμέτρων  $\mu$  και  $\sigma$  πάνω στη θέση και τό σχήμα της κανονικής κατανομής. (α) Ίσες τυπικές αποκλίσεις  $\sigma$ , διαφορετικές τιμές του  $\mu$ , (β) Ίσες τιμές του  $\mu$ , διαφορετικές τιμές του  $\sigma$ .

Όπως παρατηρούμε στο σχ. 9, όλες οι καμπύλες κατανομών είναι συμμετρικές, γεγονός που αποτελεί χαρακτηριστική ιδιό-



τητα της κατανομής Gauss. Συνέπεια της συμμετρίας αυτής είναι η σύμπτωση της μέσης τιμής (mean value), της διαμέσου τιμής (median) και της έπικρατέστερης τιμής (mode) της κατανομής.

Τά σύμβολα  $\mu$  και  $\sigma$  χρησιμοποιούνται για τις παραμέτρους μιās κατανομής πληθυσμού άπειρων τιμών  $x_i$ . Όταν η κατανομή αναφέρεται σε πεπερασμένο μικρό άριθμό τιμών, χρησιμοποιούνται τά σύμβολα  $\bar{x}$  και  $s$  αντί τών συμβόλων  $\mu$  και  $\sigma$ .

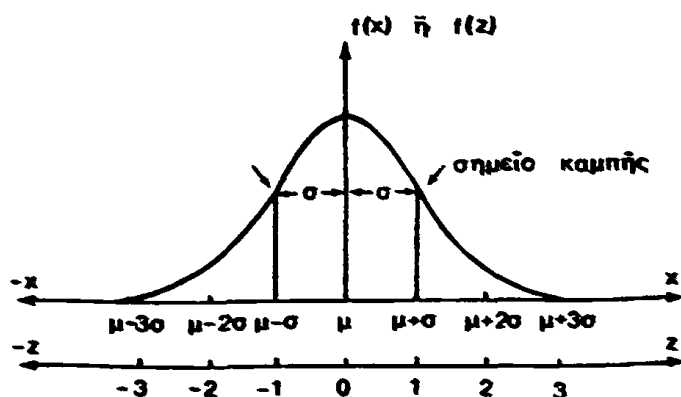
**Κανονικοποιημένη κατανομή Gauss (Normalized Gauss distribution).**

Αν στην εξίσωση (12) αντικαταστήσουμε τόν όρο  $(x-\mu)/\sigma$  με μία νέα μεταβλητή  $z$ , παίρνουμε

$$f(z_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z_i^2/2} \approx 0,4 e^{-z_i^2/2} \quad (13)$$

Η αντικατάσταση αυτή μάς επιτρέπει τήν κανονικοποίηση της κατανομής Gauss, όποτε παίρνουμε μία νέα κατανομή με μέση τιμή μηδέν και τυπική απόκλιση ίση με τή μονάδα. Είναι η κατανομή τών αποκλίσεων  $(x_i - \mu)$ , όταν αυτές έκφραστούν σάν κλάσματα του  $\sigma$  και όχι πιά η κατανομή τών τιμών  $x_i$ .

Τό σχ. 10 δείχνει τήν αλλαγή στην κλίμακα του άξονα  $x$ , όταν πάμε από τήν κατανομή Gauss στην κανονικοποιημένη κατανομή Gauss. Στήν πραγματικότητα η αλλαγή παραμέτρων στην κανονικοποιημένη μορφή έχει σάν αποτέλεσμα τήν μετατόπιση της άρχης τών συντεταγμένων στο κέντρο της κατανομής.



Σχ. 10. Κανονική κατανομή. Δείχνονται η τυπική απόκλιση και τά σημεία καμπής. Η αλλαγή της μεταβλητής από  $x$  σε  $z$  γίνεται με τή σχέση  $z = (x - \mu) / \sigma$



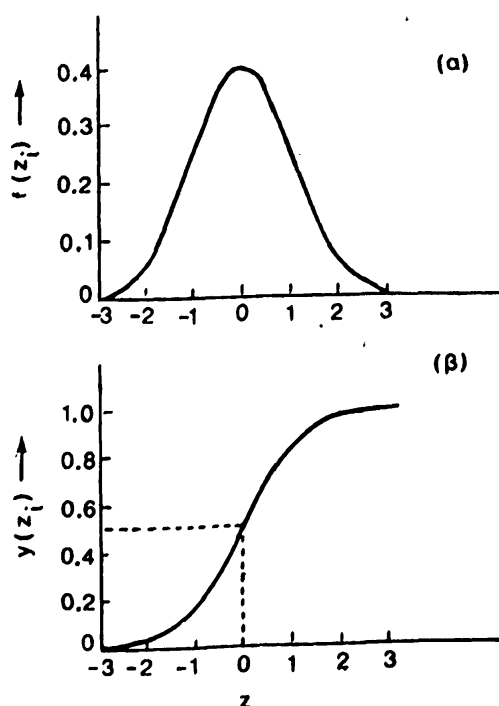
Ἡ συνάρτηση (13) εἶναι πολύ χρήσιμη γιὰ πρακτικές ἐφαρμογές, γιατί εἶναι γενική. Οἱ παραμετρικοί ὅροι  $\mu$  καὶ  $\sigma$ , πού ἀλλάζουν ἀπὸ πληθυσμὸ σέ πληθυσμὸ, δέν ὑπάρχουν στὴ σχέση (13). Ἀντὶ γι' αὐτοὺς ὑπάρχει μόνο ἡ μεταβλητὴ  $z$ . Τὸ μέγιστο τῆς κανονικοποιημένης κατανομῆς Gauss, εἶναι πάντα 0,3989 (περίπου 0,4) καὶ βρίσκεται στὴ θέση  $z=0$ .

Ἡ ὁλοκληρωμένη μορφή τῆς σχέσης (13) εἶναι

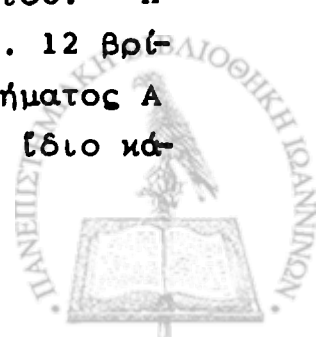
$$Y(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-1/2 z^2} dz \quad (14)$$

Τὸ σχ. 11 δίνει τὴ γραφικὴ παράσταση τῆς διαφορικῆς καὶ τῆς ὁλοκληρωμένης κατανομῆς Gauss. Ὅπως φαίνεται στὸ σχῆμα 11, ἡ ὁλοκληρωμένη καμπύλη αὐξάνει μονότονα ἀπὸ τὸ 0 μέχρι τὸ 1 καὶ ἔχει ἓνα σημεῖο καμπῆς, πού ἀντιστοιχεῖ στὴν τομὴ  $z=0$  δηλ. στὸ μέγιστο τῆς διαφορικῆς καμπύλης. Ἡ τιμὴ τοῦ  $Y(z)$  στὸ σημεῖο αὐτὸ εἶναι 0,5.

Ἡ φυσικὴ σημασία τῆς σχέσης (14) εἶναι, ὅτι μᾶς δίνει τὴν πιθανότητα νὰ ἐμφανιστεῖ ἓνα σφάλμα, πού ἀντιστοιχεῖ σέ τιμὴ  $z$  πού βρίσκεται στὸ διάστημα  $z_1$  καὶ  $z_2$ . Ἡ πιθανότητα αὐτὴ δίνεται σάν μέρος τῆς μονάδας, ἀφοῦ ἡ πιθανότητα νὰ βρεθεῖ τὸ σφάλμα στὸ διάστημα  $-\infty$  καὶ  $+\infty$  εἶναι 1 (δηλ. βεβαιότητα). Γιὰ νὰ ὑπολογίσουμε τὴν ἐπιφάνεια αὐτὴ χρησιμοποιοῦμε πίνακες, πού δίνουν τὴν τιμὴ  $Y(z)$  τῆς σχέσης (14) γιὰ διάφορες τιμές τῆς μεταβλητῆς ἀπὸ  $-\infty$  μέχρι  $z$ . Ἕνας τέτοιος πίνακας βρίσκεται στὸ παράρτημα Α στὸ τέλος τοῦ βιβλίου. Ἡ ἐπιφάνεια π.χ. τοῦ γραμμοσκιασμένου τμήματος τοῦ σχ. 12 βρίσκεται ὡς ἑξῆς: Βρίσκουμε ἀπὸ τὸν πίνακα τοῦ παραρτήματος Α τὴν τιμὴ τοῦ  $Y(z)$  γιὰ  $z=1,5$  δηλ.  $Y(1,5)=0,93319$ . Τὸ ἴδιο κα-

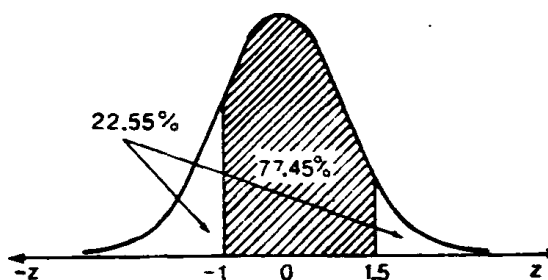


Σχ. 11. Διαφορικὴ (α) καὶ ὁλοκληρωμένη (β) μορφή τῆς κανονικοποιημένης κατανομῆς Gauss.



νουμε καί για τήν τιμή τοῦ  $z=-1$  δηλ.  $Y_{(-1)} = 0,1587$ . Ὅπως φαίνεται ἀπό τό σχῆμα, ἡ τιμή τῆς ζητούμενης ἐπιφάνειας εἶναι ἡ διαφορά τῶν δύο τιμῶν  $Y_{(z_1, z_2)} = Y_{(1,5)} - Y_{(-1)} = 0,7745$ . Βρέθηκε λοιπόν, ὅτι σ' ἓνα πληθυσμό τιμῶν, πού ἀκολουθεῖ κανονική κατανομή, ἡ πιθανότητα νά συναντήσουμε ἓνα σφάλμα  $\mu - \kappa_i$ , πού βρίσκεται μεταξύ τῶν ὁρίων  $-1 \cdot \sigma$  καί  $1,5 \cdot \sigma$ , εἶναι 0,7745 ἢ 77,45%. Ἐξω ἀπό τήν περιοχή αὐτή βρίσκεται τό ὑπόλοιπο 22,55% τῶν τιμῶν τοῦ πληθυσμοῦ.

Τό ἴδιο πρόβλημα μπορεῖ νά λυθεῖ μέ πίνακες, πού δίνουν τίς τιμές τοῦ ὁλοκληρώματος για τά ὅρια ἀπό 0 μέχρι  $z$ . Σ' αὐτή τήν περίπτωση για τή λύση τοῦ ἴδιου προβλήματος πρέπει νά ὑπολογιστοῦν οἱ τιμές  $Y_{(z_1)}$  καί  $Y_{(z_2)}$  καί νά προστεθοῦν (ἂν βρίσκονται σέ διαφορετικές μεριές ὡς πρός τό μέγιστο) ἢ νά ἀφαιρεθοῦν (ὅταν βρίσκονται πρός τό ἴδιο μέρος ὡς πρός τό μέγιστο), ὁπότε παίρνουμε τό ἴδιο ἀποτέλεσμα. Τό πρόσημο τοῦ  $z$  στήν τελευταία περίπτωση δέν λαμβάνεται ὑπ' ὄψη.



Σχ. 12. Ὁλοκλήρωση μεταξύ δύο σημείων  $z_1$  καί  $z_2$ .

Στήν πράξη στή συμμετρική κατανομή μᾶς ἐνδιαφέρει νά βροῦμε τήν πιθανότητα νά συναντήσουμε σέ μιᾷ μέτρηση μιᾷ ἀπόκλιση ἀπό τήν ἀληθῆ τιμή, πού βρίσκεται στά ὅρια  $\pm z \sigma$ . Ἡ πιθανότητα αὐτή βρίσκεται, ἂν ὁλοκληρώσουμε μεταξύ τῶν ὁρίων  $+z$  καί  $-z$ . Οἱ τιμές γι' αὐτό τό ὠρισμένο ὁλοκλήρωμα καί για διάφορες τιμές τοῦ  $z$  δίνονται στόν πίνακα III.

Ὁ πίνακας IV δίνει μερικές τιμές τοῦ ὠρισμένου ὁλοκληρώματος για τιμές τοῦ  $z$ , πού χρησιμοποιοῦνται συχνά για διάφορες ἐφαρμογές, ὅταν κάνουμε στατιστική ἐπεξεργασία πειραματικῶν δεδομένων.

Ἐπίσης μέ βάση τόν πίνακα III ὑπολογίζονται καί τά πιά κάτω δεδομένα.

50% τῶν τιμῶν τοῦ πληθυσμοῦ βρίσκονται στήν περιοχή  $\mu \pm 0,68 \cdot \sigma$   
 95% τῶν τιμῶν τοῦ πληθυσμοῦ βρίσκονται στήν περιοχή  $\mu \pm 1,96 \cdot \sigma$   
 99% τῶν τιμῶν τοῦ πληθυσμοῦ βρίσκονται στήν περιοχή  $\mu \pm 2,58 \cdot \sigma$

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ

Τιμές του ολοκληρώματος  $Y_{(z)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-z}^{+z} e^{-1/2 z^2} dz$  της κατανομής Gauss.

| z   | 0      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0.0 | 0.0000 | 0.0080 | 0.0160 | 0.0239 | 0.0319 | 0.0399 | 0.0478 | 0.0558 | 0.0638 | 0.0717 |
| 0.1 | 0.0797 | 0.0876 | 0.0955 | 0.1034 | 0.1113 | 0.1192 | 0.1271 | 0.1350 | 0.1428 | 0.1507 |
| 0.2 | 0.1585 | 0.1663 | 0.1753 | 0.1819 | 0.1897 | 0.1974 | 0.2051 | 0.2127 | 0.2205 | 0.2282 |
| 0.3 | 0.2358 | 0.2434 | 0.2510 | 0.2586 | 0.2661 | 0.2737 | 0.2812 | 0.2886 | 0.2961 | 0.3035 |
| 0.4 | 0.3108 | 0.3182 | 0.3255 | 0.3328 | 0.3401 | 0.3473 | 0.3545 | 0.3616 | 0.3688 | 0.3759 |
| 0.5 | 0.3829 | 0.3899 | 0.3969 | 0.4039 | 0.4177 | 0.4108 | 0.4245 | 0.4313 | 0.4381 | 0.4448 |
| 0.6 | 0.4515 | 0.4581 | 0.4647 | 0.4713 | 0.4778 | 0.4843 | 0.4907 | 0.4971 | 0.5035 | 0.5098 |
| 0.7 | 0.5161 | 0.5223 | 0.5285 | 0.5346 | 0.5407 | 0.5467 | 0.5527 | 0.5587 | 0.5646 | 0.5705 |
| 0.8 | 0.5763 | 0.5821 | 0.5878 | 0.5935 | 0.5991 | 0.6047 | 0.6102 | 0.6157 | 0.6211 | 0.6265 |
| 0.9 | 0.6319 | 0.6372 | 0.6424 | 0.6476 | 0.6528 | 0.6579 | 0.6629 | 0.6680 | 0.6729 | 0.6779 |
| 1.0 | 0.6827 | 0.6875 | 0.6923 | 0.6970 | 0.7017 | 0.7063 | 0.7109 | 0.7154 | 0.7199 | 0.7243 |
| 1.1 | 0.7287 | 0.7330 | 0.7373 | 0.7415 | 0.7457 | 0.7499 | 0.7540 | 0.7580 | 0.7620 | 0.7660 |
| 1.2 | 0.7699 | 0.7737 | 0.7775 | 0.7813 | 0.7850 | 0.7887 | 0.7923 | 0.7959 | 0.7995 | 0.8029 |
| 1.3 | 0.8064 | 0.8098 | 0.8132 | 0.8165 | 0.8198 | 0.8230 | 0.8262 | 0.8293 | 0.8324 | 0.8355 |
| 1.4 | 0.8385 | 0.8415 | 0.8444 | 0.8473 | 0.8501 | 0.8529 | 0.8557 | 0.8584 | 0.8611 | 0.8638 |
| 1.5 | 0.8664 | 0.8690 | 0.8715 | 0.8740 | 0.8764 | 0.8789 | 0.8812 | 0.8836 | 0.8859 | 0.8882 |
| 1.6 | 0.8904 | 0.8926 | 0.8948 | 0.8969 | 0.8990 | 0.9011 | 0.9031 | 0.9051 | 0.9070 | 0.9090 |
| 1.7 | 0.9109 | 0.9127 | 0.9146 | 0.9164 | 0.9181 | 0.9199 | 0.9216 | 0.9233 | 0.9249 | 0.9265 |
| 1.8 | 0.9281 | 0.9297 | 0.9312 | 0.9327 | 0.9342 | 0.9357 | 0.9371 | 0.9385 | 0.9399 | 0.9412 |
| 1.9 | 0.9426 | 0.9439 | 0.9451 | 0.9464 | 0.9476 | 0.9488 | 0.9500 | 0.9512 | 0.9523 | 0.9534 |
| 2.0 | 0.9545 | 0.9556 | 0.9566 | 0.9576 | 0.9586 | 0.9596 | 0.9606 | 0.9615 | 0.9625 | 0.9633 |
| 2.1 | 0.9643 | 0.9651 | 0.9660 | 0.9668 | 0.9676 | 0.9684 | 0.9692 | 0.9700 | 0.9707 | 0.9715 |
| 2.2 | 0.9722 | 0.9729 | 0.9736 | 0.9743 | 0.9749 | 0.9756 | 0.9762 | 0.9768 | 0.9774 | 0.9780 |
| 2.3 | 0.9786 | 0.9791 | 0.9797 | 0.9802 | 0.9807 | 0.9812 | 0.9817 | 0.9822 | 0.9827 | 0.9832 |
| 2.4 | 0.9836 | 0.9840 | 0.9845 | 0.9849 | 0.9853 | 0.9857 | 0.9861 | 0.9865 | 0.9869 | 0.9872 |
| 2.5 | 0.9876 | 0.9879 | 0.9883 | 0.9886 | 0.9889 | 0.9892 | 0.9895 | 0.9898 | 0.9901 | 0.9904 |
| 2.6 | 0.9907 | 0.9909 | 0.9912 | 0.9915 | 0.9917 | 0.9920 | 0.9922 | 0.9924 | 0.9926 | 0.9929 |
| 2.7 | 0.9931 | 0.9933 | 0.9935 | 0.9937 | 0.9939 | 0.9940 | 0.9942 | 0.9944 | 0.9946 | 0.9947 |
| 2.8 | 0.9949 | 0.9950 | 0.9952 | 0.9953 | 0.9955 | 0.9956 | 0.9958 | 0.9959 | 0.9960 | 0.9961 |
| 2.9 | 0.9963 | 0.9964 | 0.9965 | 0.9966 | 0.9967 | 0.9968 | 0.9969 | 0.9970 | 0.9971 | 0.9972 |
| 3.0 | 0.9973 | 0.9974 | 0.9975 | 0.9976 | 0.9976 | 0.9977 | 0.9978 | 0.9979 | 0.9979 | 0.9980 |

## ΠΙΝΑΚΑΣ IV

| z | $Y_{(z)}$ | ποσοστό τιμών % | όρια γύρω από το $\mu$ |
|---|-----------|-----------------|------------------------|
| 1 | 0,6827    | 68,27           | $\mu \pm \sigma$       |
| 2 | 0.9545    | 95,45           | $\mu \pm 2\sigma$      |
| 3 | 0,9973    | 99,73           | $\mu \pm 3\sigma$      |



Πρέπει νά σημειωθεί, ότι κάθε τιμή του πίνακα III είναι ακριβώς διπλάσια από τήν τιμή των πινάκων, πού δίνουν τό ολοκλήρωμα για τά όρια 0 μέχρι  $z$ . Αυτό προκύπτει καί από τό γεγονός, ότι λόγω τής συμμετρίας ισχύει ή σχέση

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-z}^{+z} e^{-1/2 z^2} dz = 2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z e^{-1/2 z^2} dz \quad (15)$$

Γιά  $z=\pm 1$  δηλ.  $|x-\mu|=\sigma$  υπολογίζεται, ότι τό  $Y_{(z)}$  παίρνει τήν τιμή 0,6826. Αυτό σημαίνει, ότι τό ποσοστό των τιμών, πού έχουν θετική ή αρνητική απόκλιση από τήν αληθή τιμή  $\mu$  ίση μέ  $\sigma$ , είναι 68,26%. Αν δηλ. πάρουμε τυχαία 10000 τιμές  $x_i$  του πληθυσμού, οι 6826 θά βρίσκονται μέσα στό διάστημα  $\mu-\sigma$  καί  $\mu+\sigma$ . Μπορούμε λοιπόν νά όρίσοιμε τήν τυπική απόκλιση  $\sigma$  μιᾶς κανονικῆς κατανομῆς σάν τήν απόκλιση από τήν αληθή τιμή (θετική ή αρνητική), μέσα στην οποία βρίσκονται 68,26% των τιμών του πληθυσμοῦ. Σέ μιᾶ κανονική κατανομή οι κάθετες, πού φέρνουμε από τά σημεία καμπῆς δεξιά καί άριστερά του μεγίστου τής κατανομῆς, συναντοῦν τόν άξονα των τετμημένων σέ απόσταση  $\sigma$  από τήν αληθή τιμή. Αυτό φαίνεται στό σχ. 10. Ἡ τυπική απόκλιση, σύμφωνα μέ τόν όρισμό πού δόθηκε πιο πάνω, αποτελεί μέτρο του βαθμοῦ συγκέντρωσης των τυχαίων τιμών τής μεταβλητῆς  $x$  γύρω από τήν μέση τιμή  $\mu$ .

Από πρακτική άποψη οι τιμές πού δίνονται στόν πίνακα III σημαίνουν τό εξής: Ἄν σέ μιᾶ φασματοφωτομετρική μέθοδο ἀνάλυσης μέ τυπική απόκλιση  $\sigma = 0,005$  μετρηθεῖ δείγμα ἀπορρόφησης  $A = 0,675$ , τότε ἀναγνώσεις έξω από τήν περιοχή  $(0,675 - 1,96 \times 0,005) - (0,675 + 1,96 \times 0,005)$  θά συμβαίνουν μέ συχνότητα 5%. Ἐπίσης τιμές ἀπορρόφησης έξω από τήν περιοχή  $(0,675 - 2,58 \times 0,005) - (0,675 + 2,58 \times 0,005)$  θά ἐμφανίζονται μέ τήν μικρή συχνότητα του 1%.

Προσεκτική μελέτη τής συνήθους κατανομῆς σφάλματος σειρᾶς ἀναλυτικῶν δεδομένων δίνει τά ακόλουθα συμπεράσματα:



1) Ἡ κανονική κατανομή περιγράφεται πλήρως, όταν είναι γνωστές οἱ παράμετροι  $\mu$  καὶ  $\sigma$ . Ὁ παραμετρικός μέσος ὁρος  $\mu$  καθορίζει τὴ θέση τῆς κατανομῆς πάνω στὸν ἄξονα  $x$ , ἐνῶ ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση  $\sigma$  τὸ σχῆμα τῆς καμπύλης τῆς κατανομῆς. Ὅσο μεγαλύτερο τὸ  $\sigma$ , τόσο πιο πλατιά εἶναι ἡ καμπύλη, δηλ. τόσο χαμηλότερα βρίσκεται τὸ μέγιστο.

2) Ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση ὁρίζεται ἀπὸ τὰ σημεῖα καμπῆς. Περίπου  $2/3$  ὅλων τῶν παρατηρήσεων βρίσκονται στὸ διάστημα τῶν τετμημένων τῶν σημείων καμπῆς.

3) Ἡ καμπύλη εἶναι συμμετρικὴ ὡς πρὸς τὸν ἄξονα  $x=\mu$ . Θετικές καὶ ἀρνητικές ἀποκλίσεις εἶναι τὸ ἴδιο πιθανές.

4) Μικρὲς ἀποκλίσεις παρατηροῦνται μὲ μεγαλύτερη συχνότητα ἀπ' ὅτι μεγάλες. Πολύ μεγάλες ἀποκλίσεις παρατηροῦνται πολύ σπάνια.

5) Ὅσο μεγαλύτερο εἶναι τὸ ὕψος τῆς κορυφῆς τῆς κατανομῆς, τόσο καλύτερη εἶναι ἡ ἐπαναληπτικότητα τῆς μεθόδου. Τὸ ἀντικειμενικὸ κριτήριό τῆς ἐπαναληπτικότητας εἶναι ἡ τιμὴ τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης  $\sigma$ .

6) Ὅταν ἐκθέτουμε ἀναλυτικὰ δεδομένα, πρέπει νὰ δίνουμε τὴν κεντρικὴ τιμὴ τοῦ αποτελέσματος καὶ τὸ βαθμὸ πιστότητάς του, πού ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰ ὅρια  $\mu \pm z \cdot \sigma$  δηλ. ἀπὸ τὴν τιμὴ τοῦ  $z$ .

Πρέπει καὶ στὸ σημεῖο αὐτὸ νὰ σημειωθεῖ, ὅτι ἡ κατανομή Gauss εἶναι ὀριακὴ περίπτωση τῆς διωνυμικῆς κατανομῆς γιὰ  $n \rightarrow \infty$ . Ἐπίσης ἂν ἓνας πληθυσμὸς πειραματικῶν δεδομένων δέν ἀκολουθεῖ κατανομή Gauss, αὐτὸ σημαίνει, ὅτι ἡ ὑπαρξὴ τῆς κατανομῆς τῶν τιμῶν γύρω ἀπὸ μιά κεντρικὴ τιμὴ δέν ὀφείλεται μόνο σὲ τυχαῖα σφάλματα ἀλλὰ καὶ σὲ σφάλματα ἄλλων τύπων.



## Κεφάλαιο III

# Τρόποι έκφρασης κεντρικής τιμής σειράς αποτελεσμάτων

Γενικά. Μία από τις παραμέτρους, πού χαρακτηρίζουν την θέση μιᾶς κατανομῆς συχνότητας, εἶναι ὁ παραμετρικὸς μέσος ὅρος ἢ ἡ ἀληθὴς τιμὴ  $\mu$ . Κατὰ τὴν ἐπεξεργασία πειραματικῶν δεδομένων μικροῦ δείγματος ἑνὸς ἀγνώστου πληθυσμοῦ δέν εἶναι γνωστὴ ἡ ἀληθὴς τιμὴ καὶ ἕνας ἀπὸ τοὺς σκοποὺς αὐτῆς τῆς ἐπεξεργασίας εἶναι νὰ δοθεῖ μιὰ ἐκτίμηση (estimate) γιὰ τὸν παραμετρικὸ μέσο ὅρο τῆς κατανομῆς. Ἀνάλογα μὲ τὸ εἶδος τῆς κατανομῆς ἢ κεντρικὴ τιμὴ, πού εἶναι ἐκτίμηση τῆς ἀληθοῦς τιμῆς, μπορεῖ νὰ δοθεῖ μὲ τοὺς πῶς κάτω τρόπους:

### 1. Μέσος ὅρος ἢ μέση τιμὴ (Average ἢ mean value)

Ὁ ἀριθμητικὸς μέσος ὅρος (arithmetic mean) εἶναι τὸ ἄθροισμα ὅλων τῶν τιμῶν τοῦ δείγματος διηρημένο μὲ τὸν ἀριθμὸ τῶν τιμῶν. Συμβολίζεται μὲ τὸ σύμβολο  $\bar{x}$  καὶ ὑπολογίζεται ἀπὸ τὴ σχέση

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (16)$$

Τὸ  $i$  παίρνει τιμὲς ἀπὸ 1 μέχρι  $n$ . Εἶναι φανερό, ὅτι, ὅταν  $n \rightarrow \infty$ , τότε ὁ μέσος ὅρος, πού ὑπολογίζεται ἀπὸ τὴ σχέση (16), εἶναι ὁ παραμετρικὸς μέσος ὅρος.

(Παράδειγμα: Ὁ μέσος ὅρος τῶν τιμῶν 8, 7, 5, 12, 10 εἶναι



$$\bar{x} = \frac{8+7+5+12+10}{5} = \frac{42}{5} = 8,4$$

Πολλές φορές διάφορες τιμές μιᾶς σειρᾶς μετρήσεων αξιολογούνται κατά διαφορετικό τρόπο ή, όπως λέμε, συνεισφέρουν στην κεντρική τιμή με διαφορετικό στατιστικό βάρος  $w$ . Στις περιπτώσεις αυτές για τόν ὑπολογισμό τοῦ μέσου ὁρου χρησιμοποιεῖται ἡ σχέση

$$\bar{x}_w = \frac{w_1 x_1 + w_2 x_2 + \dots + w_n x_n}{w_1 + w_2 + \dots + w_n}$$

$$\bar{x}_w = \frac{\sum w_i x_i}{\sum w_i} \quad (17)$$

Ἡ χρήση τοῦ μέσου ὁρου με στατιστικό βάρος (weighted mean) γίνεται, όταν θέλουμε νά ὑπολογίσουμε τήν κεντρική τιμή μιᾶς σειρᾶς μετρήσεων, πού εἰναι με διαφορετική ἀξιόπιστία. Κατά τήν μέτρηση π.χ. φυσικῶν σταθερῶν με περισσότερες τῆς μιᾶς μεθόδους, πού διαφέρουν στήν ἀκρίβεια, ὁ ὑπολογισμός τοῦ μέσου ὁρου με στατιστικό βάρος εἶναι περισσότερο ἀξιόπιστος παρά κάθε τιμή χωριστά ή ὁ ἀριθμητικός μέσος ὁρος. Στήν περίπτωση αὐτή ὁ στατιστικός παράγων  $w$  μπορεῖ νά εἶναι ἡ τυπική ἀπόκλιση ή ἕνα ἄλλο μέτρο ἐπαναληπτικότητας ή ποιότητας τῆς μεθόδου.

**Παράδειγμα:** Σέ μιᾶ ἀνάλυση κράματος Νικελίου ἀπό τρεῖς φοιτητές προέκυψαν τά παρακάτω ἀποτελέσματα συγκέντρωσης Νί %.

$$x_1 = 3,20 \pm 0,06 \quad x_2 = 3,70 \pm 0,12 \quad \text{καί} \quad x_3 = 2,6 \pm 0,10$$

Ποιά τιμή πρέπει νά δοθεῖ σάν περιεκτικότητα Νί γιά τό κράμα; Ὅπως φαίνεται, πρόκειται γιά τρεῖς φοιτητές, πού ἔχουν διαφορετική ικανότητα σάν ἀναλυτές. Αὐτό δείχνουν καί τά διαφορετικά σφάλματα τοῦ καθένα. Κάθε ἀποτέλεσμα πρέπει νά μπεῖ στό τελικό μέσο ὁρο με διαφορετικό στατιστικό βάρος. Στήν περίπτωση αὐτή οἱ παράγοντες  $w_1, w_2$  καί  $w_3$  γιά τούς τρεῖς φοιτητές μπορεῖ νά εἶναι οἱ ἀντίστροφοι τῶν τυπικῶν ἀποκλίσεων σ. Θά ἔχουμε λοιπόν



$$\bar{x}_w = \frac{3,20 \frac{1}{0,06} + 3,70 \frac{1}{0,12} + 2,6 \frac{1}{0,10}}{\frac{1}{0,06} + \frac{1}{0,12} + \frac{1}{0,10}}$$

$$= \frac{53,3 + 30,8 + 26,0}{16,6 + 8,3 + 10} = \frac{110,1}{34,9} = 3,15$$

Επίσης μπορεί να δειχτεί, ότι το σφάλμα για τον υπολογισθέντα μέσο όρο υπολογίζεται από τη σχέση

$$\frac{1}{\sigma_{\bar{x}_w}^2} = \frac{1}{\sigma_1^2} + \frac{1}{\sigma_2^2} + \frac{1}{\sigma_3^2} \quad (18)$$

Με τη σχέση (18) βρίσκουμε  $\sigma_{\bar{x}_w} = 0,05$ . Το αποτέλεσμα της δουλειάς των τριών φοιτητών μπορεί να δοθεί ως  $\bar{x}_w = (3,15 \pm 0,05)$

## 2. Διάμεση τιμή (Median)

Όταν ο αριθμός των μετρήσεων είναι πολύ μικρός, τότε ο αριθμητικός μέσος όρος επηρεάζεται από τη συμμετρία της κατανομής Gauss. Οι άκρατες τιμές δηλ. συνεισφέρουν μεγαλύτερο σφάλμα (σύγκρινε καί κατανομή  $t$  σελ 46). Επίσης, ενώ οι άκρατες τιμές στην κατανομή Gauss εμφανίζονται με μικρότερη συχνότητα, όταν οι τιμές του δείγματος είναι λίγες, αυτό δεν το λαμβάνουμε υπ'όψη. Για να απαλλαγούμε από τα σφάλματα των ακραίων τιμών, χρησιμοποιούμε τη Διάμεση τιμή προκειμένου να εκφράσουμε την κεντρική τιμή του πληθυσμού. Διάμεση τιμή είναι εκείνη ή τιμή, πού διαιρεί όλες τις τιμές σε δύο ίσες ομάδες, όταν αυτές τοποθετηθούν σε σειρά αύξανόμενου ή ελαττουμένου μεγέθους. Όταν ο αριθμός των τιμών του δείγματος είναι άρτιος, τότε σαν διάμεση τιμή παίρνουμε το ημιάθροισμα των δύο τιμών, πού βρίσκονται στο κέντρο.

**Παράδειγμα:** Οι διάμεσες τιμές των δύο σειρών πειραματικών δεδομένων Α καί Β είναι  $m_A = 6$  καί  $m_B = \frac{9+11}{2} = 10$  αντίστοιχα.

Σειρά Α: 3, 4, 4, 5, 6, 8, 8, 8, 10

Σειρά Β: 5, 5, 7, 9, 11, 12, 15, 18

Η διάμεση τιμή, για αριθμό τιμών δείγματος  $n \geq 3$ , είναι



ανεξάρτητη των ακραίων τιμών, αφού αυτές δεν εισέρχονται στον προσδιορισμό της. Η έκφραση της κεντρικής τιμής με τη διάμεση τιμή είναι περισσότερο αποδοτική στις περιπτώσεις ασυμμέτρων κατανομών με μετατόπιση προς μεγαλύτερες ή μικρότερες τιμές. Για συμμετρικές κατανομές η μέση τιμή και η διάμεση τιμή συμπίπτουν ( $m=\bar{x}$ ). Η προτίμηση της διαμέσου τιμής αντί της μέσης μόνο σε περίπτωση μικρού δείγματος δικαιολογείται ως εξής: Σε σειρά τριών μετρήσεων για τον υπολογισμό της μέσης τιμής λαβαίνονται όλες υπόψη, ενώ για τον υπολογισμό της διαμέσου τιμής μόνο η  $x_2$ . Η πληροφορία, που περιέχουν οι άλλες δύο τιμές  $x_1$  και  $x_3$ , λαβαίνεται υπόψη μόνο για την κατάταξη των τιμών ( $x_1 < x_2 < x_3$ ). Όταν ο αριθμός των μετρήσεων γίνει επτά, δηλ.  $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7$ , τότε, ενώ για τον υπολογισμό της μέσης τιμής συμμετέχουν και οι επτά, για τον υπολογισμό της διαμέσου τιμής οι έξη δεν λαβαίνονται υπόψη. Δηλαδή οι πληροφορίες, που περιέχονται σε έξη μετρήσεις, δεν αξιοποιούνται. Τό μόνο που λαβαίνουμε υπόψη είναι, ότι η σειρά κατάταξής τους είναι  $x_1, x_2, x_3 < x_4 < x_5, x_6, x_7$ . Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των μετρήσεων  $n$ , τόσο μεγαλύτερη είναι η απώλεια των πληροφοριών κατά τον υπολογισμό της διαμέσου τιμής.

Ο πίνακας V δείχνει την σχετική απόδοση της διαμέσου τιμής σε σχέση με την μέση τιμή για δείγματα διαφόρου μεγέθους.

Ο πίνακας V δείχνει π.χ., ότι για αριθμό μετρήσεων  $n=2$  ή χρήση της διάμεσης ( $m=\frac{x_1+x_2}{2}$ ) ή της μέσης τιμής ( $\bar{x}=\frac{x_1+x_2}{2}$ ) είναι τό ίδιο αξιόπιστη. Όταν έχουμε  $n=5$ , ή χρήση της διάμεσης αντί της μέσης τιμής γίνεται με απόδοση 70% δηλ. χάνεται ίσως τό 30% των πληροφοριών. Όπως φαίνεται ακόμα στον πίνακα V, για  $n$  άρτιο έχουμε απόδοση μεγαλύτερη απ' αυτή, που αντιστοιχεί στην άμεσως μικρότερη τιμή του  $n$ .



## ΠΙΝΑΚΑΣ V

Σχετική απόδοση της διαμέσου τιμής σε σχέση με τη μέση τιμή.

| $n$      | Απόδοση |
|----------|---------|
| 2        | 1,00    |
| 3        | 0,74    |
| 4        | 0,84    |
| 5        | 0,70    |
| 6        | 0,78    |
| 7        | 0,68    |
| 8        | 0,74    |
| 9        | 0,67    |
| 10       | 0,72    |
| $\infty$ | 0,64    |

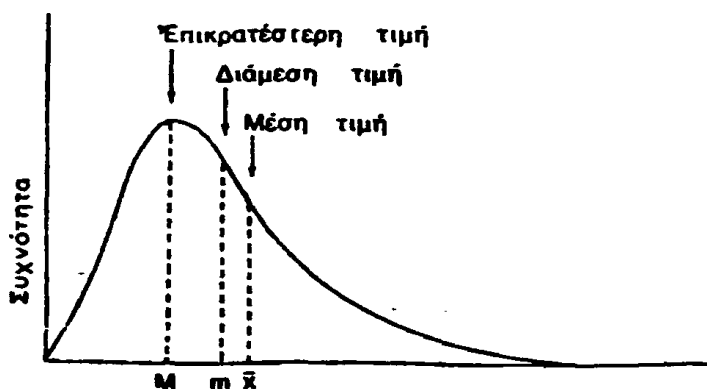
### 3. Έπικρατέστερη τιμή ή τιμή της πιο μεγάλης συχνότητας (Mode)

Είναι η τιμή, πού εμφανίζεται με τη μεγαλύτερη συχνότητα σε μία σειρά πειραματικών δεδομένων.

Στή σειρά των τιμών 2,2,5,7,8,8,8,9,10,10,11,12,18 η έπικρατέστερη τιμή είναι τό 8.

Η έπικρατέστερη τιμή συμβολίζεται με τό γράμμα M.

Στή συμμετρική κατανομή (συνήθη) οί τρείς κεντρικές τιμές, μέση, διάμεση καί έπικρατέστερη συμπίπτουν. Στήν περίπτωση ασύμμετρης κατανομής ή σχετική θέση των τριών κεντρικών τιμών δείχνεται στό σχήμα 13.



Σχ. 13. Ποιοτικό διάγραμμα, πού δείχνει τή σχετική θέση των M, m καί  $\bar{x}$ .



#### 4. Γεωμετρικός μέσος όρος

Είναι ο παραμετρικός μέσος όρος σέ μιά λογαριθμική κατανομή. Υπολογίζεται από τούς λογαρίθμους τών μετρουμένων ποσοτήτων δηλ.  $X_i = \log x_i$ . Ο μέσος όρος τών τιμών  $x_i$  δηλ.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i \quad (19)$$

είναι ο λογάριθμος του γεωμετρικού μέσου όρου  $\bar{x}_g$ . Μετά από τούς πιο πάνω μετασχηματισμούς και όρισμούς, η σχέση (19) γράφεται

$$\log \bar{x}_g = \frac{1}{n} \sum \log x_i \quad (20)$$

και 
$$\bar{x}_g = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \dots x_n} \quad (21)$$

Τό μέγεθος  $\bar{x}_g$  είναι ο γεωμετρικός μέσος όρος.

Ο γεωμετρικός μέσος όρος είναι πάντοτε μικρότερος του αριθμητικού μέσου όρου  $\bar{x}$  και η διαφορά τους γίνεται συνεχώς μεγαλύτερη, όσο ο βαθμός ασυμμετρίας της κατανομής μεγαλώνει. Όταν σέ μιά σειρά πειραματικών δεδομένων τό εύρος τών ακραίων τιμών ( $x_{\max} - x_{\min}$ ) είναι μεγάλο και παρατηρείται συμπύκνωση τιμών πρός τή μία ή τήν άλλη άκρεια τιμή, είναι προτιμώτερη ή απόδοση τής κεντρικής τιμής μέ τό γεωμετρικό μέσο όρο παρά μέ τή μέση τιμή.

Αν θέλουμε νά υπολογίσουμε ένα γενικό μέσο όρο από τούς γεωμετρικούς όρους πολλών δειγμάτων, πού τό καθένα τους περιλαμβάνει διαφορετικό αριθμό μετρήσεων  $n_i$  (τό 1 μπορεί νά πάρει τίς τιμές π.χ. από 1 μέχρι  $k$ ), εφαρμόζουμε τή σχέση

$$\log \bar{x}_g = \frac{n_1 \log \bar{x}_{g1} + n_2 \log \bar{x}_{g2} + \dots + n_k \log \bar{x}_{gk}}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} \quad (22)$$

Ο γεωμετρικός μέσος όρος χρησιμοποιείται, όταν πρόκειται νά υπολογιστεῖ ένας μέσος όρος σχετικών αριθμών, πού αύξάνονται κατά τακτά χρονικά διαστήματα. Επίσης χρησιμοποιείται, όταν ή χρονική μεταβολή σ'ένα υπό μελέτη μέγεθος είναι σχετικά σταθερή. Αυτό συμβαίνει σέ προβλήματα αύξησης πληθυσμών παντός τύπου, όπως π.χ. αύξηση πληθυσμοῦ μιᾶς πόλης, τών άσθε-



νών ἑνὸς νοσοκομείου ἢ τῶν βακτηρίων μιᾶς μικροβιολογικῆς καλλιέργειας.

#### Παραδείγματα:

1. Σέ μιᾶ μικροβιολογική καλλιέργεια αὐξάνεται ὁ ἀριθμός τῶν βακτηρίων ἀπὸ 200 σέ 720 μέσα σέ 3 μέρες. Ποιά εἶναι ἡ μέση ἑκατοστιαία ἡμερήσια αὐξηση τοῦ πληθυσμοῦ.

**Λύση:** Ἄν ἡ ζητούμενη τιμὴ εἶναι  $x$ , τότε θά ἔχουμε

1 μέρα  $200+200x = 200(1+x)$  βακτήρια

2 μέρα  $200(1+x)+200(1+x)x=200(1+x)^2$  βακτήρια

3 μέρα  $200(1+x)^2+200(1+x)^2x=200(1+x)^3$  βακτήρια

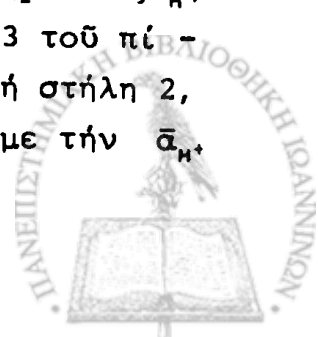
Πρέπει νά ἰσχύει ἀκόμα ἡ σχέση  $200(1+x)^3=720$ , ἀπ' τήν ὁποία βρίσκουμε  $x=0,53$ , δηλ. 53% γιά κάθε μέρα θά εἶναι ἡ αὐξηση τοῦ πληθυσμοῦ τῶν βακτηρίων. Ἄν ὑπολογίζαμε τήν ζητούμενη αὐξηση ἀπὸ τή συνολική ἑκατοστιαία αὐξηση διαιρώντας μέ τό τρία, θά βρίσκαμε 120% σάν μέση ἑκατοστιαία ἡμερήσια αὐξηση τοῦ πληθυσμοῦ.

2) Ἡ ἐνεργότητα κατιόντων ὕδρογόνου μετριέται μέ μιᾶ φασματοφωτομετρική μέθοδο σέ τέσσερα δείγματα σ' ἕνα ἄγνωστο διάλυμα. Τά ἀποτελέσματα τῶν τεσσάρων μετρήσεων δέχονται στή δεύτερη στήλη τοῦ πίνακα VI.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI

| Πείραμα | $\alpha_{H^+}$        | $pH = -\log \alpha_{H^+}$ |
|---------|-----------------------|---------------------------|
| 1       | $1,3 \times 10^{-4}$  | 3,20                      |
| 2       | $2,1 \times 10^{-4}$  | 3,68                      |
| 3       | $5,7 \times 10^{-4}$  | 3,20                      |
| 4       | $5,8 \times 10^{-4}$  | 3,10                      |
| Σύνολα  | $17,1 \times 10^{-4}$ | 13,88                     |

Στά ἴδια δείγματα γίνεται καί μέτρηση τοῦ pH ( $pH = -\log \alpha_{H^+}$ ) καί παίρνουμε τίς τιμές, πού δέχνονται στή στήλη 3 τοῦ πίνακα VI. Ἡ μέση τιμὴ  $\bar{\alpha}_{H^+}$ , ὅπως ὑπολογίζεται ἀπὸ τή στήλη 2, εἶναι  $4,30 \times 10^{-4}$ . Ἄν ἐπιχειρούσαμε νά ὑπολογίσουμε τήν  $\bar{\alpha}_{H^+}$



από τις τιμές του  $pH$ , αφού πρώτα υπολογίσουμε μία μέση τιμή  $\overline{pH} = 3,47$  και από τη τιμή αυτή με αντιλογαρίθμηση την ενεργότητα κατιόντων υδρογόνου, θα βρίσκουμε τιμή  $3,4 \times 10^{-4}$  αντί της  $4,3 \times 10^{-4}$ , που βρίσκουμε κατ'εύθεϊαν από τις συγκεντρώσεις. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός, ότι η συγκέντρωση ακολουθεί κανονική κατανομή, ενώ το  $pH$  ακολουθεί λογαριθμική κατανομή. Αν για κάθε τιμή  $pH$  υπολογίσουμε την ενεργότητα και μετά τη μέση τιμή του, θα βρούμε τιμή  $4,4 \times 10^{-4}$ , που πλησιάζει περισσότερο προς την φασματοφωτομετρική τιμή  $4,3 \times 10^{-4}$ .

### 5. Αρμονικός μέσος όρος

Ο αρμονικός μέσος όρος  $x$  είναι ο αντίστροφος του αριθμητικού μέσου όρου των αντίστροφων των επί μέρους τιμών σειράς πειραματικών δεδομένων. Αν η σειρά των μετρήσεων είναι  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ , ο αρμονικός μέσος όρος, σύμφωνα με τον ορισμό, υπολογίζεται από τη σχέση

$$\bar{x}_h = \frac{1}{\frac{1}{n} \left( \frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \dots + \frac{1}{x_n} \right)} = \frac{n}{\sum \left( \frac{1}{x_i} \right)} \quad (23)$$

Ο αρμονικός μέσος όρος χρησιμοποιείται στις παρακάτω περιπτώσεις.

1) Όταν θέλουμε να υπολογίσουμε τη μέση ταχύτητα κινήτου, που διανύει διάφορα τμήματα ενός διαστήματος με διαφορετικές ταχύτητες.

2) Όταν θέλουμε να υπολογίσουμε τη μέση πυκνότητα αερίων, υγρών ή σωματιδίων, που βρίσκονται σε ξεχωριστούς χώρους και έχουν διαφορετικές πυκνότητες.

3) Γενικότερα όταν οι τιμές των παρατηρήσεων μας βρίσκονται σε αντίστροφη σχέση με τό μέγεθος, του οποίου ζητούμε την κεντρική τιμή ή όταν οι παρατηρήσεις μας περιέχουν κάποιο μέγεθος, που βρίσκεται σε αντίστροφη σχέση προς αυτό που μας ενδιαφέρει. Π.χ. ώρες ανά χιλιόμετρο αντί χιλιόμετρα ανά ώρα.



**Παραδείγματα:**

1. Κλασσικό παράδειγμα χρησιμοποίησης αρμονικού μέσου δρου είναι τό πρόβλημα ύπολογισμού μέσης ταχύτητας. Κάποιος τρέχει μέ τό αύτοκίνητο του μιά διαδρομή πάνω στην περίμετρο ενός τετραγώνου. Τήν πρώτη πλευρά τήν τρέχει μέ ταχύτητα 30 km, τήν δεύτερη μέ 50 km, τήν τρίτη μέ 40 km καί τήν τελευταία μέ 80 km ανά ώρα. Ποιά είναι ή μέση ταχύτήτά του;

**Λύση:** Μέ χρήση τής εξίσωσης (23) βρίσκουμε

$$\bar{x}_h = \frac{4}{\frac{1}{30} + \frac{1}{50} + \frac{1}{40} + \frac{1}{80}} = 44,04 \text{ km/ώρα.}$$

Πράγματι αν λύσουμε κανονικά τό πρόβλημα, δηλ. ύπολογίσουμε τίς ώρες, πού χρειάζεται για κάθε πλευρά (άντίστροφο μέγεθος πρός τήν ταχύτητα), τίς προσθέσουμε καί διαιρέσουμε τήν συνολική απόσταση μέ τόν άριθμό αυτό, βρίσκουμε τό ίδιο αποτέλεσμα. Άντίθετα αν βγάλουμε τόν άριθμητικό μέσο όρο τών τεσσάρων ταχυτήτων ( $\bar{x}=50$  km/ώρα) καί δώσουμε αυτόν σαν μέση ταχύτητα, ή απάντηση είναι λάθος.

2. Προκειμένου νά ύπολογίσουμε τή μέση ταχύτητα μεταβολής τής άπορρόφησης σ' ένα χημικό σύστημα πού αντίδρα, μετρούμε πειραματικά τό χρόνο σέ δευτερόλεπτα, πού γίνεται μιά συγκεκριμένη μεταβολή άπορρόφησης 0,1 A. Οι τιμές πού παίρνουμε είναι  $x_1=60$ ,  $x_2=66$ ,  $x_3=70$ ,  $x_4=72$ ,  $x_5=74$  δευτερόλεπτα. Νά ύπολογιστεί τό ζητούμενο μέγεθος σέ μονάδες άπορρόφησης ανά δευτερόλεπτο (A/sec).

**Λύση:** Τό μέγεθος, πού μετρούμε καί τό μέγεθος, πού θέλουμε νά ύπολογίσουμε, βρίσκονται σέ αντίστροφη σχέση. Άν εφαρμόσουμε τή σχέση (23), βρίσκουμε

$$\bar{x}_h = \frac{5}{\frac{1}{60} + \frac{1}{66} + \frac{1}{70} + \frac{1}{72} + \frac{1}{74}} = 68,02 \text{ sec/0,1 A}$$

$$\text{ή } \bar{x}_h = 680,2 \text{ sec/A} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{\bar{x}_h} = 1,47 \times 10^{-3} \text{ A/sec.}$$

Άν όμως βρούμε τόν άριθμητικό μέσο όρο τών παραπάνω τιμών καί μετά σχηματίσουμε τόν αντίστροφό του, βρίσκουμε:



$\bar{x}=68,4 \text{ sec}/0,1 \text{ A}$  και  $\frac{1}{\bar{x}}=1,46 \times 10^{-3} \text{ A/sec.}$

Μεταξύ τῶν τριῶν μεγεθῶν  $\bar{x}$ ,  $\bar{x}_g$  καὶ  $\bar{x}_h$  ἰσχύει ἡ σχέση

$$\bar{x}_h \leq \bar{x}_g \leq \bar{x} \quad (24)$$

Ἡ ἰσότητα ἰσχύει, ὅταν οἱ τιμές τοῦ δείγματος εἶναι ἰσες μεταξύ τους. Γιά δείγμα δύο τιμῶν ἰσχύει  $\bar{x} \cdot \bar{x}_h = \bar{x}_g^2$ .



## Κεφάλαιο IV

# Άλλες στατιστικές κατανομές

### Είσαγωγή

Ἡ μελέτη τῶν κατανομῶν δειγματοληψίας στή στατιστική μικρῶν δειγμάτων λέγεται θεωρία μικρῶν δειγμάτων. Ἐχουμε τονίσει σέ προηγούμενα κεφάλαια, ὅτι οἱ κατανομές κανονική, Poisson καί Διωνυμική ἰσχύουν μερικῶς, ὅταν ἔχουμε δείγματα μέ  $n > 30$  καί ὅτι ὁ βαθμός ἰσχύος τους μεγαλώνει, ὅσο τό  $n$  μεγαλώνει. Γιά μικρά δείγματα ( $n < 30$ ) ἡ μεθοδολογία τῆς ἐπεξεργασίας πειραματικῶν δεδομένων εἶναι διαφορετική καί στηρίζεται σέ μερικές κατανομές, πού ἰσχύουν γιά μικρά δείγματα. Σέ σχέση μέ τή μεθοδολογία αὐτή θά περιγράψουμε τρεῖς νέες κατανομές: Τήν κατανομή- $t$ , τήν κατανομή- $F$  καί τήν κατανομή  $-\chi^2$ .

### 1. Κατανομή $t$ ἢ Κατανομή "Student"

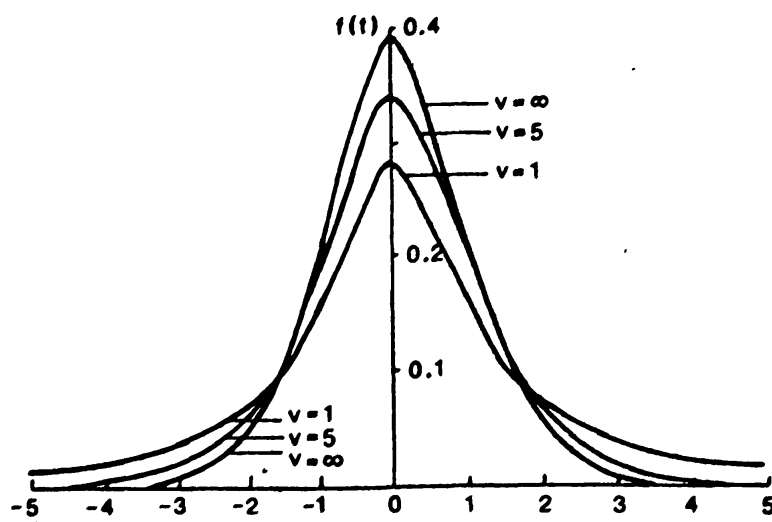
Ἡ θεωρητική περιγραφή τῆς συνήθους κατανομῆς καί οἱ σχέσεις, πού δίνουν τίς παραμέτρους τῆς κατανομῆς ( $\mu$  καί  $\sigma$ ), ἰσχύουν μόνο, ὅταν ἔχουμε μεγάλο ἀριθμό πειραματικῶν δεδομένων δηλ.  $n > 30$ .

Στό ἐργαστήριο περιοριζόμαστε σέ μικρό ἀριθμό πειραματικῶν δεδομένων ἢ παρατηρήσεων καί γι' αὐτό ἡ μαθηματική ἐπεξεργασία αὐτῶν μέ βάση τή συνήθη κατανομή μπορεῖ νά ὀδηγήσει σέ λανθασμένα συμπεράσματα. Τό 1908 ὁ Ἴρλανδός Χημικός W.S. Gosset δημοσίευσε μέ τό ψευδώνυμο "student" μιὰ ἐργασία, στήν ὁποία περιγράφει τήν κατανομή τῶν μέσων

δρων μικρού αριθμού μετρήσεων. Ο W.S. Gosset απέδειξε, ότι η κατανομή του λόγου της απόκλισης του μέσου όρου  $\bar{x}$  από την αληθή τιμή  $\mu$  προς την τυπική απόκλιση του μέσου όρου  $s_{\bar{x}}$  (όρισμός στη σελ. 69) ακολουθεί κανονική κατανομή μόνο, όταν το  $\sigma$  (τυπική απόκλιση της μιάς μέτρησης) είναι δυνατό να υπολογιστεί με βάση τις αποκλίσεις όλων των τιμών  $x$  από την αληθή τιμή  $\mu$ . Όταν και οι δύο παράμετροι  $\mu$  και  $\sigma$  είναι άγνωστες, τότε ο αντίστοιχος λόγος

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \sqrt{n} \quad (25)$$

ακολουθεί μία νέα κατανομή, που λέγεται Κ α τ α ν ο μ ή - S t u - d e n t ή Κ α τ α ν ο μ ή  $t$ . Τό  $s$  στην σχέση (25) υπολογίστηκε από μικρό αριθμό μετρήσεων. Η κατανομή της μεταβλητής  $t$  περιγράφεται από μία σχέση, που δεν περιέχει το  $\sigma$  του πληθυσμού, αλλά εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των παρατηρήσεων  $n$ . Τό σχήμα 14 δείχνει, ότι, όσο οι βαθμοί έλευθερίας  $\nu$  ( $\nu = n - 1$ ) αυξάνουν, τόσο η κατανομή  $t$  πλησιάζει προς την κανονική κατανομή. Τό σχήμα των κατανομών  $t$  θυμίζει



Σχ. 14. Γραφική παράσταση κατανομής  $t$  για αριθμό μετρήσεων  $n=2$ ,  $n=6$  και  $n=\infty$

τό σχήμα της κανονικής κατανομής. Η διαφορά είναι, ότι για μικρές τιμές του  $n$  οι καμπύλες εμφανίζονται περισσότερο πλα-



τυσμένες και πλησιάζουν τόν άξονα τών  $y$  πιο άργά, όταν  $t \rightarrow \infty$ , άπ'ότι στήν κανονική κατανομή. Τό μεγαλύτερο πλάτος τής κατανομής  $-t$  όφείλεται στό ότι ό όρος  $(\bar{x}-\mu)/s_{\bar{x}}$  υπόκεινται σέ μεγαλύτερες διακυμάνσεις άπ'ότι ό όρος  $(\bar{x}-\mu)/\sigma_{\bar{x}}$ . 'Η κατανομή  $-t$  έχει τίς ίδιες ιδιότητες μέ τήν κανονική κατανομή δηλ. τήν ιδιότητα τής συμμετρίας και τής ύπαρξης θετικών και άρνητικών αποκλίσεων. 'Η διαφορά ύπάρχει μόνο στήν συχνότητα εμφάνισης μεγάλων αποκλίσεων  $(\bar{x}-\mu)$ . Στήν κατανομή  $t$  ή συχνότητα αύτή είναι μεγαλύτερη. 'Αντίθετα μικρές αποκλίσεις εμφανίζονται στήν κατανομή  $-t$  μέ μικρότερη συχνότητα άπ'ότι στήν κανονική κατανομή. 'Ενώ π.χ. στήν κανονική κατανομή 5% και 1% τής συνολικής επιφάνειας βρίσκονται έξω από τά όρια  $t = \pm 1,96$  και  $t = \pm 2,58$ , στήν κατανομή  $-t$  για βαθμούς έλευθερίας 5 τά αντίστοιχα όρια είναι  $t = \pm 2,57$  και  $t = \pm 4,03$ . Για βαθμούς έλευθερίας  $n=120$  τά όρια είναι  $t = \pm 1,98$  και  $t = \pm 2,62$  αντίστοιχα, δηλ. ή κατανομή  $-t$  συμπίπτει σχεδόν μέ τήν κανονική κατανομή. 'Η κατανομή  $-t$  είναι λοιπόν γενικώτερη περίπτωση κατανομής και ή κανονική κατανομή είναι ειδική περίπτωση αύτής για  $n=\infty$ . Οι τιμές του  $z$  0,68, 1,96 και 2,58, πού δόθηκαν στή σελίδα 32, είναι όριακές τιμές του  $t$  για άπειρο άριθμό μετρήσεων  $n=\infty$ . Οι τιμές αυτές βρίσκονται στό τέλος κάθε πίνακα  $t$ . Για νά καθορίσουμε τά όρια τιμών, μέσα στά όποια θά βρίσκεται ή άληθής τιμή, όταν ή τυπική απόκλιση τής μεθόδου δέν είναι γνωστή ή βγήκε από μικρό άριθμό μετρήσεων, δέν χρησιμοποιούμε τίς τιμές 0,68, 1,96 και 2,58, πού βρίσκονται στήν τελευταία σειρά τών πινάκων του  $t$ , αλλά τίς τιμές του  $t$  για τόν συγκεκριμένο βαθμό έλευθερίας  $\nu$  ( $\nu=n-1$ ) και για τήν αντίστοιχη αξιοπιστία. Οι τιμές αυτές δίνονται σέ πίνακες, όπως αύτός πού βρίσκεται στό Β παράρτημα στό τέλος του βιβλίου.

Οι πίνακες άπαντούν στά έρωτήματα: Ποιά είναι ή πιθανότητα  $p$  ή τιμή  $t$  νά είναι μεγαλύτερη από μία τιμή του πίνακα  $t_{p,\nu}$  για ώρισμένους βαθμούς έλευθερίας  $\nu$  από έντελώς τυχαίες διακυμάνσεις; (Συμβολισμός  $P(t > t_{p,\nu}) = p$ ).

'Η άπάντηση δίνεται συμβολικά ως έξης:

$$P(t > t_{p,\nu}) = p$$



Έτσι από τον πίνακα βλέπουμε, ότι για  $n=7$  (7 βαθμοί έλευθερίας) ή πιθανότητα να υπερβαίνει το  $t$  την τιμή 3,499 είναι  $p=0,01$  ή 1%. Έπειδή το  $t$  ορίζεται από τη σχέση  $t = (\bar{x} - \mu) / s_{\bar{x}}$ , το  $p$  αντιπροσωπεύει το ποσοστό της επιφανείας της καμπύλης κατανομής- $t$ , που βρίσκεται και από τις δύο μεριές ( $p/2$  από κάθε μεριά).

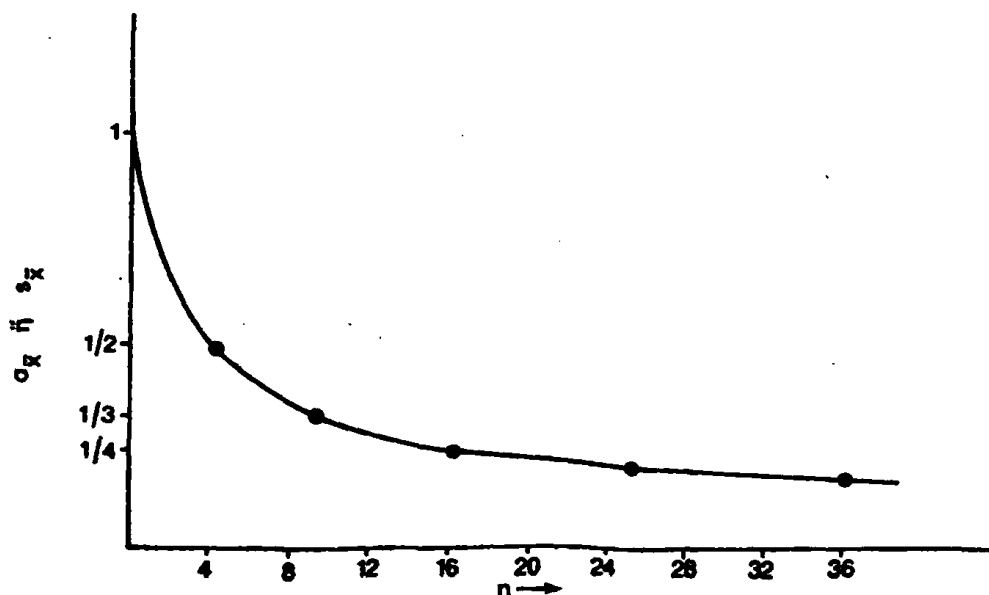
Περισσότερα πάνω στο θέμα αυτό εκθέτουμε στο κεφάλαιο VII (σελ. 97). Σε σχέση με την κατανομή- $t$  ισχύει και το εξής θεώρημα: "Αν  $x_i$  είναι η τιμή μιᾶς και μόνο μέτρησης σειράς τιμών, που υπακούει σε κανονική κατανομή με αληθινή τιμή  $\mu$  και τυπική απόκλιση  $\sigma$ , τότε ο μέσος όρος  $\bar{x}$  που υπολογίζεται από  $n$  μετρήσεις ακολουθεί επίσης κανονική κατανομή με την ίδια αληθινή τιμή  $\mu$  και τυπική απόκλιση  $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ . Η παράμετρος  $\sigma_{\bar{x}}$  της κατανομής λέγεται τυπική απόκλιση του μέσου όρου. Το ίδιο ισχύει και για τυπικές αποκλίσεις, που υπολογίστηκαν από μικρό αριθμό μετρήσεων. ( $s_{\bar{x}} = s / \sqrt{n}$ ). Από αναλυτική άποψη οι παραπάνω συλλογισμοί δείχνουν, ότι για να γίνει δύο φορές καλύτερη ή επαναληπτικότητα μέτρησης ενός αποτελέσματος πρέπει να τετραπλασιαστεί ο αριθμός των μετρήσεων, από τις οποίες υπολογίζουμε το αποτέλεσμα σαν μέσο όρο. Την εξάρτηση αυτή της τυπικής απόκλισης του μέσου όρου από το  $n$  δείχνει το σχ. 15. Επίσης το σχ. 16 δείχνει την κανονική κατανομή ενός πληθυσμού με τυπική απόκλιση  $\sigma=1$  και την κατανομή του μέσου όρου  $\bar{x}$ , που υπολογίζεται από 4 και 16 μετρήσεις.

Οι τρεις τυπικές αποκλίσεις έχουν τη σχέση

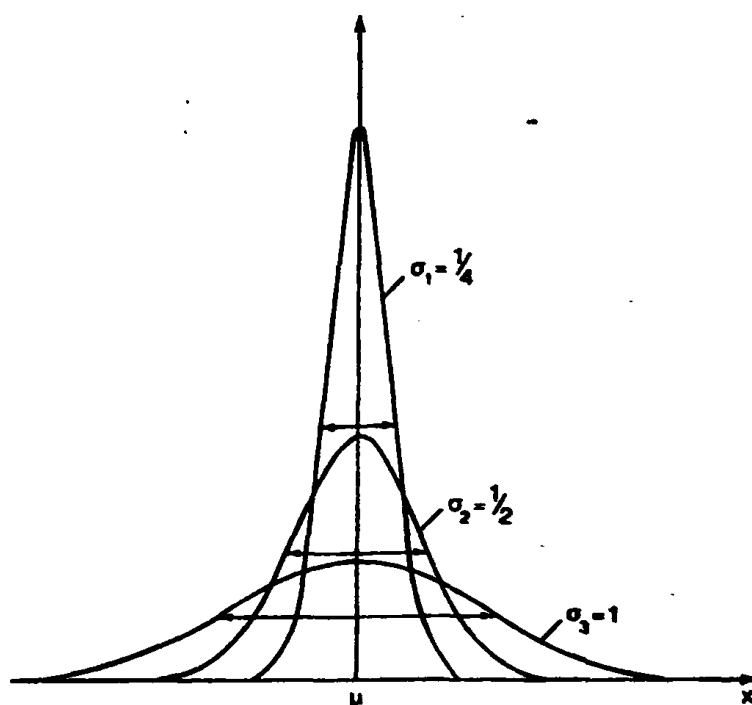
$$\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 = 1 : 2 : 4$$

Σαν συμπέρασμα βγαίνει, ότι η κατανομή "Student" είναι η κατανομή του λόγου  $t = (\bar{x} - \mu) / s_{\bar{x}}$ , όταν το  $s_{\bar{x}}$  στηρίζεται σε 1, 2, ...,  $n$  βαθμούς έλευθερίας. Η κατανομή συχνότητας  $t$  του "Student" ισχύει, όταν ο πληθυσμός είναι κανονικός. Δεδομένου δέ ότι οι πληθυσμοί με τους οποίους έχουμε συνήθως να κάνουμε στη Χημεία, στη Βιομηχανία και στη Βιολογία είναι κανονικοί ή πλησιάζουν την κανονικότητα, οι μέσοι όροι αποκτούν γρήγορα την κανονική κατανομή (για μικρές τιμές του  $n$ ).





Σχ. 15. Έξαρτηση της τυκικής απόκλισης του μέσου όρου  $\sigma_{\bar{x}}$  ή  $s_{\bar{x}}$  από τον αριθμό των μετρήσεων  $n$



Σχ. 16. Κανονική κατανομή πληθυσμού με τυκική απόκλιση  $\sigma_3=1$  και κατανομές του μέσου όρου  $\bar{x}$  για  $n=4$  και  $n=16$

Ἡ κατανομή Student στάθηκε μεγάλος σταθμός στην εξέλιξη της αναλυτικής στατιστικής, γιατί αποτέλεσε τή βάση στη μεθοδολογία επεξεργασίας μικρῶν δειγμάτων.



## 2. Κατανομή- $\chi^2$

Σ' ένα κανονικό πληθυσμό με τυπική απόκλιση  $\sigma$  από  $n$  μεμονωμένες μετρήσεις  $x_1, x_2, \dots, x_n$  υπολογίζουμε ένα μέσο όρο  $\bar{x}$  και το στατιστικό μέγεθος

$$\chi^2 = \frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{\sigma^2} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{\sigma^2} \quad (26)$$

Τό μέγεθος  $\chi^2$  λέγεται "χί-τετράγωνον" (chi-square). Όπως φαίνεται από τη σχέση (26), η τιμή του  $\chi^2$  θα μεταβάλλεται με τό  $n$ , γιατί ο μέσος όρος  $\bar{x}$  μεταβάλλεται επίσης με τό  $n$ . Πολλά πειράματα με τόν ίδιο αριθμό μετρήσεων  $n$  θα δώσουν επίσης διαφορετικές τιμές του  $\chi^2$ . Η κατανομή συχνότητας αὐτῶν τῶν τιμῶν ὀνομάζεται **Κ α τ α ν ο μ ή -  $\chi^2$** .

Όπως κάθε κατανομή περιγράφεται από μία μαθηματική σχέση, πού ἀντιστοιχεῖ στήν καμπύλη τῆς κατανομῆς, ἔτσι καί ἡ κατανομή -  $\chi^2$  περιγράφεται ἀπό τή σχέση

$$f(\chi^2, \nu) = Y(\chi^2)^{\frac{(\nu-2)}{2}} e^{-\frac{\chi^2}{2}}, \quad (27)$$

ὅπου  $f(\chi^2, \nu)$  = πυκνότητα πιθανότητας τοῦ  $\chi^2$  καί

$Y$  = σταθερά πού ἐξαρτᾶται ἀπό τούς βαθμούς ἐλευθερίας  $\nu$ .

Ἡ σταθερά  $Y$  παίρνει τέτοια τιμή, ὥστε νά κάνει τήν ἐπιφάνεια κάτω ἀπό τήν καμπύλη ἴση μέ τή μονάδα. Τό  $\chi^2$  μπορεῖ νά πάρει τίς τιμές ἀπό μηδέν μέχρι ἄπειρο. Όταν π.χ. τό  $n$  γίνεῖ ἀπειρο, ἐπειδή ὁ ἀριθμητής στή σχέση (26) γίνεῖ  $n\sigma^2$ , τό  $\chi^2$  παίρνει τήν τιμή  $\chi^2 = \infty$ .

Ἡ σχέση (26) μπορεῖ νά γραφεῖ καί σάν

$$\chi^2 = \frac{(n-1) \cdot s^2}{\sigma^2} \quad (28)$$

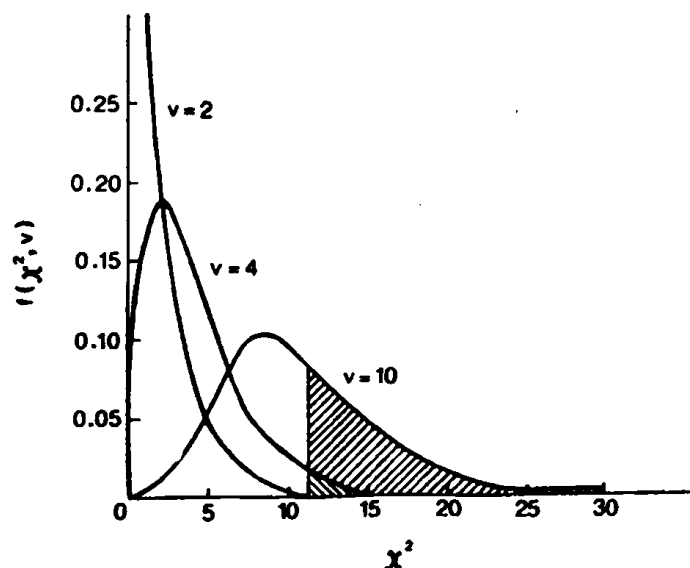
Στό σχῆμα 17 δίνονται καμπύλες κατανομῶν -  $\chi^2$  γιά διάφορους βαθμούς ἐλευθερίας  $\nu$ . Οἱ καμπύλες εἶναι ἀσύμμετρες καί ὁ βαθμός ἀσύμμετρίας γίνεται μικρότερος, ὅταν αὐξάνει τό  $\nu$ . Ἀντίθετα μέ τήν κανονική κατανομή καί τήν κατανομή -  $t$  ἡ καμπύλη τῆς κατανομῆς -  $\chi^2$  πλησιάζει τόν ὀριζόντιο ἄξονα ἀσυμπτωτικά μόνο ἀπό τή μιὰ μεριά, δηλ. πρὸς τό  $+\infty$ . Τό μέγιστο τῆς



κατανομής  $f(\chi^2, \nu)$  βρίσκεται στη θέση  $\chi^2 = \nu - 2$  (γιά  $\nu \geq 2$ ).

Όπως θα δούμε και στο κεφάλαιο VII, η κατανομή- $\chi^2$  χρησιμεύει γιά τόν καθορισμό όρίων έμπιστοσύνης γιά τήν τυπική απόκλιση τής κατανομής ενός πληθυσμοϋ, όταν ή τυπική απόκλιση  $s$  υπολογίζεται από μικρό δείγμα. Παραδείγματα εφαρμογής τής κατανομής -  $\chi^2$  θα δοθοϋν στό κεφάλαιο VII, όταν θα μελετήσουμε τή Δοκιμή -  $\chi^2$ . Στη θέση αυτή θα δούμε μόνο, πώς γίνεται χρήση τών πινάκων τοϋ  $\chi^2$ , πού βρίσκονται στό Παράρτημα Γ στό τέλος τοϋ βιβλίου. Στούς πίνακες αυτούς δίνονται οί τιμές τοϋ  $\chi^2$  γιά διάφορες τιμές τοϋ  $\nu$  και γιά συγκεκριμένη πιθανότητα. Οί πίνακες δίνουν απάντηση στό έρώτημα: Ποιά είναι ή πιθανότητα νά είναι ή τιμή  $\chi^2$  μεγαλύτερη από μιá ώρισμένη τιμή  $\chi_0^2$ . Αυτό συμβολίζεται σαν  $P(\chi^2 > \chi_0^2)$ ; Η απάντηση γράφεται:  $P(\chi^2 > \chi_0^2) = p$  και διαβάζεται: Η πιθανότητα τό  $\chi^2$  νά είναι μεγαλύτερο μιáς τιμής  $\chi_0^2$  είναι  $p$ . Τό  $p$  όμως είναι συνάρτηση τοϋ  $\nu$ .

Όταν βρίσκουμε π.χ. στός πίνακες, ότι ή τιμή τοϋ  $\chi^2$  γιά  $\nu=10$  έχει πιθανότητα 0,1 (ή 10%) νά είναι μεγαλύτερη τοϋ 16 (συμβολισμός:  $P(\chi^2 > 16) = 0,1$  γιά  $\nu=10$ ), αυτό σημαίνει, ότι, αν γίνουν 100 πειράματα από 11 μετρήσεις και υπολογίσουμε κάθε φορά τό  $s$  και τή σχέση  $\chi^2 = (n-1)s^2/\sigma^2 = 10 s^2/\sigma^2$ , θα βροϋμε τίς 10 φορές τιμή  $\chi^2 \geq 16$  και τίς 90 φορές  $\chi^2 < 16$ .



Σχ. 17. Γραφική παράσταση τής πυκνότητας πιθανότητας κατανομής - $\chi^2$  γιά  $\nu=2, 4$  και 10.



Αναφερόμενοι τώρα στο σχ. 17 διαπιστώνουμε, ότι, ενώ η πιθανότητα να βρούμε τιμή  $\chi^2 \geq 11,8$  είναι 30% για  $n=10$ , αυτή μειώνεται στο 2% περίπου, όταν τό  $n=4$ .

Όταν θέλουμε να καθορίσουμε δύο όρια τιμών του  $\chi^2$ , τότε ισχύει η σχέση

$$P(\chi_{p_1}^2 < \chi^2 < \chi_{p_2}^2) = p_1 - p_2 \quad (29)$$

Η σημασία της εξίσωσης (29) είναι η ακόλουθη: Η πιθανότητα τό  $\chi^2$  να είναι μεγαλύτερο του  $\chi_{p_1}^2$  είναι  $p_1$ , ή πιθανότητα να είναι μεγαλύτερο του  $\chi_{p_2}^2$  είναι  $p_2$  και η πιθανότητα να βρίσκεται ανάμεσα στο  $\chi_{p_1}^2$  και  $\chi_{p_2}^2$  είναι  $p_1 - p_2$ .

**Παράδειγμα:** Θέλουμε να βρούμε τά όρια του  $\chi^2$  για βαθμούς ελευθερίας  $n=10$  και πιθανότητα 90%. Από τον πίνακα του παραρτήματος Γ βρίσκουμε τίς τιμές του  $\chi^2$  για  $p_1=0,95$  και  $p_2=0,05$ . Οι τιμές αυτές είναι  $\chi_{0,95/10}^2 = 3,94$  και  $\chi_{0,05/10}^2 = 18,31$ . Τά όρια λοιπόν του  $\chi^2$ , μέσα στά όποια βρίσκεται μέ πιθανότητα 90%, είναι 3,94 και 18,31, δηλ.  $P(3,94 < \chi^2 < 18,31) = 0,95 - 0,05 = 0,90$ . Όταν η τιμή του  $\chi^2$  δέν βρίσκεται στους πίνακες, για να βρούμε την αντίστοιχη πιθανότητα  $p$  κάνουμε λογαριθμική παρεμβολή (logarithmic interpolation).

**Παράδειγμα:** Σε πείραμα μέ  $n=10$  βρίσκουμε  $\chi_{p,10}^2 = 13,4$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε πιθανότητα  $p$ , πού βρίσκεται ανάμεσα στο 10 και 30%. Τά αντίστοιχα όρια του  $\chi^2$  είναι  $\chi_{0,1/10}^2 = 16,0$  και  $\chi_{0,30/10}^2 = 11,8$ . Η ζητούμενη τιμή του  $p$  βρίσκεται από τη σχέση

$$\frac{\ln p - \ln 0,30}{\ln 0,10 - \ln 0,30} = \frac{\chi_{p,10}^2 - \chi_{0,30/10}^2}{\chi_{0,10}^2 - \chi_{0,30}^2} \quad (30)$$

και είναι  $p=0,197$  ή  $p \approx 0,20$ .

Μία σπουδαία ιδιότητα της κατανομής  $\chi^2$  είναι η προσθετικότητα. Όταν δύο ανεξάρτητα μεγέθη έχουν κατανομές  $\chi^2$  μέ βαθμούς ελευθερίας  $n_1$  και  $n_2$ , τότε και τό άθροισμά τους έχει κατανομή  $\chi^2$  μέ βαθμούς ελευθερίας  $(n_1 + n_2)$ .

Υπάρχουν περιπτώσεις επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων (Έφαρμογή Δοκιμής- $\chi^2$ ), πού η ποσότητα  $\chi^2$  υπολογίζεται από τη σχέση



$$\chi^2 = \sum \frac{(f_i - F_i)^2}{F_i} \quad (31)$$

όπου  $f_i$  = παρατηρούμενη συχνότητα για την παρατήρηση  $i$  και  $F_i$  = θεωρητικά αναμενόμενη συχνότητα για την παρατήρηση  $i$ .

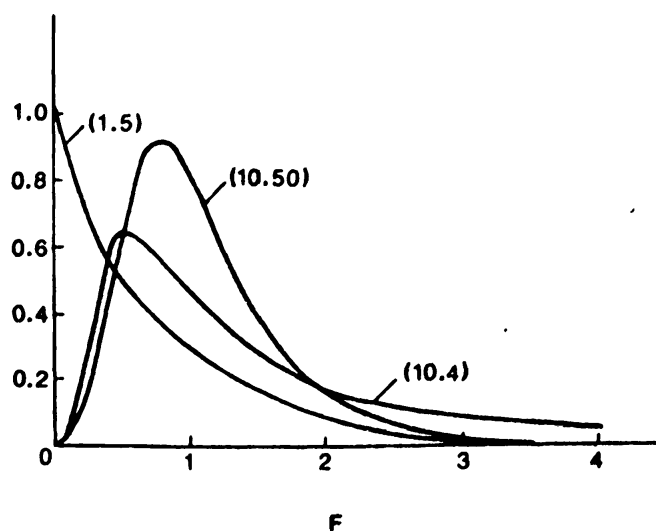
Η σχέση (31) χρησιμοποιείται, όταν θέλουμε να συγκρίνουμε την συμπεριφορά μιας σειράς πειραματικών δεδομένων με την αντίστοιχη θεωρητική συμπεριφορά, όταν αυτή μπορεί να εκφραστεί με αναμενόμενες συχνότητες.

### 3. Κατανομή - F

Η κατανομή -F είναι η κατανομή συχνότητας ενός λόγου  $F = s_1^2 / s_2^2$  ( $s_1 > s_2$ ). Αντίθετα με την κατανομή- $t$  και  $\chi^2$  η μορφή των καμπυλών της κατανομής-F εξαρτάται από δύο τιμές βαθμών ελευθερίας  $\nu_1$  και  $\nu_2$ . Όπως και οι κατανομές  $t$  και  $\chi^2$ , η κατανομή-F είναι μία συνεχής κατανομή, ασύμμετρη. Η τιμή του λόγου  $F$  αρχίζει από το μηδέν και μπορεί να φθάσει ασυμπτωτικά μέχρι το άπειρο. Η κατανομή-F περιγράφεται από μία πολύπλοκη μαθηματική σχέση, που για τον προβληματισμό αυτού του βιβλίου δεν ενδιαφέρει η διατύπωση και διερεύνησή της. Θα δώσουμε όμως ποιοτικά στοιχεία για το πώς εξηγείται η ύπαρξη μιας τέτοιας κατανομής με ένα παράδειγμα: Γίνονται πειράματα για να υπολογίσουμε την τυπική απόκλιση μιας μεθόδου ανάλυσης. Η τυπική απόκλιση  $s$  υπολογίζεται από αναλύσεις προτύπου δείγματος και γίνονται δύο σειρές πειραμάτων με αριθμό μετρήσεων  $n_1=6$  και  $n_2=8$ . Ο λόγος  $F = s_1^2 / s_2^2$  πρέπει να έχει τιμή ίση ή κοντά στη μονάδα, γιατί το μέγεθος  $s$  που υπολογίζουμε και στα δύο πειράματα είναι η εκτίμηση του ίδιου μεγέθους, που είναι η τυπική απόκλιση  $\sigma$  της μεθόδου. Επειδή όμως υπάρχει στατιστική ανεπάρκεια (μικρός αριθμός μετρήσεων σε κάθε σειρά), οι εκτιμήσεις  $s_1$  και  $s_2$  θα διαφέρουν μεταξύ τους και γι'αυτό ο λόγος  $F$  θα διαφέρει επίσης από τη μονάδα. Αν επαναλάβουμε πολλές φορές τις διπλές σειρές μετρήσεων, πάντα όμως με αριθμό μετρήσεων  $n_1=6$  και  $n_2=8$ , θα διαπιστώσουμε, ότι οι τιμές του  $F$  που υπολογίζονται κάθε

φορά εμφανίζονται με διαφορετικές συχνότητες. Τό διάγραμμα της πυκνότητας συχνότητας  $f(F_{v_1/v_2})$  σε συνάρτηση με την τιμή  $F_{v_1/v_2}$  λέγεται **καμπύλη κατανομής - F**. Για κάθε δυνατό συνδυασμό  $v_1$  και  $v_2$  ( $v_1=n_1-1$ ,  $v_2=n_2-1$ ) με τιμές από ένα ως τό άπειρο υπάρχει και μία ξεχωριστή καμπύλη κατανομής-F σάν αυτές, πού δείχνονται στό σχ. 18.

Όπως φαίνεται στό σχήμα 18, για πολύ χαμηλές τιμές βαθμών έλευθερίας ή κατανομή δέν παρουσιάζει μέγιστο, αλλά είναι υπερβολή. Οι τιμές του  $F$  για κάθε συνδυασμό  $v_1$  και  $v_2$  δίνονται σε στατιστικούς πίνακες σάν αυτούς, πού υπάρχουν στό Παράρτημα Δ στό τέλος του βιβλίου. Κάθε πίνακας έχει τής τιμές του  $v_1$  σε οριζόντια σειρά και τής τιμές του  $v_2$  σε κάθετη στήλη. Σε κάθε διασταύρωση τών τιμών  $v_1$  και  $v_2$  υπάρχει ή τιμή του  $F_{(v_1, v_2)}$ . Οι πίνακες αυτοί έχουν κατασκευαστεί χωριστά για διάφορους βαθμούς αξιοπιστίας ή διάφορες πιθανότητες  $p$ .



Σχ. 18. Γραφική παράσταση της πυκνότητας πιθανότητας κατανομών-F για  $(v_1, v_2) = (10, 4)$ ,  $(10, 50)$  και  $(1, 5)$

Σ' όλες τής περιπτώσεις υποτίθεται, ότι τό  $s_1$  πού αντιστοιχεί στους βαθμούς έλευθερίας  $v_1$  είναι μεγαλύτερο από τό  $s_2$  και βρίσκεται στόν άριθμητή του λόγου  $F$ . Πρέπει νά σημειωθεί, ότι  $F_{(v_1, v_2)} \neq F_{(v_2, v_1)}$ . Οι πίνακες δίνουν άπάντηση στό έρώτημα: Ποιά είναι ή πιθανότητα νά είναι ή τιμή του  $F$  μεγαλύτερη από ώρισμένη τιμή  $F_{p(v_1, v_2)}$  του πίνακα; Συγκεκρι -



μένα ο συμβολισμός  $F_{0,1(4,8)} = 2,81$  σημαίνει, ότι η πιθανότητα να είναι η τιμή του  $F$  για βαθμούς ελευθερίας  $v_1=4$  και  $v_2=8$  μεγαλύτερη από την τιμή 2,81 είναι  $p=0,1$  ή 10%.

Η σωστή χρήση των πινάκων έχει σημασία για τη σωστή εφαρμογή της Δοκιμής- $F$ , όπως θα δοῦμε στο κεφάλαιο VII, όπου θα εκθέσουμε και παραδείγματα εφαρμογής της.

Για ένδιάμεσες τιμές των  $v_1$  και  $v_2$ , πού δέν βρίσκονται στον πίνακα, η τιμή του  $F$  υπολογίζεται με αρμονική παρεμβολή (harmonic interpolation). Αν π.χ. θέλουμε να βρούμε την τιμή του  $F$  για  $v_1=24$  και  $v_2=60$  και πιθανότητα  $p=0,01$ , βρίσκουμε τις τιμές  $F_{0,01(20,60)}$  και  $F_{0,01(30,60)}$  και εφαρμόζουμε τη σχέση

$$\frac{F_{0,01(20,60)} - F_{0,01(24,60)}}{F_{0,01(20,60)} - F_{0,01(30,60)}} = \frac{\frac{1}{20} - \frac{1}{24}}{\frac{1}{20} - \frac{1}{30}} \quad (32)$$

$$\text{όποτε έχουμε } \frac{2,20 - F_{0,01(24,60)}}{2,20 - 2,03} = \frac{\frac{1}{20} - \frac{1}{24}}{\frac{1}{20} - \frac{1}{30}} \quad \text{και}$$

$$F_{0,01(24,60)} = 2,12.$$

Μερικές φορές είναι αναγκαίο να υπολογίσουμε τιμές του  $F$  για  $p > 0,5$  (δηλ. τιμές πού βρίσκονται στο άριστερό μισό της καμπύλης κατανομής- $F$ ). Τέτοιες τιμές μπορούν να υπολογιστούν από τη σχέση

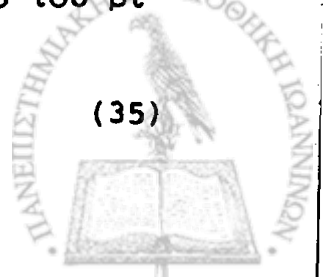
$$F_{p(v_1, v_2)} = \frac{1}{F_{(1-p)(v_2, v_1)}} \quad (33)$$

Αν θέλουμε π.χ. να υπολογίσουμε την τιμή  $F_{0,95(4,10)}$ , βρίσκουμε την τιμή  $F_{0,05(10,4)} = 5,96$  από πίνακες και εφαρμόζουμε τη σχέση (33), τότε βρίσκουμε  $F_{0,95(4,10)} = 0,168$ . Η ισχύς της εξίσωσης (33) εξηγείται με τό γεγονός, ότι στην κατανομή- $F$  υπάρχει μια "αντίστροφη συμμετρία".

Τέλος πρέπει να σημειωθεί, ότι μεταξύ των στατιστικών μεγεθών  $t$ ,  $\chi^2$  και  $F$  ισχύουν οι σχέσεις (34) και (35), πού η απόδειξή τους βρίσκεται έξω από τούς στόχους αυτού του βιβλίου.

$$F_{p(v_1, \infty)} = \frac{\chi^2_{(p, v_1)}}{v_1} \quad (34),$$

$$F_{p(1, v_2)} = t^2_{(p, v_2)} \quad (35)$$



## Κεφάλαιο V

# Μέτρα επαναληπτικότητας

### 1. Γενικά

Ἡ ἔννοια τῆς επαναληπτικότητας ἀποδίδεται ποιοτικά μέ τήν μικρή ἢ μεγάλη διασπορά τῶν τιμῶν μιᾶς σειρᾶς μετρήσεων. Εἶναι μιά ἀπό τίς σπουδαιότερες ἔννοιες, πού ἐμφανίζονται κατὰ τήν ἐπεξεργασία πειραματικῶν δεδομένων. Ἡ ἔννοια τῆς επαναληπτικότητας ἐκφράζεται ποσοτικά μέ τὰ ἑξῆς μέτρα: 1) Εὖρος (Range) 2) Μέση ἀπόκλιση (Average deviation) 3) Τυπική ἀπόκλιση (Standard deviation). Ἐπίσης ὑπάρχουν μερικά παράγωγα μεγέθη, ὅπως εἶναι τὰ σχετικά ἐπὶ τοῖς ἑκατόν πρὸς τὰ τρία παραπάνω μεγέθη καί ἐπίσης ὁ συντελεστής διακύμανσης. Ἀντὶ τοῦ μέτρου επαναληπτικότητας τυπική ἀπόκλιση ( $s$  ἢ  $\sigma$ ) χρησιμοποιεῖται πολλές φορές ἡ διακύμανση ( $s^2$  ἢ  $\sigma^2$ ), πού εἶναι τό τετράγωνο τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης. Ὁ σκοπὸς τοῦ ὑπολογισμοῦ τῶν μέτρων επαναληπτικότητας θά αἰτιολογηθεῖ, ὅταν θά μιλήσουμε γιὰ τὰ ὁριζήματα ἀξιολογιστῆς μιᾶς κεντρικῆς τιμῆς ἑνὸς αποτελέσματος.

### 2. Εὖρος R (Range)

Τὸ εὖρος R εἶναι ἡ διαφορά μεταξὺ τῆς μεγαλύτερης καί τῆς μικρότερης τιμῆς μιᾶς σειρᾶς μετρήσεων σ' ἓνα δείγμα. Ἡ σχέση, πού δίνει τό εὖρος εἶναι



$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (36,$$

Τό εύρος χρησιμοποιείται σάν μέτρο επαναληπτικότητας, όταν ο αριθμός των μετρήσεων είναι μικρός ( $n < 10$ ). Είναι ένα μέτρο επαναληπτικότητας, πού μπορεί νά υπολογιστεῖ πολύ εύκολα καί ἡ κατανόησή του είναι εύκολη καί ἀπό άτομα μέ μικρές ἢ καθόλου γνώσεις στατιστικῆς.

Τό εύρος ἐμφανίζει τά ἴδια μειονεκτήματα, πού ἐμφανίζουν ἡ διάμεση καί ἡ ἀντιπροσωπευτική τιμή (σελ. 39) δηλ. δέν λαβαίνει ὑπ' ὄψη τιμές, πού βρίσκονται ἀνάμεσα στίς ἀκραῖες τιμές τοῦ δείγματος καί ἔτσι χάνονται πληροφορίες, πού περιέχονται σ' αὐτές.

Ἀπό τό εύρος  $R$  είναι δυνατό νά υπολογιστεῖ μιὰ καλή ἐκτίμηση γιά τήν τυπική ἀπόκλιση ἑνός πληθυσμοῦ μέ ἐφαρμογή τῆς σχέσης

$$\sigma_R = C_{n,\infty} \cdot R, \quad (37)$$

ὅπου  $\sigma_R$  = τυπική ἀπόκλιση πληθυσμοῦ ἐκτιμώμενη ἀπό τό εύρος  $R$ .

$C_{n,\infty}$  = σταθερά, πού οἱ τιμές της δίνονται γιά διαφορετικές τιμές  $n$  στή δέκατη στήλη τοῦ πίνακα VII.

Ἡ μέθοδος αὐτή τοῦ κατὰ προσέγγιση υπολογισμοῦ τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης ἰσχύει μέ τήν προϋπόθεση, ὅτι ὁ πληθυσμός πού ἐξετάζουμε ἔχει κανονική κατανομή καί γιά ἀριθμό μετρήσεων στό δείγμα  $n < 10$ .

Ὅπως φαίνεται στήν τελευταία στήλη τοῦ πίνακα VII, ἡ μέθοδος είναι λιγώτερο ἀποδοτική σέ σύγκριση μέ τήν ὀρθόδοξη μέθοδο υπολογισμοῦ τοῦ  $s$  (σελ. 62). Ἄν δηλ. υπολογίσουμε τήν τυπική ἀπόκλιση  $s$  ἀπό τή σχέση  $s^2 = \Sigma(\bar{x} - x_i)^2 / (n-1)$  γιά ἕνα μεγάλο ἀριθμό μετρήσεων καί μετά χωρίσουμε τίς μετρήσεις σέ τυχαῖες διόδους καί υπολογίσουμε ξανά τό  $s$  μέ βάση τή σχέση (37), βρίσκουμε τήν ἴδια τιμή. Ἄν ὅμως χωρίσουμε τίς τιμές σέ πεντάδες καί ἐφαρμόσουμε πάλι τή σχέση (37) δέν βρίσκουμε τήν ἴδια τιμή τοῦ  $s$ . Ἡ σχέση (37) μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ ὄχι μόνο γιά τήν ἐκτίμηση τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης  $\sigma$  σ' ἕνα πληθυσμό ἀπό ἕνα δείγμα (χρήση τοῦ  $C_{n,\infty}$ ), ἀλλά καί τήν ἐκτίμηση τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης  $s$  στό



ΠΙΝΑΚΑΣ VII: Τιμές του  $C_{n,k}$  για τη σχέση  $s=C_n \cdot R$  όταν  $k=1$ , και  $s=C_{n,k} \cdot \bar{R}_{(k)}$  όταν  $k \geq 2$ .  $k=d$ -  
 ριθμός των σειρών,  $n$  = άριθμός των μετρήσεων σε κάθε σειρά.

| Τιμές $C_{n,k}$  |       |       |       |       |       |       |       |       |          |       |      | $C_{n,\infty}/\sqrt{n}$ | Απόδοση |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|------|-------------------------|---------|
| $k \backslash n$ | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 10    | 15    | $\infty$ |       |      |                         |         |
| 2                | 0,709 | 0,781 | 0,813 | 0,826 | 0,840 | 0,847 | 0,862 | 0,870 | 0,886    | 0,627 | 1,00 |                         |         |
| 3                | 0,524 | 0,552 | 0,565 | 0,571 | 0,575 | 0,578 | 0,581 | 0,585 | 0,591    | 0,341 | 0,99 |                         |         |
| 4                | 0,446 | 0,465 | 0,472 | 0,474 | 0,476 | 0,481 | 0,481 | 0,483 | 0,486    | 0,243 | 0,98 |                         |         |
| 5                | 0,403 | 0,417 | 0,420 | 0,422 | 0,424 | 0,426 | 0,427 | 0,427 | 0,430    | 0,192 | 0,96 |                         |         |
| 6                | 0,374 | 0,385 | 0,388 | 0,389 | 0,391 | 0,391 | 0,392 | 0,394 | 0,395    | 0,161 | 0,93 |                         |         |
| 7                | 0,353 | 0,361 | 0,364 | 0,364 | 0,366 | 0,366 | 0,368 | 0,369 | 0,370    | 0,140 | 0,91 |                         |         |
| 8                | 0,338 | 0,344 | 0,346 | 0,347 | 0,347 | 0,348 | 0,350 | 0,351 | 0,351    | 0,124 | 0,89 |                         |         |
| 9                | 0,325 | 0,331 | 0,332 | 0,333 | 0,333 | 0,336 | 0,336 | 0,336 | 0,337    | 0,112 | 0,87 |                         |         |
| 10               | 0,314 | 0,319 | 0,322 | 0,322 | 0,322 | 0,324 | 0,324 | 0,325 | 0,325    | 0,103 | 0,85 |                         |         |

ίδιο τό δείγμα (χρήση  $C_{n,k}$ ). Τό πλεονέκτημα τῆς μεθόδου αὐτῆς τῆς ἐκτίμησης τοῦ  $\sigma$  ἢ  $s$  εἶναι, ὅτι ἡ ἐκτίμηση μπορεῖ νά γίνει ἀπό πειραματικά δεδομένα, πού τυχόν ἔχουν συγκεντρωθεῖ σέ διαφορετικά δείγματα μέ μικρό ἀριθμό μετρήσεων ( $n=2$  ἢ  $3$ ). Ἄν π.χ. θέλουμε νά ἐκτιμήσουμε τήν τυπική ἀπόκλιση μιᾶς μεθόδου καί διαθέτουμε μιᾶ σειρά διπλῶν προσδιορισμῶν, πού ἔγιναν σέ  $k$  διαφορετικά δείγματα, ὑπολογίζουμε ἕνα μέσο εὖρος  $\bar{R}$  ἀπό τή σχέση  $\bar{R}=(\sum R_i)/k$  καί τό ἀντικαθιστοῦμεστή σχέση (37). Ἐπειδή τό  $\bar{R}$  ὑπολογίζεται ἀπό πολλά δείγματα (μεγάλο  $k$ ), τό μέγεθος πού ὑπολογίζουμε εἶναι μιᾶ καλή ἐκτίμηση τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης τῆς μεθόδου. Ὁ ἀριθμός τῶν παραλλήλων προσδιορισμῶν σέ κάθε διαφορετικό δείγμα δέν εἶναι ἀπαραίτητο νά εἶναι ὁπωσδήποτε  $n=2$ . Πρέπει ὅμως ὁ ἀριθμός αὐτός νά εἶναι ὁ ἴδιος σ' ὅλα τά  $k$  διαφορετικά δείγματα, γιά νά εἶναι δυνατή ἡ ἐπιλογή τοῦ  $C_{n,k}$  ἀπό τόν πίνακα VII.

**Παράδειγμα:** Κατά τήν ἀνάπτυξη μιᾶς νέας ἀναλυτικῆς μεθόδου προσδιορίζουμε τήν περιεκτικότητα τριῶν δειγμάτων σέ σίδηρο. Σέ κάθε δείγμα γίνονται 2 προσδιορισμοί μέ ἀντίστοιχα εὖρη τιμῶν  $R_1=0,6$ ,  $R_2=0,5$  καί  $R_3=0,7$ . Ἐκτίμηση τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης μόνο ἀπ' τό πρῶτο δείγμα δίνει  $s=0,709 \times 0,6=0,425$ . Ἡ ἐκτίμηση τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης τοῦ πληθυσμοῦ ἀπ' τό ἴδιο δείγμα δίνει  $\sigma_R=0,886 \times 0,6=0,532$ . Τέλος ἀπ' τά τρία δείγματα ἔχουμε:  $\bar{R}=(0,6+0,5+0,7)/3=0,6$  καί  $s=0,813 \times 0,6=0,488$  (διότι  $C_{n,k}$  γιά  $n=2$  καί  $k=3$  εἶναι  $0,813$ ).

### 3. Μέση Ἀπόκλιση

Τό μέτρο αὐτό ἐπαναληπτικότητας συμβολίζεται μέ τό  $\bar{d}$  καί ὑπολογίζεται ἀπό τό ἄθροισμα τῶν ἀπολύτων ἀποκλίσεων κάθε τιμῆς  $x_i$  ἀπό τή μέση τιμή  $\bar{x}$  καί διαίρεσης μέ τόν συνολικό ἀριθμό τῶν διαφορῶν  $n$ .

$$\bar{d} = \frac{\sum |\bar{x} - x_i|}{n} = \frac{|\bar{x} - x_1| + |\bar{x} - x_2| + \dots + |\bar{x} - x_n|}{n} \quad (38)$$

Δύο ἀπό τά σπουδαιότερα μειονεκτήματα τῆς μέσης ἀπόκλισης, τά ὁποῖα μειώνουν τήν ἀξία της σάν μέτρου ἐπαναλη-



πτικότητας είναι:

1) 'Αν υπολογιστεῖ ἡ μέση απόκλιση  $\bar{d}$  σειρᾶς μεγάλου ἀριθμοῦ πειραματικῶν δεδομένων καί μετά χωριστεῖ ἡ σειρά σέ μικρότερες ὑποομάδες, οἱ τιμές τῶν μέσων αποκλίσεων τῶν ὑποομάδων δείχνουν μεγάλη διασπορά. Εἶναι γνωστό, ὅτι, γιὰ τήν ἀνάπτυξη μεθόδου υπολογισμοῦ ἐνός μέτρου ἐπαναληπτικότητας εἶνα. βασικῆς σημασίας ἡ δυνατότητα τοῦ υπολογισμοῦ του ἀπό μικρό ἀριθμό τιμῶν. Ἄρα ἡ ἀξιοπιστία τῆς μέσης απόκλισης θά εἶναι μικρή, ἐπειδὴ ἀκριβῶς ὑπάρχει ἡ παραπάνω ιδιότητα.

2) Ἀποδεικνύεται, ὅτι ὁ μέσος ὅρος τῶν μέσων αποκλίσεων δυνάδων, τριάδων, πεντάδων καί δεκάδων, πού σχηματίστηκαν ἀπό τιμές σειρᾶς πειραματικῶν δεδομένων, εἶναι ἀντίστοιχα τό 71%, τό 82%, τό 89% καί τό 94% τῆς μέσης απόκλισης ὅλων τῶν τιμῶν ἢ σάν μιά ομάδα.

Ἡ μέση απόκλιση, ὅπως φαίνεται ἀπό τόν τρόπο υπολογισμοῦ της, δίνει ἴση βαρύτητα στίς μεγάλες καί στίς μικρές αποκλίσεις. Ἐπειδὴ ὅμως οἱ μεγάλες καί μικρές αποκλίσεις στήν κανονική κατανομή δέν εἶναι τό ἴδιο πιθανές, ἡ μέση απόκλιση δίνει μικρότερες τιμές ἀπ'ὅτι ἡ τυπική απόκλιση  $s$ . Ἔτσι τὰ ἀποτελέσματα ἐμφανίζονται πιο ἐνθαρρυντικά ἀπό ἀποψη ἐπαναληπτικότητας ἀπ'ὅτι εἶναι στήν πραγματικότητα.

#### 4. Τυπική Ἀπόκλιση (Standard Deviation)

Γιὰ τή φυσική σημασία καί τόν ὁρισμό τῆς τυπικῆς απόκλισης μιλήσαμε σέ προηγούμενο κεφάλαιο (σελ. 34). Ἐκτός ἀπό τίς ἐννοιες, πού συμβολίζονται μέ τὰ γράμματα  $\sigma$  καί  $s$ , ὑπάρχει καί ἡ ἐννοια τῆς παραλλακτικότητας ἢ διακύμανσης, πού συμβολίζεται μέ τό  $\sigma^2$  καί χρησιμοποιεῖται συχνά σάν μέτρο ἐπαναληπτικότητας. Τό  $\sigma^2$  λέγεται καί παραλλακτικότητα ἢ διακύμανση τοῦ πληθυσμοῦ μιᾶς κατανομῆς, γιὰ νά ξεχωρίζει ἀπό τήν παραλλακτικότητα ἢ διακύμανση τοῦ δείγματός, πού συμβολίζεται μέ τό  $s^2$ . Ὅπως ὁ μέσος ὅρος  $\bar{x}$  μερικῶν τιμῶν ἐνός πληθυσμοῦ ἀντιπροσωπεύει ἐκτίμηση τῆς ἀληθοῦς τιμῆς  $\mu$ , ἔτσι καί



ή τυπική απόκλιση του δείγματος  $s$  αποτελεί έκτίμηση της παραμετρικής τυπικής απόκλισης  $\sigma$ . Οι έννοιες  $\sigma$  και  $s$  γίνονται ταυτόσημες για άριθμό μετρήσεων  $n$ , πού τείνει στο άπειρο. Για τόν ύπολογισμό της τυπικής απόκλισης του δείγματος χρησιμοποιείται ή σχέση

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \quad (39)$$

Στήν παραπάνω σχέση, όταν τό  $n \rightarrow \infty$ , τό  $\bar{x} \rightarrow \mu$ , τό  $s$  γίνεται ή τυπική απόκλιση του πληθυσμού  $\sigma$  και ό τύπος (39) γίνεται

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\mu - x_i)^2}{n}} \quad (39a)$$

Η σχέση (39) μπορεί νά μετατραπεί σέ μιά πιο χρήσιμη μορφή, πού άπλουστεύει τόν ύπολογισμό του  $s$ .

Έτσι ή παράσταση  $\sum (\bar{x} - x_i)^2$  άναπτύσσεται ως έξής:

$$\begin{aligned} \sum (\bar{x} - x_i)^2 &= \sum (\bar{x}^2 - 2\bar{x}x_i + x_i^2) \\ &= n\bar{x}^2 - 2\bar{x}\sum x_i + \sum x_i^2 \end{aligned}$$

Είναι όμως  $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$ , όπότε

$$\begin{aligned} \sum (\bar{x} - x_i)^2 &= \sum x_i^2 - 2n\bar{x}^2 + n\bar{x}^2 \\ &= \sum x_i^2 - n\bar{x}^2 \end{aligned}$$

Μέ βάση τούς παραπάνω μετασχηματισμούς ή σχέση (39) γράφεται,

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} (\sum x_i^2 - n\bar{x}^2)} \quad (40)$$

και 
$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[ \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right]} \quad (41)$$

Οι σχέσεις (40) και (41) χρησιμοποιούνται, όταν για τήν έκτέλεση τών πράξεων γίνεται χρήση ύπολογιστικής μηχανής.

Η τυπική απόκλιση μιās μεθόδου μπορεί νά ύπολογιστεί και από άποτελέσματα μετρήσεων, πού έγιναν σέ δείγματα διαφορετικών πληθυσμών. Αν γίνουν συνολικά  $n$  μετρήσεις σέ  $k$  διαφορετικά δείγματα, ή τυπική απόκλιση της μεθόδου ύπολογίζεται στήν περίπτωση αυτή από τόν τύπο:



$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x}_1 - x_{i,1})^2 + \sum (\bar{x}_2 - x_{i,2})^2 + \dots + \sum (\bar{x}_k - x_{i,k})^2}{n-k}} \quad (42)$$

$$\eta \quad s = \sqrt{\frac{\sum \sum (\bar{x}_j - x_{ij})^2}{n-k}} \quad (43)$$

όπου  $\bar{x}_j$  = μέσος όρος τῶν τιμῶν τοῦ  $j$  δείγματος

$x_{i,j}$  = τιμή  $i$  τοῦ  $j$  δείγματος

$n$  = συνολικός ἀριθμός τῶν μετρήσεων

$k$  = ἀριθμός τῶν δειγμάτων.

**Παράδειγμα:** Ὁ προσδιορισμός  $\text{SiO}_2$  σέ τρία διαφορετικά πυριτικά δείγματα δίνει τόν παρακάτω πίνακα τιμῶν (%  $\text{SiO}_2$ ).  
Νά ὑπολογιστεῖ ἡ τυπική ἀπόκλιση τῆς μεθόδου.

#### ΠΙΝΑΚΑΣ VIII

| Δεῖγμα 1 ( $x_{i,1}$ ) | Δεῖγμα 2 ( $x_{i,2}$ ) | Δεῖγμα 3 ( $x_{i,3}$ ) |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| 64,89                  | 47,56                  | 75,16                  |
| 65,04                  | 47,63                  | 74,54                  |
| 65,34                  | 47,02                  | 75,00                  |
|                        | 47,68                  |                        |

Γιά νά ἔχουμε μικροὺς ἀριθμούς κατὰ τοὺς ὑπολογισμούς μετα-  
σχηματίζουμε τίς παραπάνω τιμές τῶν δειγμάτων σύμφωνα μέ  
τοὺς τύπους

Δεῖγμα 1  $x_{i,1} = 100 x_{i,1} - 6500$

Δεῖγμα 2  $x_{i,2} = 100 x_{i,2} - 4750$

Δεῖγμα 3  $x_{i,3} = 100 x_{i,3} - 7500$

Ἔτσι παίρνουμε τόν πίνακα:

| Δεῖγμα 1 ( $x_{i,1}$ ) | Δεῖγμα 2 ( $x_{i,2}$ ) | Δεῖγμα 3 ( $x_{i,3}$ ) |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| -11                    | +6                     | +16                    |
| +4                     | +13                    | -46                    |
| +34                    | -48                    | 0                      |
|                        | +18                    |                        |

Μέ βάση τίς τιμές τοῦ τελευταίου πίνακα ὑπολογίζονται οἱ πα-  
ραστάσεις:



$$\Sigma (X_{i,2} - \bar{X}_2) = 6^2 + 13^2 + 48^2 + 18^2 - \frac{(6+13+48+18)^2}{4} = 2803$$

$$\Sigma (X_{i,3} - \bar{X}_3) = 16^2 + 46^2 + 0^2 - \frac{(16+46+0)^2}{3} = 2072$$

$$\Sigma \Sigma (X_{i,j} - \bar{X}_j)^2 = 1050 + 2803 + 2072 = 5925$$

Εφαρμογή του τύπου (43) με  $n=10$  και  $k=3$  μās δίνει

$$s = \sqrt{\frac{5925}{10-3}} = 29,08$$

Λαμβάνοντας υπ' όψη τις τιμές πρό του μετασχηματισμού, τό  $s$  θά είναι  $s=0,29\% \text{ SiO}_2$  σέ απόλυτες μονάδες.

Στήν αναλυτική χημεία παίρνουμε συχνά διπλές τιμές γιά κάθε αναλυόμενο δείγμα. Αν παραστήσουμε μέ  $x'$  καί  $x''$  τις δύο τιμές πού ανήκουν σ' ένα δείγμα, τότε ο μέσος όρος αúτων είναι  $\bar{x} = (x' + x'')/2$ . Στήν περίπτωση αúτη ο τύπος υπολογισμού της τυπικής απόκλισης της μεθόδου είναι

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma (x'_i - x''_i)^2}{2k}}, \quad (44)$$

όπου  $k$  ο αριθμός τών δειγμάτων, στά όποια κάναμε τις διπλές αναλύσεις.

Τό παρακάτω παράδειγμα δείχνει τόν τρόπο εφαρμογής της μεθόδου, πού περιγράφουμε πιο πάνω.

**Παράδειγμα:** Κατά τόν προσδιορισμό  $N_i$  σέ χάλυβα βρέθηκαν οι τιμές του πιο κάτω πίνακα, πού αντιστοιχοúν σέ διπλές τιμές έξη διαφορετικών δειγμάτων ( $k=6$ ).

| Αριθ. Δείγματος | $x'$<br>(% $N_i$ ) | $x''$<br>(% $N_i$ ) | $ x' - x'' $ | $(x' - x'')^2$ |
|-----------------|--------------------|---------------------|--------------|----------------|
| 1               | 1,88               | 1,89                | 0,01         | 0,0001         |
| 2               | 1,37               | 1,38                | 0,01         | 0,0001         |
| 3               | 1,85               | 1,89                | 0,04         | 0,0016         |
| 4               | 2,41               | 2,46                | 0,05         | 0,0025         |
| 5               | 1,73               | 1,73                | 0,00         | 0,0000         |
| 6               | 1,16               | 1,21                | 0,05         | 0,0025         |
|                 |                    |                     |              | 0,0068         |

Ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση θά εἶναι:

$$s = \sqrt{\frac{0,0068}{2 \times 6}} = \sqrt{\frac{0,068}{12}} = 0,024\% N_i$$

Ἡ ἐκτίμηση τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης μπορεῖ νά γίνει καί ἀπό τὸ εὔρος R μικροῦ ἀριθμοῦ μετρήσεων, ὅπως ἀναφέραμε στή σελίδα 58.

**Συντελεστής διακύμανσης.** Εἶναι παράγωγο μέτρο ἐπαναληπτικότητας ἐνός πληθυσμοῦ. Εἶναι ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση τῆς μεθόδου, πού ἔχει ἐκφραστεῖ σάν % ποσοστὸ τοῦ μέσου ὁρου. Ὁ συντελεστής διακύμανσης λέγεται καί *σχετικὴ τυπικὴ ἀπόκλιση*. Μὲ τὸν ἴδιο τρόπο μποροῦν νά ἐκφραστοῦν σάν σχετικὰ μεγέθη καί τὸ εὔρος R καί ἡ μέση ἀπόκλιση  $\bar{d}$ . Οἱ συντελεστὲς αὗτοί δίνονται ἀπὸ τὶς σχέσεις:

$$\sigma_{ox} = \frac{\sigma_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100, \quad R_{ox} = \frac{R}{\bar{x}} \cdot 100, \quad \bar{d}_{ox} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (45)$$

**Παράδειγμα:** Ὁ μέσος ὁρος μετρήσεων κάποιου μεγέθους εἶναι  $\bar{x}=50,0$  καί ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση, τὸ εὔρος καί ἡ μέση ἀπόκλιση εἶναι ἀντίστοιχα 2,0, 1,8 καί 3,0. Τὰ σχετικὰ μεγέθη θά εἶναι:

$$\sigma_{ox} = \frac{2,00}{50,0} \cdot 100 = 4\% \quad R_{ox} = \frac{1,8}{50} \cdot 100 = 3,6\% \quad \text{καί}$$

$$\bar{d}_{ox} = \frac{3,0}{50,0} \cdot 100 = 6\%.$$

Πολλές φορές ἀπὸ μεγάλο ἀριθμὸ πειραματικῶν δεδομένων ἐνός πληθυσμοῦ θέλουμε νά ὁπολογίσουμε ἐκτιμήσεις γιὰ τὶς παραμέτρους  $\mu$  καί  $\sigma$ . Σ'αὐτές τὶς περιπτώσεις ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ἐξισώσεων (16) καί (40) δέν εἶναι εὐκόλη στὴν πράξη. Ἐξω ἀπὸ τὴ δυσκολία αὕτη ἡ ἐκτίμηση τοῦ  $\mu$  μὲ τὸν μέσο ὁρο  $\bar{x}$  δέν εἶναι καί σωστὴ, γιὰτὶ δέν λαβαίνουμε ὑπ'ὄψη τὴν συχνότητα, μὲ τὴν ὁποία ὑπάρχουν οἱ διάφορες τιμές  $x$ . Ἡ πορεία ὑπολογισμοῦ πού ἀκολουθοῦμε εἶναι:

- 1) Ὁμαδοποιοῦμε τὰ πειραματικὰ δεδομένα, ἀφοῦ πρῶτα



καθορίσουμε ένα πλάτος  $\Pi$  για κάθε ομάδα. Αν π.χ. έχουμε μετρήσεις, που έχουν τιμές στην περιοχή από 10 μέχρι 15, χωρίζουμε τις μετρήσεις σε 5 ομάδες με περιοχές 10,0-10,9, 11,0-11,9, 12,0-12,9, 13,0-13,9 και 14,0-14,9. Τό πλάτος είναι  $\Pi=1,0$ . Κάθε ομάδα  $X_i$  χαρακτηρίζεται με τη μεσαία τιμή της. Π.χ. 10,5, 11,5, 12,5, 13,5, 14,5.

2) Βρίσκουμε τη συχνότητα  $f_i$ , με την οποία υπάρχουν οι τιμές  $x_i$  μέσα σε κάθε ομάδα  $X_i$ .

3) Εκτιμούμε τον παραμετρικό μέσο όρο  $\mu$  με μία τιμή από αυτές που χαρακτηρίσαμε τις ομάδες (οποιαδήποτε) και τη συμβολίζουμε με  $\mu_{\text{εκτ.}}$  (π.χ.  $\mu_{\text{εκτ.}}=12,5$ ).

4) Σχηματίζουμε τις αποκλίσεις  $D_i = X_i - \mu_{\text{εκτ.}}$  (άλγεβρικές όχι απόλυτες).

5) Υπολογίζουμε τα γινόμενα  $f_i \cdot D_i$  και  $f_i \cdot D_i^2$  για κάθε ομάδα τιμών.

6) Τακτοποιούμε τα επεξεργασμένα αποτελέσματα σε ένα πίνακα με στήλες  $X_i$ ,  $f_i$ ,  $D_i$ ,  $f_i \cdot D_i$  και  $f_i \cdot D_i^2$ .

7) Υπολογίζουμε  $\mu$  και  $\sigma$  από τις σχέσεις

$$\mu = \mu_{\text{εκτ.}} + \Pi \frac{\sum (f_i \cdot D_i)}{n} \quad (46)$$

$$\sigma^2 = \Pi^2 \left[ \sum (f_i \cdot D_i^2) - \frac{\sum (f_i \cdot D_i)^2}{n} \right] \frac{1}{n-1} \quad (47)$$

**Παράδειγμα:** Σε πείραμα μελέτης κάποιου πληθυσμού συγκεντρώσαμε 47 τιμές. Με βάση την πορεία που περιγράψαμε πιο πάνω καταστρώσαμε τον πίνακα

| $X_i$  | $f_i$ | $D_i$ | $f_i \cdot D_i$ | $f_i \cdot D_i^2$ |                                         |
|--------|-------|-------|-----------------|-------------------|-----------------------------------------|
| 10,5   | 2     | -2    | -4              | 8                 | $\Pi=1$<br><br>$\mu_{\text{εκτ.}}=12,5$ |
| 11,5   | 9     | -1    | -9              | 9                 |                                         |
| 12,5   | 27    | 0     | 0               | 0                 |                                         |
| 13,5   | 8     | 1     | 8               | 8                 |                                         |
| 14,5   | 1     | 2     | 2               | 4                 |                                         |
| Σύνολα | 47    |       | -3              | 29                |                                         |



$$\mu = 12,5 + 1 \cdot \frac{(-3)}{47} = 12,44$$

$$\sigma = 1^2 \left[ 29 - \frac{(-3)^2}{47} \right] \frac{1}{46} = 0,63 \quad \text{και} \quad \sigma = \sqrt{0,63} = 0,8$$

### 5. Βαθμοί Έλευθερίας

Γιά να υπολογίσουμε την τυπική απόκλιση  $s$  μιᾶς σειράς πειραματικῶν δεδομένων, μέ βάση τή σχέση (39), διαιρούμε τό άθροισμα τῶν τετραγώνων τῶν αποκλίσεων κάθε τιμῆς  $x_i$  μέ τήν παράσταση  $(n-1)$ . Ἀντίθετα στή σχέση (39α) διαιρούμε μέ τό  $n$ . Ὁ ὅρος  $(n-1)$  αντιπροσωπεύει τούς βαθμούς έλευθερίας και συμβολίζεται μέ τό  $\nu$  ( $\nu = n-1$ ). Οἱ βαθμοί έλευθερίας μιᾶς στατιστικῆς κατανομῆς ὀρίζονται μέ τό  $\nu$  ἀριθμό τῶν ανεξαρτήτων παρατηρήσεων  $n$  ἐλαττωμένο τόσο, ὅσο εἶναι ὁ ἀριθμός τῶν παραμέτρων τῆς κατανομῆς, πού υπολογίζονται ἀπό τίς παρατηρήσεις. Ὁ ἀριθμός τῶν παραμέτρων πού υπολογίζουμε ἀπό τά πειραματικά δεδομένα σέ άλλες περιπτώσεις μπορεῖ νά αντιπροσωπεύει περιορισμούς, πού βάζουμε κατά τήν έπεξεργασία πειραματικῶν δεδομένων.

Ὁ ὅρος "βαθμοί έλευθερίας" στή στατιστική έχει τήν ἴδια σημασία πού έχει στή Γεωμετρία και τή Φυσική. Ἐνα σημεῖο π.χ. πού ἡ θέση του περιγράφεται ἀπό τρεῖς παραμέτρους (έλεύθερο στόν τριδιάστατο χῶρο) έχει τρεῖς βαθμούς έλευθερίας. Ὅταν ἡ κίνησή του περιορίζεται πάνω σ' ἓνα ἐπίπεδο καθωρισμένο, έχει δύο βαθμούς έλευθερίας, γιατί ἡ θέση του περιγράφεται αὐστηρά ἀπό δύο παραμέτρους. Τέλος ὅταν τό σημεῖο ὀποχρεωθεῖ νά κινεῖται πάνω σέ μιᾶ εὐθεῖα γραμμή, ἡ θέση του περιγράφεται ἀπό μιᾶ παράμετρο και έχει ἓνα βαθμό έλευθερίας.

Σ' ἓνα γνωστό πληθυσμό  $n$  παρατηρήσεων, πού κατανέμεται κανονικά, οἱ παράμετροι  $\mu$  και  $\sigma$  εἶναι σταθερές και ανεξάρτητες ἀπό τίς μετρήσεις  $n$ . Δηλ. οἱ βαθμοί έλευθερίας θά εἶναι  $\nu = n - 0 = n$ . Ἀντίθετα σέ μιᾶ κατανομή δείγματος (άγνώστου

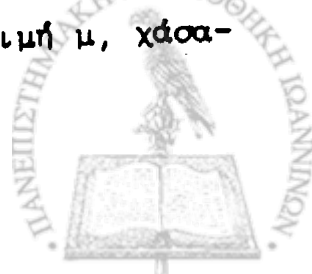


πληθυσμού) μικρού αριθμού  $n$  παρατηρήσεων τό  $\bar{x}$  υπολογίζεται από τις  $n$  διαφορετικές τιμές  $x_i$  και μπαίνει άμέσως ένας περιορισμός στις τιμές  $x_i$ : Πρέπει νά ικανοποιούν τή σχέση  $\Sigma(\bar{x}-x_i)=0$ . Μόνο  $(n-1)$  αποκλίσεις μπορεί νά είναι ανεξάρτητες μεταβλητές, ή μία καθορίζεται άυστηρά από τή σχέση  $\Sigma(\bar{x}-x_i)=0$ , πού μπήκε σάν περιορισμός. Σέ 3 μετρήσεις π.χ.  $x_1, x_2, x_3$  γιά νά έχουν άθροισμα  $x_1+x_2+x_3=3\bar{x}$  πρέπει νά ισχύει και ή σχέση

$$(\bar{x}-x_1)+(\bar{x}-x_2)+(\bar{x}-x_3)=0 \quad (48)$$

“Αν δώσουμε τις τιμές σέ δύο από τις τρεις διαφορές ( $n=3-1=2$ ), ή τρίτη διαφορά είναι άυστηρά καθωρισμένη, έπειδή υπάρχει ο περιορισμός, ότι τό άθροισμά τους πρέπει νά είναι μηδέν.

Γιά νά καταλάβουμε καλύτερα τήν έννοια τών βαθμών έλευθερίας δίνουμε ένα παράδειγμα από τήν πράξη: Μé μία νέα μέθοδο προσδιορίζουμε τή συγκέντρωση ενός προτύπου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης γιά ένα συστατικό. Σκοπός του πειράματος είναι νά προσδιορίσουμε τήν έπαναληπτικότητα τής μεθόδου. Στήν περίπτωση αυτή τις αποκλίσεις τών τιμών  $x_1, x_2, x_3, \dots$  μπορούμε νά τις υπολογίσουμε από τήν άληθή τιμή  $\mu$ , πού είναι γνωστή (πρότυπο διάλυμα). “Αν ή μέθοδος δέν έχει συστηματικό σφάλμα, ο όρος  $\Sigma(\mu-x_i)^2$  θά διαιρεθεϊ μέ τόν αριθμό  $n$  και όχι μέ τό  $(n-1)$ . Αυτό γίνεται, γιατί καμιά παράμετρος τής κατανομής, πού εμφανίζεται και στήν παράσταση  $\Sigma(\mu-x_i)^2$ , δέν υπολογίζεται από τις τιμές  $x_1, x_2, \dots$ . “Η σχέση  $\Sigma(\mu-x_i)=0$  δέν ισχύει σ’αυτή τήν περίπτωση. “Αντίθετα αν τό διάλυμα πού χρησιμοποιούμε δέν είναι πρότυπο (τό  $\mu$  δέν είναι γνωστό), πρέπει από τις τιμές  $x_1, x_2, x_3, \dots$  νά υπολογίσουμε τή μέση τιμή  $\bar{x}$  και μέ βάση αυτή τήν τιμή νά σχηματίσουμε τό άθροισμα  $\Sigma(\bar{x}-x_i)^2$ . Γιά τόν υπολογισμό τής τυπικής απόκλισης στή δεύτερη περίπτωση θά διαιρέσουμε μέ  $(n-1)$ . Οι βαθμοί έλευθερίας έλαττώνονται κατά ένα, έπειδή υπολογίσαμε τό  $\bar{x}$ . Μέ τό νά μή γνωρίζουμε λοιπόν τήν άληθή τιμή  $\mu$ , χάσαμε ένα βαθμό έλευθερίας.



Στήν περίπτωση πού έχουμε  $n$  μετρήσεις σέ  $k$  διαφορετικά δείγματα (σχέση 43), οί βαθμοί έλευθερίας είναι  $(n-k)$ , γιατί από τίς  $n$  ανεξάρτητες μετρήσεις υπολογίζονται  $k$  παράμετροι γιά τήν πλήρη περιγραφή τής κατανομής.

#### 6. Έπαναληπτικότητα τοῦ Μέσου Όρου

Έχουμε δεῖ, ὅτι ἡ μέση τιμή  $\bar{x}$  ἀντιπροσωπεύει τήν καλύτερη ἐκτίμηση τής ἀληθοῦς τιμής  $\mu$ . Ἐπίσης έχουμε μάθει, ὅτι, ὅσο ὁ ἀριθμός τῶν μετρήσεων μεγαλώνει, τόσο καί ἡ μέση τιμή πλησιάζει πιά κοντά στήν ἀληθῆ τιμή. Τό τελευταῖο εἶναι σωστό, ὅταν δέν ὑπάρχουν συστηματικά σφάλματα στή μέθοδο, πού χρησιμοποιοῦμε. Ὁ μέσος ὅρος  $\bar{x}$  ἀκολουθεῖ κανονική κατανομή (ἂν ὁ πληθυσμός ἀκολουθεῖ κανονική κατανομή) μέ τυπική ἀπόκλιση  $s_{\bar{x}} = s/\sqrt{n}$  ἢ  $\sigma_{\bar{x}} = \sigma/\sqrt{n}$ .

Ἀπ'τίς παραπάνω σχέσεις ἡ πρώτη ἰσχύει, ὅταν ἡ τυπική ἀπόκλιση τής κατανομής δέν εἶναι γνωστή καί υπολογίζεται ἀπό δείγμα τοῦ πληθυσμοῦ, ἐνῶ ἡ δεύτερη ὅταν ἡ τυπική ἀπόκλιση εἶναι γνωστή ἢ ἔχει προσδιοριστεῖ ἀπό μεγάλο ἀριθμό παρατηρήσεων. Οἱ σχέσεις αὐτές φανερώνουν ἀκόμα, ὅτι ἡ ἀπόκλιση τής μέσης τιμής  $\bar{x}$  ἀπό τήν ἀληθῆ τιμή  $\mu$  εἶναι ἀνάλογη πρός τήν τυπική ἀπόκλιση τής μιᾶς μετρήσεως καί ἀντίστροφα ἀνάλογη πρός τήν τετραγωνική ρίζα τῶν παρατηρήσεων. Ἄν λάβουμε ὑπόψη τίς σχέσεις (40) καί (42), πού δίνουν τήν τυπική ἀπόκλιση τής μιᾶς μέτρησης σ'ένα πείραμα  $n$  παρατηρήσεων καί τήν σχέση  $s_{\bar{x}} = s/\sqrt{n}$ , καταλήγουμε στήν ἐξίσωση

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}{n(n-1)}} \quad (49)$$

Ἡ τυπική ἀπόκλιση τοῦ μέσου ὁρου, πού δίνεται ἀπό τή σχέση  $s_{\bar{x}} = s/\sqrt{n}$  ἢ ἀπό τή σχέση (49), ἰσχύει μέ τήν προϋπόθεση, ὅτι ἡ τυπική ἀπόκλιση ἔχει υπολογιστεῖ ἀπό μικρό ἀριθμό παρατηρήσεων καί ἀντιπροσωπεύει τό σφάλμα τοῦ μέσου ὁρου μέ στατιστική βεβαιότητα 68,26%.

Γενικώτερα ἡ τυπική ἀπόκλιση τοῦ μέσου ὁρου δίνεται ἀπό τή σχέση



$$s_x = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{t}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \quad (50)$$

Τό  $t$  είναι ή παράσταση  $(\mu - \bar{x})/s_x$ , πού άκολουθεϊ κατανομή "Student". Ή τιμή τής σταθεράς  $t$  έξαρτάται, όπως γνωρίζουμε (σελ 48), από τόν άριθμό τών μετρήσεων και από τό επίπεδο άξιοπιστίας. Ο παρακάτω πίνακας δίνει τίς τιμές του  $t/\sqrt{n}$ , πού χρειάζονται για τόν ύπολογισμό του  $s_x$  στή σχέση (50) για στατιστική βεβαιότητα 95% και 99%.

## ΠΙΝΑΚΑΣ VIII

Τιμές του  $t$  και  $t/\sqrt{n}$  για διαφόρους βαθμούς έλευθερίας  $v$  και διάφορα επίπεδα άξιοπιστίας

| Βαθμός έλευθερίας<br>( $v=n-1$ ) | t     |       | $t/\sqrt{n}$ |       |
|----------------------------------|-------|-------|--------------|-------|
|                                  | 95%   | 99%   | 95%          | 99%   |
| 1                                | 12,71 | 63,66 | 9,01         | 45,15 |
| 2                                | 4,30  | 9,92  | 2,49         | 5,75  |
| 3                                | 3,18  | 5,84  | 1,59         | 2,92  |
| 4                                | 2,78  | 4,60  | 1,24         | 2,06  |
| 5                                | 2,57  | 4,03  | 1,05         | 1,65  |
| 6                                | 2,45  | 3,71  | 0,92         | 1,40  |
| 7                                | 2,36  | 3,50  | 0,84         | 1,24  |
| 8                                | 2,31  | 3,36  | 0,77         | 1,12  |
| 9                                | 2,26  | 3,25  | 0,72         | 1,03  |
| 10                               | 2,23  | 3,17  | 0,67         | 0,96  |

Αν ή τυπική άπόκλιση τής μεθόδου (ή του πληθυσμού) είναι γνωστή, τότε ή τυπική άπόκλιση του μέσου όρου θα είναι

$$\sigma_{\bar{x}} = z \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (51)$$

Οί τιμές του  $z$  έξαρτώνται μόνο από τό επίπεδο άξιοπιστίας και είναι άνεξάρτητες από τόν άριθμό, τών μετρήσεων στο δείγμα. Τό  $z$  έχει τιμές 1,0, 1,96, 2,57 αντίστοιχα για τά επίπεδα άξιοπιστίας 68,26%, 95% και 99%.



Ο όρος  $t \cdot s / \sqrt{n}$  εκφράζει τό τυπικό σφάλμα. Όταν τό  $s$  δίνεται σε σχετικές % μονάδες (σελ. 65), ο όρος  $t \cdot s_{ox} / \sqrt{n}$  εκφράζει τό σχετικό % τυπικό σφάλμα.

Αν ο μέσος όρος  $\bar{x}$  υπολογιστεί από τούς μέσους όρους  $\bar{x}_j$  πού παίρνουμε σε  $k$  διαφορετικά δείγματα, ή τυπική απόκλιση του μέσου όρου δίνεται από τή σχέση

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{k \cdot n \cdot (n-1)} \sum (\bar{x}_j - \bar{x}_{ij})^2} \quad (52)$$

Από τά παραπάνω, πού έκθέσαμε για τήν τυπική απόκλιση του μέσου όρου, βγαίνει τό συμπέρασμα, ότι ή αληθής τιμή πρέπει νά δίνεται με τίς σχέσεις

$$\mu = \bar{x} \pm z \cdot s_{\bar{x}} \quad (\text{όταν ή μέθοδος είναι γνωστή ή αναγνωρισμένη}) \quad (53)$$

$$\text{ή} \quad \mu = \bar{x} \pm t \cdot s_{\bar{x}} \quad (\text{όταν ή τυπική απόκλιση της μεθόδου δεν είναι γνωστή}) \quad (54)$$

Σέ μιά έκθεση πειραματικής δουλειάς ή εκτίμηση του  $\mu$  μόνον με τό μέσο όρο  $\bar{x}$  είναι άτελής, όταν δεν δίνονται ο άριθμός μετρήσεων  $n$  καί ή τυπική απόκλιση  $s$  της μεθόδου. Η απόδοση του  $\mu$  με τίς παραπάνω σχέσεις (53) καί (54) είναι πληρέστερη, γιατί τό μέγεθος  $s_{\bar{x}}$  περιλαμβάνει καί τόν άριθμό  $n$  καί τό  $s$ . Στίς σχέσεις (53) καί (54) υπάρχει επίσης καί ή αξιοπιστία, με τήν όποία δίνεται τό αποτέλεσμα (τιμή  $z$  ή  $t$ )

Στό σημείο αυτό πρέπει νά τονιστεί, ότι μετά τή λήψη τεσσάρων ή πέντε μετρήσεων ή λήψη περισσοτέρων μετρήσεων δεν αλλάζει σοβαρά τόν όρο  $s_{\bar{x}}$ , ενώ βελτιώνει δραστικά τόν μέσο όρο  $\bar{x}$ .

Γιά νά καταλάβουμε τόν παραπάνω τρόπο παρουσίασης αποτελεσμάτων, δίνουμε τό πιο κάτω παράδειγμα.

**Παράδειγμα:** Γίνονται τέσσερες αναλύσεις σε όρυκτό χαλκού καί βρίσκονται τιμές για τήν % περιεκτικότητα του χαλκού στο δείγμα: 65,3%, 65,2%, 65,7% καί 64,9%. Νά υπολογιστούν: 1) Ο μέσος όρος  $\bar{x}$ . 2) Η τυπική απόκλιση  $s_{\bar{x}}$  της μεθόδου. 3) Η τυπική απόκλιση του μέσου όρου  $s$ . 4) Τό απο-



τέλεσμα νά δοθεῖ μέ αξιοπιστία 95% καί 99%.

**Λύση:** Καταστρώνουμε τόν πίνακα

| Ἀριθμ. Δείγματος<br>n | %Cu<br>x | $\bar{x} - x_i$ | $(\bar{x} - x_i)^2$ |
|-----------------------|----------|-----------------|---------------------|
| 1                     | 65,3     | 0               | 0                   |
| 2                     | 65,2     | -0,1            | 0,01                |
| 3                     | 65,7     | +0,4            | 0,16                |
| 4                     | 64,9     | -0,4            | 0,16                |

$$\bar{x} = 65,3\% , \quad \Sigma (\bar{x} - x_i)^2 = 0,33$$

$$s = \sqrt{\frac{0,33}{3}} \approx 0,3 , \quad s_{\sigma x} = \frac{0,3}{65,3} 100 \approx 0,45\%$$

Ἀπό τόν πίνακα VIII σελ. 70 παίρνουμε τίς τιμές τοῦ  $t/\sqrt{n}$  γιά  $n=3$  (βαθμοί ἐλευθερίας  $n-1=3$ ). Οἱ τιμές αὐτές εἶναι 1,60 καί 2,92 γιά αξιοπιστία 95% καί 99% ἀντίστοιχα. Οἱ τιμές τοῦ  $s_{\bar{x}}$  θά εἶναι:

$$s_{\bar{x}} = 1,60 \cdot 0,3 \approx 0,5\% \quad (95\% \text{ αξιοπιστία})$$

$$s_{\bar{x}} = 2,92 \cdot 0,3 \approx 0,9\% \quad (99\% \text{ αξιοπιστία})$$

Ἡ ἀληθής τιμή θά δοθεῖ:

$$\mu = 65,3 \pm 0,5\% \quad (95\% \text{ αξιοπιστία})$$

$$\mu = 65,3 \pm 0,9\% \quad (99\% \text{ αξιοπιστία})$$

### 7. Ὅρια ἢ Ἐπίπεδα Ἀξιοπιστίας (ἢ ὅρια πιστότητας, **Confidence Limits**)

Ἡ παρουσίαση αποτελέσματος μιᾶς πειραματικῆς δουλειᾶς μέ τό μέσο ὄρο  $\bar{x}$  καί τό τυπικό σφάλμα ἰσοδυναμεῖ μέ καθορισμό ἑνός διαστήματος, μέσα στό ὁποῖο βρίσκεται ἡ ἀληθής τιμή  $\mu$  μέ βεβαιότητα, πού καθορίζεται ἀπό τήν τιμή τοῦ  $z$  ἢ τοῦ  $t$ . Τό διάστημα αὐτό ὀρίζεται ἀπό δύο τιμές, πού λέγονται **ὅρια πιστότητας**. Τά ὅρια πιστότητας προσδιορίζονται: α) Ἀπό τό μέγεθος τοῦ δείγματος (μέσος ὄρος  $\bar{x}$ ), β) ἀπό τή στατιστική διακύμανση καί γ) ἀπό τό βαθμό αξιο-

πιστίας με την οποία θέλουμε να δώσουμε το αποτέλεσμα. Υποθέτουμε, ότι έχουμε μια σειρά πειραμάτων, πού στο καθένα γίνονται 25 μετρήσεις. Αν η αληθής τιμή του μεγέθους πού προσδιορίζουμε είναι  $\mu$ , τότε ο μέσος όρος  $\bar{x}$  ακολουθεῖ κανονική κατανομή με παραμέτρους  $\mu$  καί  $\sigma/\sqrt{25}$ . Αυτό σημαίνει, ότι τά 95% τῶν μέσων ὁρων  $\bar{x}$  (πού ὁ καθένας βγαίνει ἀπό 25 μετρήσεις) θά βρίσκονται μέσα στά ὅρια  $\mu - 1,96 \cdot \sigma/\sqrt{25}$  καί  $\mu + 1,96 \cdot \sigma/\sqrt{25}$ . Τό ἴδιο συμπέρασμα συμβολίζεται καί σάν

$$P\left\{\mu - \frac{1,96 \cdot \sigma}{5} < \bar{x} < \mu + \frac{1,96 \cdot \sigma}{5}\right\} = 0,95 \quad (55)$$

Ἡ σχέση (55) διαβάζεται: Ἡ πιθανότητα νά ἰσχύει ἡ σχέση

$$\mu - \frac{1,96 \cdot \sigma}{5} < \bar{x} < \mu + \frac{1,96 \cdot \sigma}{5} \quad (56)$$

εἶναι 0,95.

Ἡ ἀνισότητα (56) μπορεῖ νά γραφεῖ καί σάν

$$\bar{x} - \frac{1,96 \cdot \sigma}{5} < \mu < \bar{x} + \frac{1,96 \cdot \sigma}{5} \quad (57)$$

ὁπότε θά ἰσχύει καί ἡ σχέση

$$P\left\{\bar{x} - \frac{1,96 \cdot \sigma}{5} < \mu < \bar{x} + \frac{1,96 \cdot \sigma}{5}\right\} = 0,95 \quad (58)$$

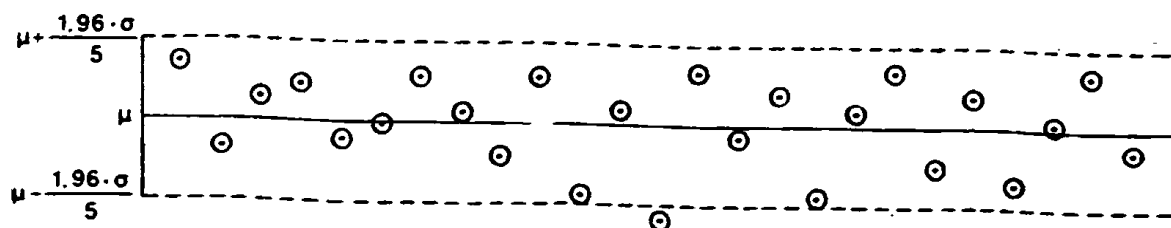
Οἱ ἐρμηνεῖες τῶν ἐξισώσεων (55) καί (58) ἀπό τήν ἀποψη πιθανότητας νά ἰσχύουν μεταξύ  $\bar{x}$  καί  $\mu$  εἶναι οἱ ἀκόλουθες:

Σχέση (55): Σέ μία σειρά πειραμάτων τῶν 25 μετρήσεων τό καθένα 95% τῶν πειραμάτων θά δίνουν μέσο ὁρο  $\bar{x}$ , πού θά βρίσκεται στό διάστημα  $\mu \pm 1,96 \cdot \sigma/5$ .

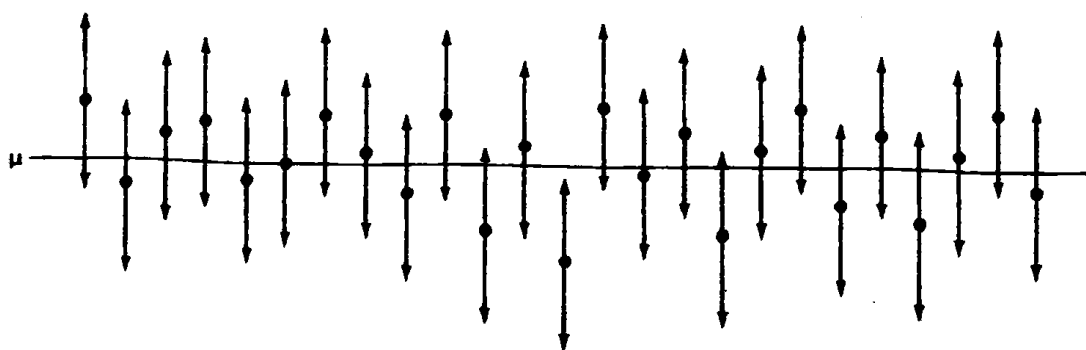
Σχέση (58): Σέ σειρά πειραμάτων τῶν 25 μετρήσεων τό καθένα 95% τῶν πειραμάτων καθορίζουν ἕνα διάστημα  $\bar{x} \pm 1,96 \cdot \sigma/5$ , πού περιέχει τήν ἀληθῆ τιμή  $\mu$ .

Ἡ γεωμετρική παράσταση τῶν παραπάνω συμπερασμάτων δίνεται μέ τά σχήματα 19α καί 19β.





(α)



(β)

Σχήμα 19: Γεωμετρική παράσταση των ορίων αξιοπιστίας. Μόνο σημεία που βρίσκονται μέσα στην ταινία 95% στο σχήμα (α) καθορίζουν στο σχήμα (β) ένα διάστημα, που περιέχει την αληθή τιμή  $\mu$ .

Τό διάστημα  $\bar{x} \pm \frac{1,96 \cdot \sigma}{5}$  στο παραπάνω παράδειγμα λέγεται 95% - δ ι α σ τ η μ α α ξ ι ο π ι σ τ ι α ς του  $\mu$ . Τά άκρατα σημεία του διαστήματος αυτού λέγονται 95% - δ ρ ι α α ξ ι ο π ι σ τ ι α ς. Όλα όσα έχουν εκτεθεί για τά δρια αξιοπιστίας ισχύουν μέ την προϋπόθεση, ότι δέν υπάρχουν συστηματικά σφάλματα στην εφαρμοζόμενη μέθοδο. Αντίθετα οί παραπάνω σχέσεις μπορούν νά χρησιμοποιηθούν για τή διερεύνηση ύπαρξης συστηματικῶν σφαλμάτων κατά τήν εφαρμογή νέας μεθόδου. Αν π.χ. παρατηρηθοῦν μεγαλύτερες αποκλίσεις  $|\mu - \bar{x}|$  άπ'ότι τό  $1,96 \cdot \sigma$  σέ ποσοστό μεγαλύτερο του 95%, αυτό σημαίνει, ότι υπάρχει συστηματικό σφάλμα κατά τήν εφαρμογή τής μεθόδου. Οί αριθμοί 1,96 καί 2,58 μέ τούς όποιους πολλαπλασιάζεται η τυπική απόκλιση σ τής μεθόδου ή τυπική απόκλιση  $\sigma_{\bar{x}}$  του μέσου όρου, όταν πρόκειται νά καθορισθοῦν αντίστοιχα τά δρια αξιοπιστίας 95% καί 99%, εἶναι οί τιμές τής συνάρτησης  $z = (\mu - \bar{x}) / \sigma_{\bar{x}}$ , πού μπαίνει σάν παράμετρος στή μαθηματική

σχέση, πού περιγράφει τήν κανονική κατανομή (έξίσωση 14 σελ. 31).

Ἡ χρήση τῶν ἀριθμῶν 1,96 καί 2,58 εἶναι σωστή μόνο στήν περίπτωση, πού τό τό σ εἶναι γνωστό σάν τυπική απόκλιση καθιερωμένης καί ἀπόλυτα ἐλεγχόμενης μεθόδου ἥ ἔχει ὑπολογιστεῖ ἀπό μεγάλο ἀριθμό ( $n > 30$ ) μετρήσεων κατά τήν ἀνάπτυξη τῆς μεθόδου. Γενικώτερα τά ὅρια ἀξιοπιστίας τῆς ἀληθοῦς τιμῆς  $\mu$  δίνονται ἀπό τή σχέση

$$\mu = \bar{x} \pm z_{(p)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (59)$$

ὅπου  $z_{(p)}$  εἶναι ἡ τιμή τῆς παραμέτρου  $z$  γιά στατιστική βεβαιότητα  $p$  καί  $\sigma$  ἡ τυπική απόκλιση τῆς μεθόδου. Ἡ σχέση (59) γράφεται καί σάν

$$\mu = \bar{x} \pm z_{(p)} \cdot \sigma_{\bar{x}} \quad (60)$$

Ὅταν τό σ δέν εἶναι γνωστό καί ὑπολογίζεται ἀπό μικρό ἀριθμό παρατηρήσεων, οἱ τιμές 1,96 καί 2,58 πρέπει νά ἀντικατασταθοῦν μέ τίς τιμές τῆς συνάρτησης  $t = (\mu - \bar{x}) / s_{\bar{x}}$  γιά στατιστική βεβαιότητα 95% καί 99% καί βαθμούς ἐλευθερίας  $\nu = n - 1$  (σελ. 48). Τό τυπικό σφάλμα στήν περίπτωση αὐτή δίνεται ἀπό τή σχέση

$$\text{Τυπικό σφάλμα} = t_{(p, \nu)} \cdot s_{\bar{x}} \quad (61)$$

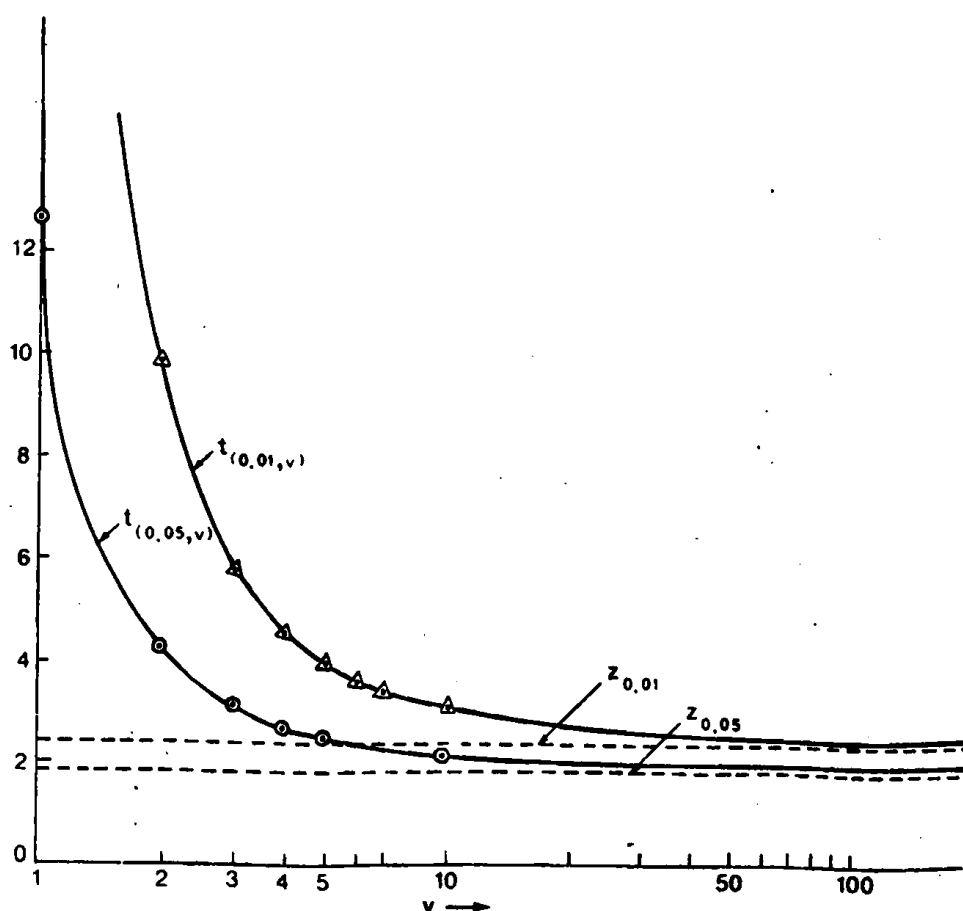
καί τό σχετικό τυπικό σφάλμα ἀπό τή σχέση

$$\text{Σχετικό τυπικό σφάλμα} = t_{(p, \nu)} \cdot \frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (62)$$

Ὁ συμβολισμός  $t_{(p, \nu)}$  σημαίνει, ὅτι οἱ τιμές τοῦ  $t$  εἶναι συνάρτηση τῆς στατιστικῆς βεβαιότητος καί τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας. Ἡ ἐξάρτηση αὐτή φαίνεται στό σχῆμα 20. Στό ἴδιο σχῆμα φαίνεται ἐπίσης, ὅτι τό  $z$  ἐξαρτᾶται μόνο ἀπό τή στατιστική βεβαιότητα  $p$  καί εἶναι ἀνεξάρτητο ἀπό τό  $\nu$ .

Συμπερασματικά τά ὅρια ἀξιοπιστίας ἀπλῶν μετρήσεων ἥ μέσων ὁρῶν  $\bar{x}$ , γιά ὅλες τίς περιπτώσεις πού δόθηκαν, συγκεν-





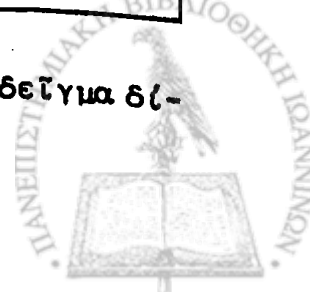
Σχ. 20. Έξαρτηση του  $z$  και  $t$  από την τιμή του  $v$  για αξιοπιστία 95 και 99% ( $p=0,05$  και  $p=0,01$ )

τρώνονται στον πίνακα ΙΧ.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ

| Τρόπος εκτίμησης<br>κεντρικής<br>τιμής          | Όρια αξιοπιστίας                                                                                                                          |                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                 | $\sigma$ γνωστό από μετρήσεις $n > 30$                                                                                                    | $s$ που υπολογίστηκε από μικρό αριθμό μετρήσεων                                                                           |
| Μία μέτρηση<br>$x_i$<br>Μέσος όρος<br>$\bar{x}$ | $x_i \pm z_{(p)} \cdot \sigma$ $\bar{x} \pm z_{(p)} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ $\text{ή } \bar{x} \pm z_{(p)} \cdot \sigma_{\bar{x}}$ | $x_i \pm t_{(p, v)} \cdot s$ $\bar{x} \pm t_{(p, v)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$ $\bar{x} \pm t_{(p, v)} \cdot s_{\bar{x}}$ |

Παράδειγμα: Προσδιορισμός σιδήρου σε άγνωστο δείγμα δι-



νει τὰ παρακάτω αποτελέσματα.  $x_1=10,1$ ,  $x_2=9,8$ ,  $x_3=10,2$  καί  $x_4=9,9$   $\mu\text{gFe/ml}$ . Νά υπολογιστεῖ τό διάστημα αξιοπιστίας καί τὰ ὅρια αξιοπιστίας τοῦ μέσου ὁρου γιά στατιστική βεβαιότητα 95% καί 99%.

**Λύση:** Υπολογίζεται ὁ μέσος ὁρος  $\bar{x}=10,0$   $\mu\text{gFe/ml}$  καί ἡ τυπική απόκλιση  $s=0,18$   $\mu\text{gFe/ml}$  ἀπ' τή σχέση (40). Γιά βαθμους ἐλευθερίας  $\nu=3$  οἱ τιμές τοῦ  $t/\sqrt{n}$  εἶναι 1,59 καί 2,92 ἀντίστοιχα γιά στατιστική βεβαιότητα 95% καί 99% (Πίνακας VIII σελ. 70).

(α) Διάστημα αξιοπιστίας:

$$95\% \text{ στατιστική βεβαιότητα } \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot s = 1,59 \cdot 0,18 \approx 0,3$$

$$99\% \quad " \quad " \quad \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot s = 2,92 \cdot 0,18 \approx 0,5$$

(β) Ὅρια αξιοπιστίας:

$$95\% \text{ στατιστική βεβαιότητα } (10,0-0,3)-(10,0+0,3) = 9,7-10,3 \text{ } \mu\text{gFe/ml}$$

$$99\% \quad " \quad " \quad (10,0-0,5)-(10,0+0,5) = 9,5-10,5 \text{ } \mu\text{gFe/ml}$$

Ἄν στό παραπάνω παράδειγμα εἶναι γνωστό, ὅτι μέ τήν ἐφαρμοζόμενη μέθοδο μπορούμε νά φτάσουμε τό διάστημα αξιοπιστίας 0,1  $\mu\text{gFe/ml}$ , ἡ τιμή 0,3  $\mu\text{gFe/ml}$ , πού βρήκαμε, ὀφείλεται στόν περιορισμένο ἀριθμό προσδιορισμῶν καί ἐπομένως στήν ὑπαρξη στατιστικῆς ἀνεπάρκειας. Μπορούμε τό διάστημα πιστότητας νά τό κάνουμε 0,1  $\mu\text{gFe/ml}$ , ἂν αὐξήσουμε τόν ἀριθμό τῶν προσδιορισμῶν. Ὄταν ἐργαζόμαστε μέ μέθοδο γνωστῆς τυπικῆς απόκλισης  $\sigma$ , τότε μπορεῖ νά υπολογίσουμε τόν ἀριθμό τῶν προσδιορισμῶν, πού πρέπει νά κάνουμε, γιά νά φτάσουμε ἕνα προκαθορισμένο διάστημα αξιοπιστίας  $\sigma_{\bar{x}}$ . Στό πῶς πάνω παράδειγμα, ἂν ξέρουμε ὅτι  $\sigma=0,2$   $\mu\text{gFe/ml}$  καί θέλουμε νά φθάσουμε τό διάστημα αξιοπιστίας  $\sigma_{\bar{x}}=0,1$   $\mu\text{gFe/ml}$ , ὁ ἀριθμός  $n$  τῶν προσδιορισμῶν θά εἶναι

$$n = \left( \frac{z_{(p)} \cdot \sigma}{\sigma_{\bar{x}}} \right)^2 = \left( \frac{1,96 \cdot 0,2}{0,1} \right)^2 \approx 15$$



Αν θά κάνουμε τούς 15 προσδιορισμούς για να βελτιώσουμε τό σφάλμα του μέσου όρου από 0,18  $\mu\text{gFe/ml}$  σέ 0,1  $\mu\text{gFe/ml}$ , θά έξαρτηθῇ ἀπό τό είδος τῆς πειραματικῆς δουλειᾶς πού κά-  
νουμε.

Στήν πράξη τά ὅρια ἀξιοπιστίας μπορεῖ νά ὑπολογιστοῦν καί ἀπό τό εὖρος. Στήν περίπτωση αὐτή τά ὅρια δίνονται ἀπό τό  $\pm C_n \cdot R$ , ὅπου  $R$  εἶναι τό εὖρος πού ὑπολογίζεται ἀπό πείρα-  
μα  $n$  μετρήσεων καί  $C_n$  σταθερά, πού οἱ τιμές της βρίσκονται  
στόν πίνακα X γιά στατιστική βεβαιότητα 95% καί 99%.

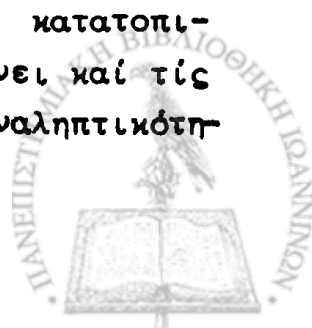
#### ΠΙΝΑΚΑΣ X

Τιμές τῆς σταθερᾶς  $C_n$  γιά τόν ὑπολογισμό τῶν ὁρί-  
ων ἀξιοπιστίας ἀπό τό εὖρος

| n  | $C_n$ |      |
|----|-------|------|
|    | 95%   | 99%  |
| 2  | 6,4   | 31,8 |
| 3  | 1,3   | 3,01 |
| 4  | 0,92  | 1,32 |
| 5  | 0,51  | 0,84 |
| 6  | 0,40  | 0,63 |
| 7  | 0,33  | 0,51 |
| 8  | 0,29  | 0,43 |
| 9  | 0,26  | 0,37 |
| 10 | 0,23  | 0,33 |

**Παράδειγμα:** Τέσσερες ἀναλύσεις  $N_i$  σέ δείγμα ὀρυκτοῦ ἔ-  
δωσαν τίς τιμές γιά τή συγκέντρωση τοῦ  $N_i$  : 3,35, 3,37, 3,32,  
3,20, %. Ὁ μέσος ὀρος εἶναι  $\bar{x}=3,31\%$ , τό εὖρος  $R=3,37-3,20=$   
0,17%. Τά ὅρια ἀξιοπιστίας θά εἶναι  $3,31 \pm (0,17 \times 0,92)$  δηλ.  
3,47-3,15% N γιά βεβαιότητα 95%.

Τελειώνοντας τό κεφάλαιο αὐτό, δίνουμε ἕνα κατατοπι-  
στικό πίνακα γιά τά μεγέθη  $\sigma$ ,  $\sigma_x$ ,  $s$ ,  $s_x$ , πού δείχνει καί τίς  
περιπτώσεις χρησιμοποίησης τῶν μέτρων αὐτῶν ἐπαναληπτικότη-  
τας.



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΙ

| Μέτρο επαναληπτικό-<br>τητας                                                      | Χρήση                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\mu - x_i)^2}{n}}$                                    | Όταν είναι γνωστή η αληθής τιμή $\mu$ και η τυπική απόκλιση υπολογίζεται από μεγάλο αριθμό μετρήσεων $n > 30$ . Καθορίζει τα όρια, μέσα στα οποία πέφτει κάθε τιμή $x_i$ με πιθανότητα 68,26%.        |
| $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$                                      | Όταν είναι γνωστή η τυπική απόκλιση της μεθόδου. Καθορίζει τα όρια μέσα στα οποία πέφτει ο μέσος όρος $\bar{x}$ , που υπολογίζεται σ' ένα δείγμα από $n$ μετρήσεις με πιθανότητα 68,26%.              |
| $s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$                                   | Όταν δεν είναι γνωστή η τυπική απόκλιση μεθόδου, αλλά υπολογίζεται από μικρό αριθμό μετρήσεων. Οι ξεχωριστές τιμές $x_i$ του μεγέθους, που μετρούμε, ακολουθούν κατανομή $t$ με τυπική απόκλιση $s$ . |
| $s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n(n-1)}}$ | Όταν δεν είναι γνωστή η τυπική απόκλιση της μεθόδου. Οι μέσοι όροι $\bar{x}$ , που υπολογίζονται από μικρό αριθμό μετρήσεων, ακολουθούν κατανομή $t$ με τυπική απόκλιση $s_{\bar{x}}$ .               |

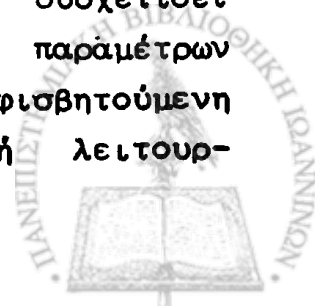


## Κεφάλαιο VI

# Κριτήρια απόρριψης τιμών σέ μία σειρά πειραματικών δεδομένων

### 1. Προβληματισμός

Πολλές φορές, προτού νά εφαρμοστεῖ οποιαδήποτε μέθοδος ἐπεξεργασίας πειραματικῶν δεδομένων ἢ κάποια στατιστική μέθοδος, ὁ ἐρευνητής βρίσκεται μπροστά στό δίλημμα νά ἀπορρίψει ἢ νά κρατήσῃ μιὰ ἢ περισσότερες τιμές, πού "φαίνεται" νά ἀποκλίνουν ἀπό τήν κεντρική τάση τῶν ὑπολοίπων τιμῶν. Οἱ ὑπό ἀμφισβήτηση τιμές εἶναι δυνατό νά μὴν ἀνήκουν πράγματι στόν πληθυσμό πού ἐξετάζεται καί νά ἔχουν μετρηθεῖ μέ σφάλμα (ὑπολογιστικό σφάλμα, μέτρηση μετά ἀπό λαθεμένη ἀπόφαση κ.λ.π.). Ἐπίσης οἱ τιμές πού βάζουμε σέ ἀμφισβήτηση εἶναι δυνατό νά ἀνήκουν μαζί μέ τίς "κανονικές" μετρήσεις σ' ἓνα μεγαλύτερο πληθυσμό τιμῶν καί νά περιγράφουν ἓνα καινούργιο φαινόμενο. Ἄν οἱ ἀμφισβητούμενες τιμές ἀπορριφτοῦν μέ βάση μόνο ὑποκειμενικά κριτήρια, τό νέο αὐτό φαινόμενο μπορεῖ νά χαθεῖ. Γι' αὐτό προτού νά ἀπορρίψουμε οποιαδήποτε τιμή, πού ἀποκλίνει πολύ, πρέπει νά ἐξετάζουμε τήν προῖστορία τῆς λήψης τῆς ἀμφισβητούμενης τιμῆς. Ὁ ἐρευνητής πρέπει νά ἐλέγχει γεγονότα, πού ἴσως νά συντέλεσαν στή μείωση τῆς ικανότητάς του νά ἐκτελέσῃ ἀκριβῆ πειράματα καί νά συσχετίσῃ καταστάσεις, πού ἴσως νά συντέλεσαν στήν ἀλλαγὴ παραμέτρων τοῦ πειράματος κατά τό χρόνο, πού μέτρησε τήν ἀμφισβητούμενη τιμή (κόπωση, ἔλλειψη συγκέντρωσης, μὴ κανονικὴ λειτουργία



γία θερμοστάτησης και έξαερισμού του χώρου κ.λ.π.). Αφού αποκλειστεί η περίπτωση συστηματικού σφάλματος ή λάθους κατά τη μέτρηση, η απόρριψη ή παραδοχή τών αμφισβητούμενων τιμών θα πρέπει να γίνεται με τη χρήση αντικειμενικών κριτηρίων, πού θα περιγραφούν αμέσως πιο κάτω.

Αν η αληθής τιμή  $\mu$  ήταν γνωστή, θα ήταν εύκολος ο καθορισμός τών ορίων αξιοπιστίας (σελ. 74) με συγκεκριμένη στατιστική βεβαιότητα. Κάθε τιμή πού βρίσκεται έξω από τά όρια αυτά θα μπορούσε να απορριφτεί. Η αληθής τιμή όμως σε άγνωστους πληθυσμούς δίνεται κατά προσέγγιση με τό μέσο όρο  $\bar{x}$ . Αν ο αριθμός τών μετρήσεων είναι μεγάλος, τό πρόβλημα της απόρριψης μιας και μόνο τιμής δεν παρουσιάζει δυσκολία, αφού μία μόνο τιμή θα είχε μικρή επίδραση στον υπολογισμό ενός μέσου όρου. Για μεγάλο αριθμό μετρήσεων μπορούν να εφαρμοστούν και ασφαλείς στατιστικοί συλλογισμοί. Η μεγάλη δυσκολία υπάρχει, όταν οι τιμές πού έχουμε είναι λίγες ( $n=3$  μέχρι 6). Στην περίπτωση αυτή, αν μία απ' τις τιμές είναι ξένη προς τόν πληθυσμό, θα επηρεάσει σοβαρά τό μέσο όρο. Συλλογισμοί πού έγιναν έδειξαν, ότι από τρεις τιμές μπορούμε να απορρίψουμε μία μόνο, αφού είμαστε βέβαιοι ότι αυτή πάρεθηκε με συστηματικό σφάλμα. Κατά τόν ποσοτικό προσδιορισμό ουσίας ζυγίζονται τρία δείγματα. Κατά τη ζύγιση του δευτέρου δείγματος παρατηρήθηκε ρεύμα αέρα στην αλθουσα ζυγών από άγνωστη αίτία. Μετά τούς υπολογισμούς της περιεκτικότητας του προσδιοριζόμενου συστατικού στά τρία δείγματα βρέθηκε, ότι η περιεκτικότητα στο δεύτερο δείγμα διαφέρει σημαντικά από τά άλλα δυό δείγματα. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να απορρίψουμε τήν τιμή, έπειδή πιθανότατα υπάρχει συστηματικό σφάλμα.

Στην περίπτωση μικρού αριθμού μετρήσεων ο πειραματιστής μπορεί να χρησιμοποιήσει τη διάμεση τιμή αντί για τη μέση τιμή για να έκφράσει τήν αληθή τιμή. Όπως είδαμε, η διάμεση τιμή δεν επηρεάζεται από τό μέγεθος τών άλλων τιμών. Έπειδή όμως για μικρό αριθμό μετρήσεων η απόδοση της πραγματικότητας με τη διάμεση τιμή είναι μειωμένη, είναι απαραίτητη η λήψη περισσότερων μετρήσεων (βλέπε



καί σελ. 39). Πολλοί έρευνητές σέ περιπτώσεις άμφιβολιών ύπολογίζουν τόν μέσο όρο, άφού πρώτα άπορρίψουν τήν πιό μεγάλη καί τήν πιό μικρή τιμή σέ μιά σειρά πειραματικών δεδομένων. Μέ τήν ένέργεια όμως αύτή φαίνεται σάν νά παραγνωρίζεται ή στοιχειώδης φιλοσοφία τής στατιστικής έρμηνείας τής έπαναληπτικότητας.

Σέ προβλήματα άπόρριψης τιμών πρέπει επίσης νά γνωρίζουμε, ότι ή πιθανότητα νά ύπάρξει μιά τιμή μεγάλης απόκλισης από τήν κεντρική τάση τών άλλων τιμών είναι άνεξάρτητη από τόν άριθμό  $n$ . Ή συχνότητα όμως, μέ τήν όποία μπορεί νά παρουσιαστεί μιά τέτοια απόκλιση, είναι άνάλογη τοϋ  $n$ .

## 2. Κριτήρια "2,5 $\bar{d}$ " καί "4 $\bar{d}$ "

Τά κριτήρια 2,5 $\bar{d}$  καί 4 $\bar{d}$  εφαρμόζονται στήν περίπτωση μικρού άριθμοϋ μετρήσεων (τριών μέχρι όκτώ).

Ή αποδεικνύεται, ότι ή τυπική απόκλιση  $\sigma$  τής κατανομής ένός πληθυσμοϋ καί ή μέση απόκλιση  $\bar{d}$  συνδέονται μέ τή σχέση  $\sigma \approx 1,25\bar{d}$ . Τό διάστημα άξιοπιστίας  $\pm 2\sigma$  είναι αύτό μέσα στό όποιο βρίσκονται περίπου τά 95% τών τιμών ένός πληθυσμοϋ. "Αν γιά νά άπορρίψουμε μιά άμφισβητούμενη τιμή θεωρήσουμε σά κριτήριο νά βρίσκεται ή τιμή έξω από τό διάστημα αύτό, τότε, αν τό διάστημα έκφραστεί σάν συνάρτηση τής μέσης απόκλισης  $\bar{d}$ , αύτό θά είναι  $\pm 2 \cdot 1,25\bar{d} = \pm 2,5\bar{d}$ . Τό διάστημα έξ άλλου μέσα στό όποιο βρίσκονται τά 99,9% τών τιμών είναι  $\pm 3,29\sigma = \pm 3,29 \cdot 1,25\bar{d} \approx \pm 4\bar{d}$ . Άπ'τίς σχέσεις αυτές πήραν τό όνομά τους τά δύο κριτήρια "2,5 $\bar{d}$ " καί "4,0 $\bar{d}$ " καί εφαρμόζονται κατά τόν έξής τρόπο: Μιά τιμή πού μπαίνει σέ άμφισβήτηση άπορρίπτεται, όταν ή απόκλισή της από τό μέσο όρο  $\bar{x}$  τών άλλων μετρήσεων είναι μεγαλύτερη τοϋ 2,5 $\bar{d}$  ή τοϋ 4 $\bar{d}$ . Ή επιλογή τοϋ ένός ή τοϋ άλλου κριτηρίου είναι θέμα άύστηρότητας γιά τόν καθορισμό τοϋ διαστήματος άξιοπιστίας.

**Παράδειγμα:** Κατά τόν προσδιορισμό σιδήρου σέ δείγμα παίρνουμε τίς τιμές  $x_1=45,6$   $x_2=46,5$   $x_3=45,8$  καί  $x_4=45,2\%$  Fe. Ή τιμή  $x_2$  άμφισβητείται, ότι άνήκει στόν πληθυσμό. Ό μέσος όρος τών  $x_1$ ,  $x_3$  καί  $x_4$  είναι  $\bar{x}=45,63\%$  Fe καί ή μέση απόκλι-

ση μέ βάση τις τιμές αυτές είναι  $\bar{d}=0,22$ . Η απόκλιση της τιμής  $x_2$  από τό μέσο όρο είναι  $d_2=|\bar{x}-x_2|=0,97$ . Επειδή  $0,97 > 4,0 \cdot 0,22$ , η τιμή  $x_2$  απορρίπτεται μέ τόν κανόνα  $4\bar{d}$  καί φυσικά καί μέ τόν κανόνα  $2,5\bar{d}$ . Τά κριτήρια  $2,5\bar{d}$  καί  $4,0\bar{d}$  δέν είναι αύστηρά στατιστικά καί γι'αυτό η έκλογή τοῦ ενός ή τοῦ ἄλλου δέν δικαιολογεῖται στατιστικά. Πρέπει νά τονιστεῖ, ὅτι παρά τή συχνή χρήση τους τά κριτήρια  $4\bar{d}$  καί  $2,5\bar{d}$  προσφέρονται γιά τήν ἀπόρριψη μίας μόνο τιμῆς ἀπό ομάδα τεσσάρων μέχρι ὀκτώ τιμῶν. Η ἀπόρριψη μίας τιμῆς ἀπό ομάδα τριῶν τιμῶν ἡ δὺο ἀπό ομάδα πέντε τιμῶν δέν είναι δυνατή μέ τά κριτήρια  $2,5\bar{d}$  καί  $4,0\bar{d}$ .

### 3. Κριτήριο $Q_n$ (Δοκιμή - $Q_n$ )

Η Δοκιμή- $Q_n$  ἔχει περισσότερο στατιστικό στήριγμα. Τό μέγεθος  $Q_n$  ὀρίζεται σάν ἕνας λόγος τῆς ἀπόκλισης τῆς ἀμφισβητούμενης τιμῆς ἀπό τήν ἀμέσως γειτονική της, πρὸς τό εὖρος τῶν τιμῶν ὁλόκληρης τῆς σειράς (συμπεριλαμβανομένης καί τῆς ἀμφισβητούμενης τιμῆς).

$$Q_n = \frac{|x_{\text{ἀμφ.}} - x_{\text{γειτ.}}|}{R} \quad (64)$$

Η ἐφαρμογή τοῦ κριτηρίου- $Q_n$  γίνεται στήν πράξη μέ τόν πιά κάτω τρόπο: Ἄν ἡ τιμή τοῦ  $Q_n$ , πού ὑπολογίζεται πειραματικά  $(Q_n)_{\text{πειρ.}}$  γιά τήν ἀμφισβητούμενη τιμή, είναι μεγαλύτερη ἀπό τήν ἀντίστοιχη τιμή  $Q_n$ , πού βρίσκουμε σέ στατιστικούς πίνακες (γιά τόν ἴδιο ἀριθμό μετρήσεων  $n$ ), τότε ἡ ἀμφίβολη τιμή ἀπορρίπτεται.

Δηλ. ἂν  $(Q_n)_{\text{πειρ.}} > Q_n$ , ἡ  $x_{\text{ἀμφ.}}$  ἀπορρίπτεται

ἂν  $(Q_n)_{\text{πειρ.}} < Q_n$ , ἡ  $x_{\text{ἀμφ.}}$  δέν ἀπορρίπτεται.

Οἱ τιμές  $Q_n$  γιά διαφορετικό ἀριθμό μετρήσεων καί γιά στατιστική βεβαιότητα 90%, 95% καί 99% δίνονται στόν πίνακα XII.



## ΠΙΝΑΚΑΣ XII

Κρίσιμες τιμές του  $Q_n$ 

| Αριθ. Μετρή-<br>σεων<br>$n$ | Τιμές $Q_n$ |      |      |
|-----------------------------|-------------|------|------|
|                             | 90%         | 95%  | 99%  |
| 3                           | 0,94        | 0,98 | 0,99 |
| 4                           | 0,76        | 0,85 | 0,93 |
| 5                           | 0,64        | 0,73 | 0,82 |
| 6                           | 0,56        | 0,64 | 0,74 |
| 7                           | 0,51        | 0,59 | 0,68 |
| 8                           | 0,47        | 0,54 | 0,63 |
| 9                           | 0,44        | 0,51 | 0,60 |
| 10                          | 0,41        | 0,48 | 0,57 |

4. Κριτήριο  $T_n$  (Δοκιμή -  $T_n$ )

Ένα άλλο κριτήριο που ξεκινά από απλούς αναλυτικούς υπολογισμούς είναι το κριτήριο  $T_n$ .

Τό μέγεθος  $T_n$  ορίζεται από τη σχέση

$$T_n = \frac{|x_{\text{αμφ.}} - \bar{x}|}{s^*} \quad (65)$$

όπου  $x_{\text{αμφ.}}$  είναι ή πιο μεγάλη ή ή πιο μικρή τιμή, που αμφισβητείται στη σειρά των πειραματικών δεδομένων και  $s^*$  είναι ή τυπική απόκλιση, που υπολογίζεται από τη σχέση  $s^* = \sqrt{\sum (\bar{x} - x_i)^2 / n}$  δηλαδή ή  $s^*$  δίνεται με την ίδια σχέση, με την οποία υπολογίζεται ή εκτίμηση  $s$  για την τυπική απόκλιση της αναλυτικής μεθόδου, με τη διαφορά ότι διαιρούμε με  $n$  αντί για  $(n-1)$ . Τό μέγεθος  $s^*$  χρησιμοποιείται στην περίπτωση αυτή όχι σαν εκτίμηση της παραμετρικής σταθεράς  $\sigma$  της μεθόδου, αλλά σαν ένα μέτρο του βαθμού διασποράς των τιμών  $x_i$  γύρω από τον μέσο όρο  $\bar{x}$  σειράς παραλλήλων προσδιορισμών, που γίνονται σ' ένα συγκεκριμένο δείγμα.

Η πειραματική τιμή του κριτηρίου  $(T_n)_{\text{πειρ.}}$  συγκρίνεται με την τιμή του  $T_n$ , που δίνεται σε στατιστικούς πίνακες. Ο πίνακας XIII δίνει τιμές του  $T_n$  για διάφορες τιμές του  $n$  και

στατιστική βεβαιότητα 90%, 95% και 98%.

Αν  $(T_n)_{\text{πειρ.}} > T_n$ , η τιμή  $x_{\text{αμφ.}}$  απορρίπτεται.

Τό κριτήριο  $T_n$ , έπειδή στηρίζεται στον ύπολογισμό της τυπικής απόκλισης του δείγματος  $s^*$ , πού γίνεται συνήθως από μεγάλο άριθμό μετρήσεων, έχει εφαρμογή σε περιπτώσεις που το  $n$  είναι μεγάλο. Αντίθετα τό κριτήριο  $Q_n$  εφαρμόζεται σε περιπτώσεις μικρού άριθμού παρατηρήσεων.

### ΠΙΝΑΚΑΣ XIII

Κρίσιμες τιμές του  $T_n$  για άπόρριψη άμφιβόλων τιμών

| n  | $T_n$ |       |       |
|----|-------|-------|-------|
|    | 90%   | 95%   | 98%   |
| 3  | 1,412 | 1,414 | 1,414 |
| 4  | 1,689 | 1,710 | 1,723 |
| 5  | 1,869 | 1,917 | 1,955 |
| 6  | 1,996 | 2,067 | 2,130 |
| 7  | 2,093 | 2,182 | 2,265 |
| 8  | 2,172 | 2,273 | 2,374 |
| 9  | 2,237 | 2,349 | 2,464 |
| 10 | 2,294 | 2,414 | 2,540 |
| 11 | 2,343 | 2,470 | 2,606 |
| 12 | 2,387 | 2,519 | 2,663 |
| 13 | 2,426 | 2,562 | 2,714 |
| 14 | 2,461 | 2,602 | 2,759 |
| 15 | 2,493 | 2,638 | 2,800 |
| 16 | 2,523 | 2,670 | 2,837 |
| 17 | 2,551 | 2,701 | 2,871 |
| 18 | 2,577 | 2,728 | 2,903 |
| 19 | 2,600 | 2,754 | 2,932 |
| 20 | 2,623 | 2,778 | 2,959 |



### 5. Κριτήριο - $g_n$

Τό στατιστικό μέγεθος  $g_n$  καθορίζεται με τόν ακόλουθο τρόπο: 1) Υπολογίζεται τό εύρος  $R_1$ , όταν θεωρήσουμε όλες τίς τιμές τής σειράς μαζί με τήν τιμή πού άμφισβητείται. 2) Υπολογίζεται τό εύρος  $R_2$  τών τιμών τής σειράς βγάζοντας έξω τήν άμφισβητούμενη τιμή. 3) Σχηματίζεται ο λόγος τών τιμών  $R_1$  καί  $R_2$ , πού λέγεται κριτήριο  $g_n$  καί υπολογίζεται ή τιμή του ( $g_n = R_1/R_2$ ).

Η εφαρμογή του κριτηρίου  $g_n$  για τήν άπόρριψη τιμών γίνεται με τόν ακόλουθο τρόπο: 1) Υπολογίζεται ή πειραματική τιμή  $(g_n)_{\text{πειρ.}}$  για τήν άμφισβητούμενη τιμή. 2) Συγκρίνεται με τήν τιμή  $g_n$ , πού δίνεται σε στατιστικούς πίνακες για στατιστική βεβαιότητα 95% καί 99% καί για διάφορες τιμές του  $n$ . 3) Αν  $(g_n)_{\text{πειρ.}} > g_n$ , τότε ή άμφισβητούμενη τιμή άπορρίπτεται με τήν αντίστοιχη στατιστική βεβαιότητα. Τιμές του στατιστικού μεγέθους  $g_n$  δίνονται στόν πίνακα XIV.

ΠΙΝΑΚΑΣ XIV  
Κρίσιμες τιμές του μεγέθους  $g_n$

| Αριθ. μετρή-<br>σεων<br>$n$ | Τιμές $g_n$ |       |
|-----------------------------|-------------|-------|
|                             | 95%         | 99%   |
| 3                           | 16,95       | 83,34 |
| 4                           | 4,26        | 9,01  |
| 5                           | 2,79        | 4,55  |
| 6                           | 2,27        | 3,31  |
| 7                           | 2,03        | 2,76  |
| 8                           | 1,88        | 2,44  |
| 9                           | 1,78        | 2,25  |
| 10                          | 1,70        | 2,11  |
| 11                          | 1,65        | 2,01  |
| 12                          | 1,60        | 1,93  |
| 13                          | 1,57        | 1,87  |
| 14                          | 1,54        | 1,82  |
| 15                          | 1,51        | 1,78  |
| 16                          | 1,49        | 1,74  |
| 17                          | 1,47        | 1,71  |
| 18                          | 1,46        | 1,69  |
| 19                          | 1,44        | 1,66  |
| 20                          | 1,43        | 1,64  |
| 21                          | 1,42        | 1,62  |
| 22                          | 1,41        | 1,61  |
| 23                          | 1,40        | 1,59  |
| 24                          | 1,39        | 1,58  |
| 25                          | 1,38        | 1,57  |



Γενικά κατά τήν χρησιμοποίηση τῆς Δοκιμῆς  $g_n$  γιά τήν ἀπόρριψη ἢ μή μιᾶς τιμῆς, πού μπαίνει σέ ἀμφισβήτηση, ἰσχύουν τά ἑξῆς: Ἄν ἡ τιμή ἀπορριφεῖ, ἡ πιθανότητα παρ' ὅλα αὐτά νά ἀνήκει στόν πληθυσμό εἶναι 5% ἢ 1%, ὅταν ἡ σύγκριση γίνεται μέ θεωρητικές τιμές τοῦ  $g_n$  στατιστικῆς βεβαιότητας 95% ἢ 99% ἀντίστοιχα.

Ἄν ὑπάρχουν περισσότερες τιμές πού εἶναι ἀμφίβολες, τότε τό κριτήριο ἀπόρριψης τιμῶν πρέπει νά ἐφαρμόζεται χωριστά γιά κάθε ἀμφίβολη τιμή. Πρῶτα θά δοκιμαστεῖ ἡ περισσότερο ἀμφίβολη τιμή καί μετὰ στήν ομάδα τῶν τιμῶν πού θά μείνουν ἐξετάζουμε, ἂν ἀπορρίπτεται ἄλλη ἀμφίβολη τιμή.

**Παράδειγμα:** Ἀνάλυση ἀσβεστολίθου ἔδωσε τά παρακάτω ἀποτελέσματα σέ μιᾶ σειρά 5 δειγμάτων πού ἀναλύθηκαν:  $x_1 = 55,95$ ,  $x_2 = 56,00$ ,  $x_3 = 56,04$ ,  $x_4 = 56,08$  καί  $x_5 = 56,23\%$  CaO. Ἡ τελευταία τιμή φαίνεται ἀμφίβολη. Πρέπει νά ἀπορριφεῖ ἢ νά ληφθεῖ ὑπ' ὄψη;

#### Ἀπάντηση:

(α) Δοκιμή μέ τό κριτήριο  $Q_n$

$$(Q_n)_{\text{πειρ.}} = \frac{56,23 - 56,08}{56,23 - 55,95} = 0,54$$

$Q_n = 0,73$  (ἀπό τόν πίνακα XII,  $n=5$ , 95%)

Ἐπειδὴ  $(Q_n)_{\text{πειρ.}} < Q_n$ , ἡ τιμή  $x_5$  παραμένει.

(β) Δοκιμή μέ τό κριτήριο  $T_n$

Ἀπ' τίς 5 τιμές βρίσκουμε:  $\bar{x} = 56,06\%$  CaO

$$s^* = \sqrt{\frac{0,0121 + 0,0036 + 0,0004 + 0,0004 + 0,0289}{5}} = 0,095$$

Ἐφαρμογή τοῦ τύπου (65) μᾶς δίνει

$$(T_n)_{\text{πειρ.}} = \frac{56,23 - 56,06}{0,095} = 1,789$$

Ἀπ' τόν πίνακα XIII βρίσκουμε  $T_n = 1,917$  γιά  $n=5$  καί 95% βεβαιότητα.

Ἐπειδὴ  $(T_n)_{\text{πειρ.}} < T_n$ , ἡ τιμή  $x_5$  παραμένει.



(γ) Δοκιμή με τό κριτήριο  $g_n$ .

$$(g_n)_{\text{πειρ.}} = \frac{56,23-55,95}{56,08-55,95} = 2,14$$

$g_n = 2,79$  (από τόν πίνακα ΧΙΥ για  $n=5$ , 95%).

Επειδή  $(g_n)_{\text{πειρ.}} < g_n$ , ή τιμή  $x_s$  παραμένει καί συνυπολογίζεται στην εύρεση του μέσου όρου.

Όπωςδήποτε κατά την απόρριψη τιμών πρέπει νά έχουμε υπ' όψη μας καί τά ακόλουθα:

1) Αν απορρίπτεται μεγάλο ποσοστό από τίς πειραματικές τιμές, υπάρχει περίπτωση ό πληθυσμός νά μήν ακολουθεϊ κανονική κατανομή. Στην περίπτωση αυτή πρέπει νά γίνεται έλεγχος, αν ισχύει ή κανονική κατανομή (βλέπε σελίδα 116).

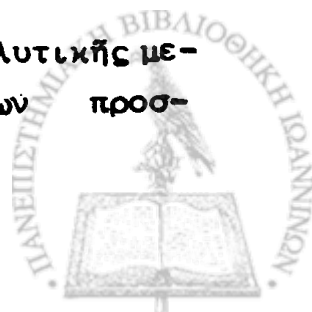
2) Σ' όποιαδήποτε περίπτωση απόρριψης τιμών συνιστάται ό υπολογισμός του μέσου όρου μετά την απόρριψη της τιμής (ή τιμών) καί της τυπικής απόκλισης μέ την αμφίβολη τιμή.

3) Κατά την έκθεση των συμπερασμάτων της πειραματικής του δουλειās ό έρευνητής πρέπει νά συμπεριλάβει μέ σχολαστικότητα τίς συνθήκες μέ τίς όποιες πήρε τίς τιμές, πού άπορρίφτηκαν μέ κριτήρια απόρριψης τιμών. Πρέπει επίσης νά αναφέρει τόν συνολικό αριθμό των μετρήσεων, τίς τιμές πού άπέρριψε καί τά κριτήρια πού έφαρμόστηκαν για την απόρριψή τους.

#### 6. Έπιτρεπόμενη διαφορά μεταξύ δύο παραλλήλων μετρήσεων

Όλες οι δοκιμές για απόρριψη αμφίβολων τιμών, πού περιγράψαμε μέχρι τώρα, αναφέρονται σε περιπτώσεις, όπου υπάρχουν τρεις τουλάχιστον τιμές. Τό έρώτημα όμως πού υπάρχει συχνά είναι: Πόσο έπιτρέπεται νά διαφέρουν μεταξύ τους δύο τιμές, πού πάρθηκαν σε δύο παράλληλους προσδιορισμούς στό ίδιο δείγμα;

Αν είναι γνωστή ή τυπική απόκλιση σ μιας αναλυτικής μεθόδου, ή έπιτρεπόμενη διαφορά μεταξύ δύο παραλλήλων προσδιορισμών δίνεται από τή σχέση



$$R_{\max} = \alpha \cdot \sigma \quad (66)$$

όπου  $\alpha$  είναι σταθερά, πού οι τιμές της δίνονται στον πίνακα XV.

Στήν πράξη όμως η παράμετρος  $\sigma$  μπορεί νά εκτιμηθεί με τήν τυπική απόκλιση  $s$ , πού στήν περίπτωση μικρού αριθμού μετρήσεων δίνεται από τή σχέση (37) στή σελίδα 58. Για  $n=2$  η σχέση είναι  $s=0,886R$  (πίνακας VII, σελ. 59), όποτε η σχέση (66) γίνεται

$$R_{\max} = \alpha \cdot 0,886R \quad (67)$$

Οι τιμές του  $\alpha$  για  $n=2$  και στατιστική βεβαιότητα 90% και 99% είναι αντίστοιχα  $\alpha_{0,90}=2,77$  και  $\alpha_{0,99}=3,64$ .

Γενικότερα, αν τό εύρος υπολογιστεί από αριθμό  $k$  δειγμάτων (όπως έχει περιγραφεί στή σελίδα 60) και εκφραστεί με μιά μέση τιμή  $\bar{R}$ , η σχέση (67) γίνεται

$$R_{\max} = b\bar{R} \quad (68)$$

όπου  $b=c_{n,k} \cdot \alpha$ . Οι τιμή των σταθερών  $\alpha$  και  $b$  δίνονται στον πίνακα XV.

ΠΙΝΑΚΑΣ XV

| n | $\alpha$ |      | $b=\alpha \cdot c_{n,k}$ |      |
|---|----------|------|--------------------------|------|
|   | 90%      | 99%  | 90%                      | 99%  |
| 2 | 2,77     | 3,64 | 2,46                     | 3,23 |
| 3 | 3,31     | 4,12 | 1,96                     | 2,43 |
| 4 | 3,63     | 4,40 | 1,76                     | 2,14 |
| 5 | 3,86     | 4,60 | 1,66                     | 1,98 |

**Παράδειγμα:** Μέ μιά μέθοδο προσδιορισμού γλυκόλης, πού έχει γνωστή τυπική απόκλιση  $\sigma=0,075$ , κάνουμε δυό προσδιορισμούς σ' ένα άγνωστο δείγμα και βρίσκουμε  $x_1=3,93\%$  και  $x_2=3,69\%$  γλυκόλη. Είναι έπιτρεπτή η διαφορά  $(x_1-x_2)$ ;

**Λύση:** Από τή σχέση (66) και τόν πίνακα XV υπολογίζουμε  $R_{\max}=2,77 \cdot 0,075=0,208\%$ . Η διαφορά  $3,93-3,69=0,24\%$  είναι



μεγαλύτερη και γι' αυτό συμπεραίνουμε, ότι μία από τις δύο τιμές δεν είναι ακριβής. Αν η τυπική απόκλιση της μεθόδου δεν είναι γνωστή, αλλά υπάρχουν άλλα πειραματικά δεδομένα, από τα οποία μπορεί να υπολογιστεί μία καλή μέση τιμή  $\bar{R}=0,095$ , τότε η επιτρεπόμενη διαφορά των τιμών  $x_1$  και  $x_2$  θα υπολογιστεί από τη σχέση (68) με  $b=2,46$ . Τότε βρίσκουμε  $R_{\max} = 2,46 \cdot 0,095 = 0,234$ . Και πάλι η διαφορά περνά το επιτρεπτό όριο. Και στις δύο περιπτώσεις το συμπέρασμα βγαίνει με στατιστική βεβαιότητα 90%. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να γίνεται ένας τρίτος προσδιορισμός και να απορρίπτεται μία από τις δύο τιμές.



## Κεφάλαιο VII

### Δοκιμές σημαντικότητας

(Σύγκριση σειρών πειραματικών δεδομένων)

#### 1. Ἡ Μηδενική καί ἡ Ἐναλλακτική Ὑπόθεση (Null and Alternative Hypothesis)

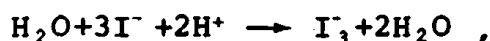
Ἡ υπόθεση τῆς ὑπαρξῆς ἰσοδυναμίας μεταξύ δύο πληθυσμῶν (σειρῶν πειραματικῶν δεδομένων), ὅταν συγκρίνονται ὡς πρὸς ὠρισμένη ιδιότητά τους, λέγεται *Μηδενική Ὑπόθεση* ( $H_0$ ). Κατὰ τὴν ἐφαρμογὴ δοκιμῶν σημαντικότητας στή στατιστικὴ διατυπώνουμε τὴν μηδενικὴν ὑπόθεσιν καὶ ἐξετάζουμε ἂν ἡ *Ἐναλλακτικὴ Ὑπόθεση* ( $H_a$ ), ἡ ὁποία πάντοτε "φαίνεται" νὰ ὑπάρχει κατὰ τὶς συγκρίσεις πειραματικῶν δεδομένων, εἶναι *στατιστικὰ σημαντικὴ*. Κατὰ τὴν ἐξέταση ἀναλυτικῆς μεθόδου π.χ. ἀπὸ ἀποψη ἀκριβείας ὑπολογίζουμε τὸν μέσο ὄρο  $\bar{x}$  (ἀπὸ μέτρηση προτύπων δειγμάτων) καὶ τὸν συγκρίνουμε μὲ τὴν ἀληθὴ τιμὴ  $\mu$ . Ἡ μηδενικὴ ὑπόθεσις  $H_0$  λέει, ὅτι ἡ μέθοδος εἶναι ἀκριβὴς δηλ. ὅτι  $\bar{x} = \mu$  ἢ ὅτι  $|\mu - \bar{x}| = 0$ . Καὶ στὴν περίπτωσιν ὅμως μεθόδων μὲ μεγάλη ἀκρίβεια οἱ μετρήσεις δίνουν μιά πεπερασμένη διαφορά  $|\mu - \bar{x}|$ . Ἡ διαφορά αὕτη δικαιολογεῖ κατ'ἀρχὴν τὴ διατύπωση τῆς ἐναλλακτικῆς ὑπόθεσεως  $H_a$ , ἡ ὁποία λέει, ὅτι ἡ μέθοδος δέν εἶναι ἀκριβὴς ἢ ὅτι  $\mu \neq \bar{x}$  ἢ ὅτι  $|\mu - \bar{x}| > 0$ . Ἐξετάζουμε λοιπὸν, ἂν ἡ διαφορά πού βρίσκουμε μεταξύ  $\mu$  καὶ  $\bar{x}$  εἶναι στατιστικὰ σημαντικὴ δηλ. ἂν ὀφείλεται σέ *στατιστικὴ* ἢ *ἀνεπάρκειαν* λόγῳ τοῦ μικροῦ ἀριθμοῦ πειραμάτων,



πού κάναμε για τόν υπολογισμό του  $\bar{x}$  και όχι γιατί η μέθοδος είναι ανακριβής. Ή βέβαιη απόρριψη μιᾶς μηδενικῆς ὑπόθεσης καί ἡ παραδοχή μιᾶς ἐναλλακτικῆς μπορεῖ νά γίνει μόνο, ὅταν ἡ ἐμφανιζόμενη διαφορά (στό παράδειγμά μας  $|\mu - \bar{x}|$ ) δέν εἶναι τυχαίας φύσης. Ὄταν ἡ διαφορά  $|\mu - \bar{x}|$  πέφτει μέσα στήν πε-  
ριοχή, πού προβλέπεται ἀπό τή στατιστική, λόγω τῆς τυχαίας κατανομῆς τῶν διαφόρων τιμῶν μετρήσεων, ἡ ἀπόρριψη τῆς μη-  
δενικῆς ἢ ἡ παραδοχή τῆς ἐναλλακτικῆς ὑπόθεσης μπορεῖ νά γί-  
νει μόνο μέ τόν καθορισμό ὁρίων στατιστικῆς βεβαιότητας, μέ  
τῆν ὁποία δίνεται ἡ ἀπάντηση τῆς ἀπόρριψης ἢ τῆς παραδοχῆς.  
Μέ ἄλλα λόγια, μόνο ὅταν ἡ διαφορά ὀφείλεται σέ συστηματικό  
σφάλμα, μπορεῖ ἡ ἀπόρριψη μιᾶς μηδενικῆς ὑπόθεσης νά γίνει  
μέ βεβαιότητα 100%. Ἄν καθοριστοῦν ὁμως πολύ αὐστηρά ὅρια  
στατιστικῆς βεβαιότητας, (π.χ. 99%), ὑπάρχει κίνδυνος νά πα-  
ραδεχτοῦμε τήν μηδενική ὑπόθεση (ἐνῶ δέν ἰσχύει) καί νά χά-  
σουμε μιᾶ παραμετρική ἐπίδραση πάνω σέ κάποιο φυσικό φαινό-  
μενο. Τό σφάλμα πού κάνουμε στήν περίπτωση αὕτη λέγεται  
σ φ ἄ λ μ α π ρ ὠ τ ο υ ε ἰ δ ο υ ς ἢ τ ὕ π ο υ I.

Ἀντίθετα, ἂν καθορίζουμε πολύ χαλαρά ὅρια στατιστικῆς  
βεβαιότητας (π.χ. 90%), ὑπάρχει κίνδυνος νά παραδεχτοῦμε τήν  
ἐναλλακτική ὑπόθεση (ἐνῶ ἰσχύει ἡ μηδενική). Στήν τελευταία  
περίπτωση χαρακτηρίζουμε τίς διαφορές σημαντικές, ἐνῶ αὐτές  
δέν ὀφείλονται σέ παραμετρικές ἐπιδράσεις πάνω στό ἐξεταζό-  
μενο φαινόμενο. Τό σφάλμα στήν περίπτωση αὕτη λέγεται σ φ ἄ λ μ α  
δ ε υ τ έ ρ ο υ ε ἰ δ ο υ ς ἢ τ ὕ π ο υ II.

Ἄν π.χ. μετά ἀπό μιᾶ δοκιμή σημαντικότητας καταλήξουμε στό  
συμπέρασμα, ὅτι δύο κατιόντα μετάλλων ἔχουν διαφορετική κα-  
ταλυτική ἐπίδραση πάνω στήν ἀντίδραση



ἐνῶ ὑπάρχει στήν πραγματικότητα ἡ ἴδια ἀκριβῶς καταλυτική  
ἐπίδραση, λέμε ὅτι κάναμε σφάλμα τύπου I. Ἀντίθετα, ἂν κα-  
ταλήξουμε στό συμπέρασμα ὅτι τά κατιόντα ἔχουν τήν ἴδια κα-  
ταλυτική δράση, ἐνῶ στήν πραγματικότητα ἔχουν διαφορετική,  
κάνουμε σφάλμα τύπου II.



Μέ βάση τούς παραπάνω συλλογισμούς μπορούμε νά καταστρώσουμε τόν πίνακα XVI. Μέ τά σύμβολα  $H_0$  καί  $H_a$  παριστάνουμε αντίστοιχα τήν μηδενική καί έναλλακτική υπόθεση. Σάν συμπέρασμα από τόν πίνακα βγαίνει, ὅτι ἡ ἀπορρίψη μιᾶς μηδενικῆς υπόθεσης, πού στήν πραγματικότητα ἰσχύει, ἰσοδυναμεῖ μέ σφάλμα τύπου I, ἐνῶ ἡ παραδοχή μιᾶς μηδενικῆς υπόθεσης, πού δέν ἰσχύει, ἰσοδυναμεῖ μέ σφάλμα τύπου II.

ΠΙΝΑΚΑΣ XVI

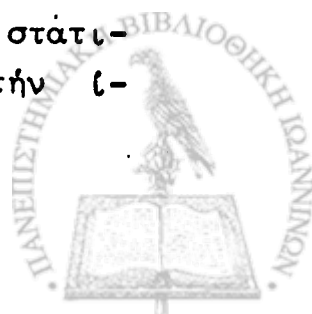
| Συμπέρασμα Δομικῆς<br>σημαντικότητας | Πραγματική Κατάσταση |                     |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------|
|                                      | $H_0$ ἰσχύει         | $H_0$ δέν ἰσχύει    |
| $H_0$ ἀπορρίπτεται                   | Σφάλμα τύπου I       | Σωστό τό συμπέρασμα |
| $H_0$ ἰσχύει                         | Σωστό τό συμπέρασμα  | Σφάλμα τύπου II     |

Ένα δεύτερο παράδειγμα, πού διευκρινίζει τήν περίπτωση σφάλματος τύπου I ἢ II, εἶναι τό ἀκόλουθο: Σ' ἓνα πείραμα σύγκρισης δραστηκότητας δύο φαρμάκων, ἐνός παλαιοῦ καί ἐνός νέου, καταλήγουμε στό συμπέρασμα, ὅτι τό νέο φάρμακο εἶναι δραστηκώτερο, ἐνῶ στήν πραγματικότητα ἔχει τήν ἴδια δράση μέ τό παλαιό. Τό συμπέρασμα ἀντιστοιχεῖ μέ σφάλμα τύπου I. Ἀντίθετα, ἀν καταλήξουμε στό συμπέρασμα ὅτι ἔχουν τήν ἴδια δραστηκότητα, ἐνῶ στήν πραγματικότητα τό νέο φάρμακο εἶναι δραστηκώτερο, κάνουμε σφάλμα τύπου II.

## 2. Στατιστική Δοκιμή

Ἡ στατιστική μεθοδολογία μέ τήν ὁποία δίνεται ἡ ἀπάντηση, ἀν τό συμπέρασμα ἀπό μιά σειρά πειραματικῶν δεδομένων συμφωνεῖ ἢ δέν συμφωνεῖ μέ τή διατυπωμένη μηδενική υπόθεση, λέγεται **Σ τ α τ ι σ τ ι κ ῆ Δ ο κ ι μ ῆ**.

Ἡ πορεία τήν ὁποία ἀκολουθοῦμε κατά τήν ἐφαρμογή στατιστικῆς δοκιμῆς εἶναι ἡ ἐξῆς: Διατυπώνουμε ἀρχικά τή μηδενική υπόθεση καί ὕστερα τήν ἀπορρίπτουμε, ἐφ' ὅσον ἡ στατιστική δοκιμή δώσει συμπέρασμα πού εἶναι ἀπίθανο γιά τήν ἰσχύουσα μηδενική υπόθεση.



Ἡ διατύπωση μιᾶς μηδενικῆς ὑπόθεσης πρέπει νά ἔχη πάντοτε προσωρινό χαρακτήρα. Μέ τήν ἔρευνα (θεωρητική ἢ Πειραματική) πετυχαίνουμε τή συμπίκνωση καί γενίκευση πολλῶν ἐναλλακτικῶν ὑποθέσεων ἢ τήν ἀνασκευή καί γενικώτερη διατύπωση μηδενικῶν ὑποθέσεων. Στόχος στήν ἐπιστημονική ἔρευνα πρέπει νά εἶναι ἡ ἐρμηνεία κατὰ τό δυνατό μέγαλου ἀριθμοῦ φαινομένων μέ κατὰ τό δυνατό πολύ μικρό ἀριθμό μηδενικῶν ὑποθέσεων, οἱ ὁποῖες τίθενται συνεχῶς ὑπό ἀμφισβήτηση. Σύνολο πολλῶν μηδενικῶν ὑποθέσεων ἀποτελεῖ τή **θ ε ω ρ ί α**.

Σάν παράδειγμα δίνουμε πιά κάτω τήν πορεία, πού θά ἀκολουθούσαμε γιά νά ἐλέγξουμε τή σημαντικότητα διαφορᾶς σέ δύο πληθυσμούς ὡς πρός ἕνα χαρακτηριστικό:

α) Διατυπώνουμε τήν ὑπόθεση, ὅτι δέν ὑπάρχει διαφορά μεταξύ τῶν δύο πληθυσμῶν. Αὐτό συμβολίζεται μέ  $H_0$ .

β) Διατυπώνουμε τήν ἐναλλακτική ὑπόθεση  $H_a$ , πού λέει, ὅτι ὑπάρχει διαφορά μεταξύ τῶν δύο πληθυσμῶν.

γ) Διαλέγουμε τήν κατάλληλη στατιστική δοκιμή.

δ) Διαλέγουμε τό ἐπίπεδο σημαντικότητας τῆς δοκιμῆς. Ἡ ἐκλογή τοῦ ἐπιπέδου σημαντικότητας γίνεται αὐθαίρετα ἀπό τόν πειραματιστή καί φανερώνει τήν πιθανότητα νά κάνει σφάλμα τύπου I (λαθεμένη ἀπόρριψη τῆς  $H_0$ ). Τό ἐπίπεδο αὐτό συμβολίζεται μέ τό  $2\alpha$ . Ἡ ἐπί τοῖς ἑκατό πιθανότητα νά ἀπορριφτεῖ ἡ μηδενική ὑπόθεση  $H_0$  εἶναι  $100 \times (2\alpha)$ . Ἄν π.χ.  $\alpha = 0,025$ , ἡ πιθανότητα λαθεμένης ἀπόρριψης τῆς  $H_0$  θά εἶναι 5%.

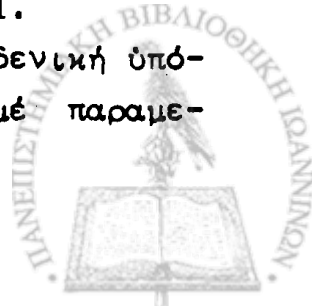
ε) Ἐκτέλεση τοῦ κατάλληλου πειράματος καί συλλογή τῶν πειραματικῶν δεδομένων, πού χρειάζονται.

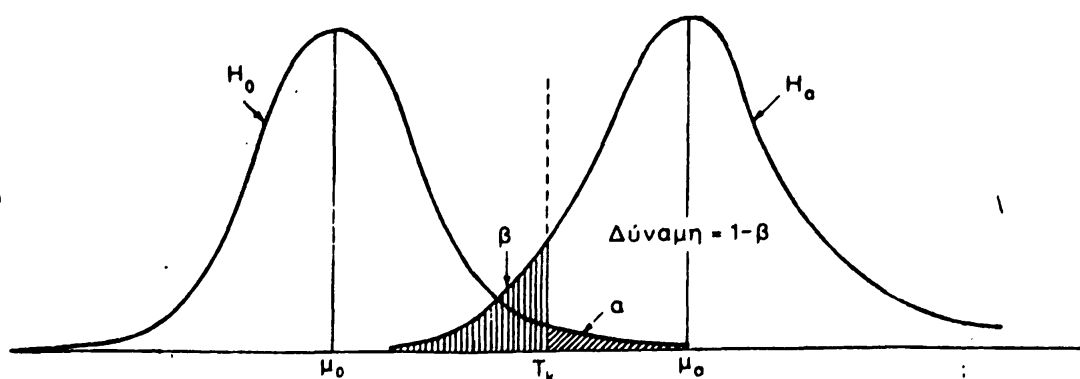
στ) Ἐφαρμογή τῆς κατάλληλης δοκιμῆς σημαντικότητας καί ἀπόρριψη τῆς παραδοχῆς τῆς μηδενικῆς ὑπόθεσης  $H_0$ .

### 3. Δύναμη τῆς Στατιστικῆς Δοκιμῆς

Μιά ἔννοια πού σχετίζεται μέ τή δοκιμή μιᾶς ὑπόθεσης εἶναι ἡ **Δύναμη τῆς Δοκιμῆς**. Γιά νά καταλάβουμε τήν ἔννοια αὕτη ἀναφερόμαστε στό σχῆμα 21.

Οἱ δύο πληθυσμοί παριστάνουν ὁ ἕνας τήν μηδενική ὑπόθεση  $H_0$  καί ὁ ἄλλος τήν ἐναλλακτική ὑπόθεση  $H_a$  μέ παραμε-





Σχ. 21. Όρισμός της δύναμης στατιστικής δοκιμής. Τα  $\alpha$  και  $\beta$  συμβολίζουν τα αντίστοιχα γραμμοσκιασμένα έμβαδά

τρικούς μέσους όρους  $\mu_0$  και  $\mu_a$  αντίστοιχα και την ιδιαίτερη απόκλιση  $\sigma$ . Η τιμή  $T_k$  είναι η κρίσιμη τιμή πάνω απ' την οποία διαφορές  $\bar{x} - \mu_0$  εμφανίζονται με πιθανότητα μικρότερη από  $\alpha$ , πού καθωρίστηκε από τόν πειραματιστή με βάση τις συνέπειες από την απόφαση. Τό  $\alpha$  ισοϋται και με την πιθανότητα νά υπάρξει σφάλμα τύπου I (πιθανότητα απόρριψης μιᾶς ισχύουσας  $H_0$ ). Τό τμήμα της καμπύλης  $H_0$ , πού είναι κάθετα γραμμοσκιασμένο, ισοϋται με τή μικρή πιθανότητα νά παραδεχτούμε μιά λαθεμένη μηδενική υπόθεση και συμβολίζεται με τό  $\beta$ . Τό  $\beta$  ισοϋται επίσης με την πιθανότητα νά κάνουμε σφάλμα τύπου II. (παραδοχή μῆ ισχύουσας εναλλακτικής υπόθεσης).

Ἡ ποσότητα  $\Delta = 1 - \beta$  ονομάζεται Δύναμη τῆς Στατιστικῆς Δοκιμῆς (Power of Statistical Test). Ἡ φυσική σημασία τῆς  $\Delta$  εἶναι ἡ ικανότητα τῆς στατιστικῆς δοκιμῆς νά διακρίνει διαφορές (ὡς πρός μιά ιδιότητα) μεταξύ δύο δειγμάτων δύο πληθυσμῶν.

Ἡ Δύναμη μιᾶς στατιστικῆς δοκιμῆς ὑπολογίζεται ἀριθμητικά, ἂν ἀφαιρέσουμε ἀπό τή μονάδα τήν πιθανότητα νά γίνεῖ σφάλμα τύπου II. Ἀπ' τό σχῆμα 21 φαίνεται, ὅτι, ὅσο πιά κοντά βρίσκονται οἱ καμπύλες τῶν δύο κατανομῶν καί ὅσο πιά πλατειέες εἶναι αὐτές, τόσο μικρότερη εἶναι ἡ δύναμη τῆς δοκιμῆς. Ὅσο οἱ δύο ὑποθέσεις  $H_0$  καί  $H_a$  διαφέρουν περισσότερο (ὅσο ἡ ὑπερέκλυψη τῶν δύο κατανομῶν εἶναι μικρότερη), τόσο καί ἡ δύναμη τῆς δοκιμῆς γίνεται μεγαλύτερη. Ἄν κρατήσουμε



σταθερό τό  $\alpha$ , μπορούμε νά μεγαλώσουμε τήν δύναμη μιᾶς δοκιμῆς βελτιώνοντας τή μέθοδο ἀπό ἀποψη ἐπαναληπτικότητας τοῦ μέσου ὁρου. Αὐτό μπορεῖ νά γίνει μέ αὔξηση τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μετρήσεων  $n$ , ἀπ' τοῦς ὁποίους ὑπολογίζεται ὁ μέσος ὁρος  $\bar{x}$  (σελ. 69). Πρίν ἐξετάσουμε τίς πιό συχνά χρησιμοποιούμενες στατιστικές δοκιμές, θά ἀναφέρουμε μερικούς κανόνες ἐπιλογῆς τῆς στατιστικῆς βεβαιότητας γιά τήν ἀπόρριψη ἢ παραδοχή μιᾶς στατιστικῆς ὑπόθεσης. Ἡ ἐπιλογή τῆς βεβαιότητας πρέπει νά ἔχει πάντα σάν γνώμονα τίς συνέπειες, πού θά εἶχε ἓνα λαθεμένο συμπέρασμα, νά ἀπορρίψουμε μιᾶ ἰσχύουσα μηδενική ὑπόθεση ἢ νά παραδεχθοῦμε μιᾶ ἐναλλακτική, πού δέν ἰσχύει. Ἄν π.χ. μετᾶ ἀπό ἐφαρμογή μιᾶς στατιστικῆς δοκιμῆς πρόκειται νά ἀποφασίσουμε γιά τίς θανατηφόρες παρενέργειες μιᾶς χημικῆς οὐσίας, πού ὑπάρχει σ' ἓνα φαρμακευτικό σκεῦασμα, ἡ στατιστική βεβαιότητα μέ τήν ὁποία θά δώσουμε τό συμπέρασμά μας θά πρέπει νά εἶναι ἡ ὑψηλότερη δυνατή. Τό ἴδιο ἰσχύει καί γιά τήν ἀπόφαση ἐφαρμογῆς μιᾶς θεραπείας σάν ἀποτέλεσμα μιᾶς κλινικῆς ἀνάλυσης. Ἀντίθετα, ἂν πρόκειται νά καταλήξουμε σ' ἓνα συμπέρασμα γιά τήν ἐπίδραση ἢ μή μιᾶς χημικῆς οὐσίας στήν ἐμφάνιση τῆς ἐπιφάνειας π.χ. ἑνός ἐργαστηριακοῦ πάγκου, ἡ στατιστική βεβαιότητα μπορεῖ νά εἶναι λιγώτερο αὐστηρή.

Οἱ πιό κάτω κανόνες μποροῦν νά ἐφαρμοστοῦν κατὰ τήν στατιστική δοκιμή. Σ' ὅλες τίς περιπτώσεις ἰσχύει ἡ σχέση

$$\% \text{ Στατιστική βεβαιότητα} + 2\alpha \times 100 = 100 \quad (69)$$

Ἡ τιμὴ τοῦ  $\alpha$ , πού δίνεται μέσα στήν παρένθεση στοὺς πιό κάτω κανόνες, εἶναι τό σφάλμα πρώτου εἴδους (τύπου I) μόνο γιά τό ἓνα ἄκρο τῆς καμπύλης τῆς κατανομῆς.

α) Ἄν ἡ στατιστική βεβαιότητα, μέ τήν ὁποία γίνεται ἀποδεκτὴ ἢ ἀπορρίπτεται μιᾶ ὑπόθεση, εἶναι μεγαλύτερη ἢ ἴση μέ 99% ( $\alpha \leq 0,005$ ), τότε ἡ ἀπόφαση (συμπέρασμα) θεωρεῖται αὐστηρή.

β) Ἄν ἡ στατιστική βεβαιότητα εἶναι ἴση ἢ μικρότερη τοῦ 95% ( $\alpha \geq 0,025$ ), ἡ ἀπόφαση ἀπόρριψης ἢ παραδοχῆς θεωρεῖται ἀσθενής.



γ) 'Αν ἡ στατιστικὴ βεβαιότητα βρίσκεται μεταξύ 95% καὶ 99% ( $0,025 \geq \alpha \geq 0,005$ ), τότε ἀνάλογα μὲ τὶς συνέπειες τῶν ἀφαιμάτων τύπου I ἢ τύπου II μπορεῖ ἡ ἀπόφαση νὰ θεωρηθεῖ ἰσχυρὴ ἢ νὰ πρέπει νὰ συμπληρωθεῖ τὸ πείραμα μὲ νέες μετρήσεις. 'Αν τὸ τελευταῖο δέν εἶναι δυνατό, τότε ἡ ἀπόφαση πρέπει νὰ κλίνει πρὸς τὸ μέρος τῆς δυσμενέστερης ἐρμηνείας τῶν πειραματικῶν δεδομένων.

#### 4. Δοκιμὴ t ἢ Δοκιμὴ σημαντικότητας διαφορῶν (t-test)

Πολύ συχνά ὁ ἐρευνητὴς καλεῖται νὰ ἀποφασίσαι, ἂν ἡ διαφορά δύο τιμῶν, πού ἀναφέρονται σὰν παραμετρικοὶ μέσοι ὄροι δύο πληθυσμῶν, εἶναι στατιστικὰ σημαντικὴ. Οἱ συγκρινόμενοι ἀριθμοὶ μπορεῖ νὰ εἶναι:

1. Ὁ παραμετρικὸς μέσος ὄρος  $\mu$  ἑνὸς πληθυσμοῦ καὶ ὁ μέσος ὄρος  $\bar{x}$  ἑνὸς δείγματος τοῦ πληθυσμοῦ.

2. Δύο μέσοι ὄροι  $\bar{x}_A$  καὶ  $\bar{x}_B$  δύο διαφορετικῶν δειγμάτων A καὶ B.

3. Γενικώτερα οἱ μέσοι ὄροι δύο σειρῶν πειραματικῶν δεδομένων, οἱ ὁποῖοι πάρθηκαν μὲ διαφορετικὰς μεθόδους ἢ ἀπὸ δύο διαφορετικοὺς ἐρευνητές.

Ἡ στατιστικὴ δοκιμὴ, πού ἐφαρμόζεται στὶς πρὶν πάντων περιπτώσεις, λέγεται Δοκιμὴ-t. (t-Test). Σ' ὅλες αὐτὰς τὶς περιπτώσεις διατυπώνεται πάντα μιὰ μηδενικὴ ὑπόθεση  $H_0$ , τὴν ὁποία πρέπει ν' ἀποδεχτοῦμε ἢ ν' ἀπορρίψουμε.

α) Σύγκριση μέσου ὄρου  $\bar{x}$  μὲ τὴν ἀληθὴ τιμὴ  $\mu$ .

Ἡ δοκιμὴ αὕτὴ ἐφαρμόζεται, ὅταν θέλουμε νὰ ἐλέγξουμε, ἂν μιὰ ἀναλυτικὴ μέθοδος εἶναι ἀκριβὴς. Σ' ἓνα πείραμα, πού σχεδιάστηκε καὶ ἐκτελέστηκε, ἔχουμε τὰ ἑξῆς δεδομένα: Ἀνάλυση ἑννέα δειγμάτων, πού παρασκευάστηκαν ἀπὸ πρότυπη οὐσία, ἔδωκε μέσο ὄρο  $\bar{x}=28 \text{ mgFe/ml}$ , ἐνῶ ἡ ἀληθὴς τιμὴ εἶναι  $\mu = 30 \text{ mgFe/ml}$ . Ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση τῆς μεθόδου, πού ὑπολογίστηκε ἀπὸ τὰ πειραματικὰ δεδομένα, εἶναι  $s=3 \text{ mgFe/ml}$ . Πρέπει νὰ ἀποφασίσουμε, ἂν ἡ διαφορά  $\mu-\bar{x}=30-28$  εἶναι στατιστικὰ σημαντικὴ ἢ ὀφείλεται σὲ στατιστικὴ ἀνεπάρκεια, ἐπειδὴ ἔχουμε περιορισμένο ἀριθμὸ μετρήσεων.



Ἡ μηδενική καί ἐναλλακτική ὑπόθεση εἶναι

| $H_0$                   | $H_a$                                                      |
|-------------------------|------------------------------------------------------------|
| $\bar{x}=30$            | $\bar{x} < 30$                                             |
| Ἡ μέθοδος εἶναι ἀκριβής | Ἡ μέθοδος δέν εἶναι ἀκριβής<br>καί δίνει μικρότερες τιμές. |

α) Καθορίζουμε σάν ἐπίπεδο σημαντικότητας  $\alpha=0,025$  (δηλαδή ἡ ἀπόφαση ἀποδοχῆς τῆς μηδενικῆς ὑπόθεσης γίνεται μέ στατιστική βεβαιότητα 95%).

β) Ὑπολογίζουμε τήν παράσταση

$$t_{\text{πειρ.}} = \frac{|\mu - \bar{x}|}{s_{\bar{x}}} = \frac{|\mu - \bar{x}|}{s} \cdot \sqrt{n} = \frac{2}{3} \sqrt{9} = 2 \quad (69)$$

γ) Βρίσκουμε ἀπό πίνακες τήν θεωρητική τιμή τοῦ  $t_{(p, n)}$  γιά στατιστική βεβαιότητα 95% καί βαθμούς ἐλευθερίας  $n=8$ . Ἡ τιμή εἶναι  $t_{(0,05, 8)} = 2,306$ .

δ) Ἐπειδὴ  $t_{\text{πειρ.}} < 2,306$ , ἡ μηδενική ὑπόθεση δέν ἀπορρίπτεται. Καταλήγουμε λοιπόν στό συμπέρασμα, ὅτι ἡ μέθοδος πού δοκιμάζουμε εἶναι ἀκριβής ἢ ὅτι ἡ διαφορά  $\mu - \bar{x}$  δέν εἶναι στατιστικά σημαντική.

Στό παραπάνω παράδειγμα, ἂν ξέρουμε, ὅτι οἱ τιμές ἀκολουθοῦν κανονική κατανομή ἢ ὅτι ἡ τυπική ἀπόκλιση πού βρέθηκε ἀπό ἄλλο πείραμα εἶναι  $\sigma=3$ , τότε ἡ τιμή  $t_{\text{πειρ.}}$  πρέπει νά συγκριθεῖ μέ τήν τιμή  $z=1,96$ , πού εἶναι ἡ ὁριακή τιμή τοῦ  $t$  γιά ἄπειρο ἀριθμό μετρήσεων καί στατιστική βεβαιότητα 95%. Στήν τελευταία περίπτωση ἡ μηδενική ὑπόθεση τοῦ παραδείγματος μας ἀπορρίπτεται, γιατί  $t_{\text{πειρ.}} > t_{(0,05, \infty)} = 1,96$ . Ἄν θέλαμε νά ἐξετάσουμε τήν ὑπαρξη σημαντικῆς διαφορᾶς  $\mu_1 \neq \mu_2$  μέ τήν  $\sigma$   $x_i$  ἑνός πληθυσμοῦ, πού ἀκολουθεῖ κανονική κατανομή, ἀπό τήν ἀληθῆ τιμή  $\mu$ , θά ὑπολογίζαμε τήν παράσταση  $z_{\text{πειρ.}} = |\mu - x_i| / \sigma$ , ὅπου  $\sigma$  εἶναι ἡ τυπική ἀπόκλιση τῆς μεθόδου, πού εἶναι γνωστή. Χρησιμοποιοῦμε τό  $z_{\text{πειρ.}}$  ἀντὶ τοῦ  $t_{\text{πειρ.}}$  γιά νά δείξουμε, ὅτι τό  $x_i$  εἶναι μέλος ἑνός κανονικοῦ πληθυσμοῦ. Οἱ τιμές τοῦ  $z$  στήν περίπτωση αὐτή εἶναι γιά στατιστικές βεβαιότητες 90%, 95%, 99% καί 99,9%, ἀντίστοιχα 1,64

1,96, 2,58 και 3,29, όπως έχουμε δει σε προηγούμενα κεφάλαια.

**Παράδειγμα:** Ένα φαρμακευτικό σκεύασμα πρέπει να περιέχει 2,740 mg του δραστικού του συστατικού, όταν βγαίνει από το έργοστάσιο. Από την πείρα που συγκεντρώθηκε στο παρελθόν είναι γνωστό, ότι η τυπική απόκλιση της μεθόδου προσδιορισμού του δραστικού συστατικού είναι  $\sigma=0,003$  mg. Μια ωρισμένη μέρα παραγωγής υπήρξε υπόνοια, ότι η συγκέντρωση του δραστικού συστατικού στο προϊόν ήταν υψηλή. Σε τέσσερα δείγματα που αναλύθηκαν βρέθηκαν οι παρακάτω συγκεντρώσεις:  $x_1=2,743$  mg,  $x_1=2,734$  mg,  $x_1=2,746$  mg και  $x_1=2,745$  mg ( $\bar{x}=2,742$  mg). Είναι βάσιμη η υπόνοια, ότι η παραγωγή της ημέρας αυτής βγήκε από το έργοστάσιο με συγκέντρωση σε δραστικό συστατικό μεγαλύτερη του 2,740 mg;

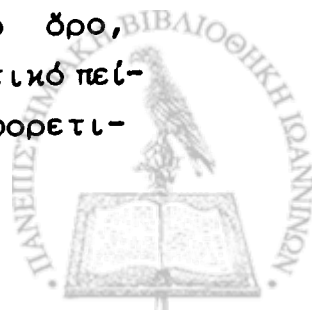
**Λύση:** Η τυπική απόκλιση του μέσου όρου είναι  $\sigma_{\bar{x}}=0,003/\sqrt{4}=0,0015$  mg. Επίσης υπολογίζουμε  $z_{\text{πειρ.}}=|2,740-2,742|/0,0015=1,33$ . Για  $\alpha=0,025$  (βεβαιότητα 95%) η τιμή του  $z$  είναι 1,96. Επειδή  $z_{\text{πειρ.}} < 1,96$ , η υπόθεση ότι το προϊόν βγήκε από το έργοστάσιο με μεγάλη συγκέντρωση ως προς το δραστικό συστατικό απορρίπτεται. Ο καθορισμός των ορίων αξιοπιστίας του μέσου όρου θα είναι

$$\bar{x} \pm 1,96 \cdot \sigma_{\bar{x}} = 2,742 \pm 1,96 \cdot 0,0015$$

Αυτό σημαίνει, ότι, αν προσδιορίσουμε το δραστικό συστατικό σε 20 δείγματα, τα 19 θα βρεθούν να έχουν το δραστικό συστατικό σε ποσότητα, που βρίσκεται μεταξύ 2,739 mg και 2,745 mg (οι μέσοι όροι τεσσάρων δειγμάτων).

β) Σύγκριση δύο μέσων όρων  $\bar{x}_A$  και  $\bar{x}_B$ .

Στην παράγραφο αυτή θα εξεταστεί η εφαρμογή της δοκιμής- $t$  για τη σύγκριση δύο μέσων όρων  $\bar{x}_A$  και  $\bar{x}_B$ . Για τόν έλεγχο της ύπαρξης ή μη συστηματικού σφάλματος πολλές φορές ένας μέσος όρος τιμών συγκρίνεται με ένα δεύτερο μέσο όρο, που προσδιορίστηκε σε διαφορετικό χρόνο ή με διαφορετικό πείραμα ή από διαφορετικό ερευνητή ή τέλος με χρήση διαφορετι-



κῆς ἢ τροποποιημένης μεθόδου. Ἡ σύγκριση αὐτή εἶναι ἓνα καθαρά στατιστικό πρόβλημα, ἀφοῦ κάθε μέσος ὁρος, ἀκόμα κι ἂν προσδιορίστηκε μέ μέθοδο χωρίς συστηματικό σφάλμα, εἶναι ἓνα δείγμα ἑνός πλήθους μέσων ὁρων. Ἀφοῦ οἱ δύο μέσοι ὁροι εἶναι δείγματα πληθυσμῶν, περιμένουμε νά διαφέρουν μέχρι κάποιο βαθμό, πού προβλέπεται ἀπό τή στατιστική. Τό πρόβλημα λοιπόν εἶναι νά ἀποφασίσουμε μέ βάση στατιστικά κριτήρια, ἂν ἡ ἐμφανιζόμενη διαφορά εἶναι στατιστικά σημαντική.

Τό κριτήριο τῆς Δοκιμῆς-*t* γιά τίς πῖό πάνω περιπτώσεις εἶναι

$$t = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{s} \sqrt{\frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}} \quad (70)$$

ὅπου  $n_A$  καί  $n_B$  εἶναι ὁ ἀριθμός τῶν μετρήσεων σέ κάθε σειρά καί  $s$  εἶναι ἡ τυπική ἀπόκλιση, πού παριστάνει τό τυχαῖο σφάλμα πού συνδέεται μέ τή διαφορά. Ἄν οἱ δύο σειρές ἀφοροῦν διαφορετικούς πληθυσμούς καί ἡ τυπική ἀπόκλιση τῆς μεθόδου μέ τήν ὁποία ἐγίναν οἱ μετρήσεις τῶν δύο σειρῶν εἶναι  $\sigma$ , τότε στή σχέση (70) τό  $\sigma$  μπαίνει στή θέση τοῦ  $s$ . Ἄν δέν ξέρουμε τήν τυπική ἀπόκλιση τῆς μεθόδου, τότε τό  $s$  στή σχέση (70) ὑπολογίζεται ἀπό τόν τύπο

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x}_A - x_{iA})^2 + \sum (\bar{x}_B - x_{iB})^2}{n_A + n_B - 2}} \quad (71)$$

ὁ ὁποῖος δίνει μιά καλή ἐκτίμηση τῆς ἀγνωστης  $\sigma$ .

Ἡ ὑπολογιζόμενη τιμή  $t_{\text{πειρ.}}$  συγκρίνεται μέ τήν τιμή  $t_{(p,v)}$ , πού βρίσκεται σέ στατιστικούς πίνακες γιά βαθμό ἐλευθερίας  $v = n_A + n_B - 2$ .

Στή σχέση (70) ὑποθέτουμε, ὅτι οἱ μετρήσεις γίνονται μέ τήν ἴδια μέθοδο. Ὅταν ὁμως συγκρίνουμε δύο μέσους ὁρους, πού ὑπολογίστηκαν μέ διαφορετικές μεθόδους καί ἔχουν διαφορετικές τυπικές ἀποκλίσεις, τότε ἡ τιμή τοῦ  $t$  ὑπολογίζεται ἀπό τή σχέση (72)

$$t = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{\sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}}} \sqrt{\frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}} \quad (72)$$



Όταν ο αριθμός των μετρήσεων στις δύο σειρές είναι ο ίδιος δηλ.  $n_A = n_B = n$ , οι σχέσεις (70) και (72) απλοποιούνται στις

$$t = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{s} \sqrt{\frac{n}{2}} \quad (73) \quad \text{και} \quad t = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{\sqrt{\frac{s_A^2 + s_B^2}{n-1}}} \quad (74)$$

**Παράδειγμα:** Ή σταθερά ταχύτητας αντίδρασης του άσκορβικού οξέος με 2,6-διχλωρο-φαινόλ-ινδοφαινόλη προσδιορίστηκε με δύο διαφορετικές μεθόδους και συγκεντρώθηκαν τα πιο κάτω αποτελέσματα\*

Μέθοδος Α:  $x_1 = 57,5 \times 10^{-3}$ ,  $x_2 = 55,8 \times 10^{-3}$ ,  $x_3 = 57,0 \times 10^{-3}$   
 $x_4 = 57,1 \times 10^{-3}$ ,  $x_5 = 57,3 \times 10^{-3}$ ,  $x_6 = 55,8 \times 10^{-3}$   
 $1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ .

Μέθοδος Β:  $x_1 = 57,2 \times 10^{-3}$ ,  $x_2 = 57,2 \times 10^{-3}$ ,  $x_3 = 56,1 \times 10^{-3}$   
 $x_4 = 54,6 \times 10^{-3}$ ,  $x_5 = 56,2 \times 10^{-3}$   $1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

Διαφέρουν σημαντικά οι δύο μέσοι όροι  $\bar{x}_A$  και  $\bar{x}_B$ ;

**Λύση:** Υπολογίζουμε τους μέσους όρους και τις τυπικές αποκλίσεις  $s_A$  και  $s_B$  χρησιμοποιώντας τον τύπο (40). Έτσι βρίσκουμε:  $\bar{x}_A = 56,8 \times 10^{-3} \cdot 1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$   $\bar{x}_B = 56,2 \times 10^{-3} \cdot 1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$   
 $s_A = 0,8 \times 10^{-3}$  και  $s_B = 1,3 \times 10^{-3}$ . Εφαρμογή του τύπου (72) δίνει

$$t_{\text{πειρ.}} = \frac{56,8 - 56,2}{\sqrt{\frac{(6-1)(0,8)^2 + (5-1)(1,3)^2}{6+5-2}}} \sqrt{\frac{6 \times 5}{6+5}} = 0,94$$

Οι βαθμοί ελευθερίας για την εύρεση του  $t_{(p,v)}$  είναι  $v = 6+5-2=9$ . Οι τιμές του  $t_{(0,05,9)}$  και  $t_{(0,01,9)}$  είναι αντίστοιχα 2,26 και 3,25. Επειδή  $t_{\text{πειρ.}} < t_{(0,05,9)} < t_{(0,01,9)}$ , καταλήγουμε στο συμπέρασμα, ότι οι δύο μέσοι όροι δεν διαφέρουν σημαντικά.

Στήν πράξη συμβαίνει συχνά να αναλύονται διάφορα δείγματα συγχρόνως με δύο διαφορετικές μεθόδους, πού πρόκειται να συγκριθούν για την ισοδυναμία τους. Αν συμβολίσουμε με  $n$  τον αριθμό των ζευγών των δειγμάτων, πού αναλύονται με τις δύο μεθόδους Α και Β, με  $D_i$  τη θετική ή αρνητική τιμή των

\* M.I. Karayannis, Talanta 23, 27-30, (1976).



διαφορῶν  $\bar{x}_{iA} - \bar{x}_{iB}$  καί μέ  $\bar{D}$  τόν μέσο ὄρο ὅλων τῶν διαφορῶν  $D_i$ , τό κριτήριό τῆς Δοκιμῆς- $t$  ὑπολογίζεται στήν περίπτωση αὐτή ἀπό τή σχέση (75)

$$t = |\bar{x}_A - \bar{x}_B| \cdot \sqrt{\frac{n(n-1)}{\sum (D_i - \bar{D})^2}} \quad (75)$$

**Παράδειγμα:** Πρόκειται νά συγκριθοῦν μιά πολαρογραφική καί μιά συμπλοκομετρική μέθοδος προσδιορισμοῦ Βισμούθιου. Γιά τόν σκοπό αὐτό ἀναλύονται τέσσερα δείγματα (πρότυπα) καί συγκεντρώνονται τά ἀποτελέσματα τοῦ παρακάτω πίνακα.

| Ἀριθμ.<br>Δείγματος | Βισμούθιο (mg)                  |                                   | $D_i$ | $D_i - \bar{D}$ | $(D_i - \bar{D})^2$ |
|---------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------|-----------------|---------------------|
|                     | Πολαρογραφικός<br>προσδιορισμός | Συμπλοκομετρικός<br>προσδιορισμός |       |                 |                     |
| 1                   | 40,4                            | 40,0                              | 0,4   | 0,225           | 0,050625            |
| 2                   | 33,4                            | 33,4                              | 0,0   | 0,175           | 0,030625            |
| 3                   | 35,7                            | 35,5                              | 0,2   | 0,025           | 0,000625            |
| 4                   | 38,5                            | 38,4                              | 0,1   | 0,075           | 0,005625            |

$$\bar{x}_A = 37,00, \bar{x}_B = 36,82, \bar{D} = 0,175, \bar{x}_A - \bar{x}_B = 0,18, \sum (D_i - \bar{D})^2 = 0,087500.$$

Ἐφαρμογή τοῦ τύπου (75) δίνει

$$t_{\text{πειρ.}} = 0,18 \cdot \sqrt{\frac{3 \times 4}{0,0875}} = 2,108$$

Γιά στατιστική βεβαιότητα 95% εἶναι  $t_{(p,v)} = 3,182$ . Ἐπει-  
δή  $t_{\text{πειρ.}} < 3,182$ , οἱ δύο μέθοδοι ἀπό ἀποψη ἀκριβείας εἶναι ι-  
σοδύναμες.

## 5. Δοκιμή - F ( F - test )

Ὁ λόγος  $F = s_A^2 / s_B^2$  χρησιμοποιεῖται γιά τή σύγκριση δύο σειρῶν πειραματικῶν δεδομένων ἀπό ἀποψη ἐπαναληπτικότητας. Πρίν γίνει ἐφαρμογή τῆς δοκιμῆς- $t$  σέ μιά σειρά πειραματικῶν δεδομένων, συνιστάται ὁ ἐλεγχος τῆς ἰσοδυναμίας τῶν σειρῶν ἀπό ἀποψη ἐπαναληπτικότητας. Ὁ ἐλεγχος αὐτός γίνεται μέ τή Δοκιμή-F. Διατυπώνουμε καί πάλι τήν μηδενική ὑπόθεση, πού λέ-  
ει, ὅτι οἱ παραλλακτικότητες τῶν δύο πληθυσμῶν δηλ.  $\sigma_A^2$  καί

$\sigma_B^2$  είναι ίσες ( $H_0: \sigma_A^2 = \sigma_B^2$ ). Η εναλλακτική υπόθεση είναι  $H: \sigma_A^2 \neq \sigma_B^2$ . Παρά την ισχύ της μηδενικής υπόθεσης οι υπολογιζόμενες από τα δύο δείγματα τυπικές αποκλίσεις  $s_A$  και  $s_B$  διαφέρουν και ο λόγος  $F = s_A^2 / s_B^2$  είναι διάφορος από τη μονάδα. Η διαφορά όμως του λόγου  $F$  από τη μονάδα μπορεί να μην είναι στατιστικά σημαντική και να οφείλεται σε στατιστική ανεπάρκεια.

Η εφαρμογή της Δοκιμής-F γίνεται κατά τον ακόλουθο τρόπο: Σχηματίζουμε το λόγο  $F_{\text{πειρ.}} = s_A^2 / s_B^2$  προσέχοντας πάντοτε να βρίσκεται στον αριθμητή ή μεγαλύτερη παραλλακτικότητα. Αν ο λόγος  $F_{\text{πειρ.}}$  είναι ίσος ή μεγαλύτερος (για την στατιστική βεβαιότητα που βάλαμε) απ' τη θεωρητική τιμή του λόγου  $F_{p, (v_A, v_B)}$ , που δίνεται σε στατιστικούς πίνακες για βαθμούς ελευθερίας  $v_A = n_A - 1$  και  $v_B = n_B - 1$ , τότε οι δύο τυπικές αποκλίσεις  $s_A$  και  $s_B$  διαφέρουν σημαντικά (έτερογενής παραλλακτικότητα,  $\sigma_A^2 \neq \sigma_B^2$ ). Αν ο λόγος  $F_{\text{πειρ.}}$  είναι μικρότερος του  $F_{p, (v_A, v_B)}$ , τότε μπορεί να θεωρηθεί ότι  $\sigma_A^2 = \sigma_B^2$  (όμογενής παραλλακτικότητα). Ο παρακάτω πίνακας τιμών αποτελεί ένα μικρό τμήμα τιμών  $F$  για επίπεδο αξιοπιστίας 95%.

### ΠΙΝΑΚΑΣ XVII

Τιμές  $F$  για 95% αξιοπιστία

| $\begin{matrix} v_A \\ \backslash \\ v_B \end{matrix}$ | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | $\infty$ |
|--------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 2                                                      | 19,00 | 19,16 | 19,25 | 19,30 | 19,33 | 19,50    |
| 3                                                      | 9,55  | 9,28  | 9,12  | 9,01  | 8,94  | 8,53     |
| 4                                                      | 6,94  | 6,59  | 6,39  | 6,26  | 6,16  | 5,63     |
| 5                                                      | 5,79  | 5,41  | 5,19  | 5,05  | 4,95  | 4,36     |
| 6                                                      | 5,14  | 4,76  | 4,53  | 4,39  | 4,28  | 3,67     |
| $\infty$                                               | 3,00  | 2,60  | 2,37  | 2,21  | 2,10  | 1,00     |

Για να δούμε, πώς χρησιμοποιείται ο πίνακας XVII, δίνουμε το παρακάτω παράδειγμα: Υποθέτουμε, ότι έχουμε δύο σειρές μετρήσεων, ή μία 5 παρατηρήσεων και η άλλη 6 παρατηρήσεων.



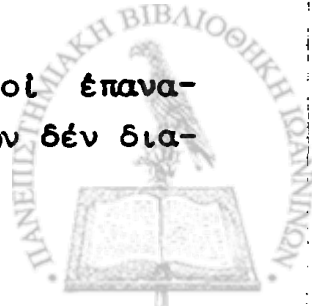
Οι τυπικές αποκλίσεις, πού υπολογίστηκαν για τις δύο σειρές Α και Β είναι  $s_A = 0,06$  και  $s_B = 0,03$  αντίστοιχα. Πρέπει νά ελέγξουμε, αν ή  $s_A$  είναι στατιστικά μεγαλύτερη από την  $s_B$ . Οι βαθμοί έλευθερίας είναι  $v_A = 5-1=4$  και  $v_B = 6-1=5$  και ή τιμή του  $F_{0,05(4,5)}$  απ' τόν πίνακα XVII είναι  $F_{0,05(4,5)} = 5,19$ . Τό  $F_{\text{πειρ.}}$  είναι:

$$F_{\text{πειρ.}} = s_A^2 / s_B^2 = \frac{0,0036}{0,0009} = 4,0$$

Έπειδή  $F_{\text{πειρ.}} < F_{0,05(4,5)}$ , καταλήγουμε στό συμπέρασμα, ότι οι δύο σειρές είναι ισοδύναμες από άποψη τυπικών αποκλίσεων δηλ. ή μηδενική υπόθεση  $\sigma_A^2 = \sigma_B^2$  ισχύει. Η δήλωση για την ισχύ της μηδενικής υπόθεσης γίνεται μέ στατιστική βεβαιότητα 95%. Μόνο 5% τέτοιων πειραμάτων θά δίνουν λόγο  $F_{\text{πειρ.}} > 5,19$ . Για νά καταλάβουμε τή χρησιμότητα της Δοκιμής-F θά αναφερθοῦμε σέ μερικές διαπιστώσεις, πού κάναμε σέ προηγούμενα κεφάλαια. Είδαμε, ότι έχουμε τέσσερες κατανομές πειραματικών δεδομένων (σελ. 10). Αν συγκρίνουμε τις δύο κατανομές, πού έχουν καλή ακρίβεια (σχ. 2α και 2γ) και διαφέρουν μόνο στην επαναληπτικότητα, προτιμούμε αυτή μέ τή μικρότερη επαναληπτικότητα και απορρίπτουμε τή μέθοδο μέ τήν πλατειά κατανομή. Η απόρριψη αυτή όμως γίνεται μέ βάση την όπτική εξέταση των δύο κατανομών και μέ τήν προϋπόθεση, ότι θά έχουμε μεγάλο αριθμό πειραματικών δεδομένων για νά τις παραστήσουμε γραφικά. Όπωςδήποτε μία τέτοια μέθοδος είναι μόνο ποιοτική και έπισης για νά αποφασίσουμε, αν οι τυπικές αποκλίσεις των δύο μεθόδων είναι σημαντικά διαφορετικές. Στην πράξη τά πειραματικά δεδομένα περιορίζονται σέ μικρό αριθμό παρατηρήσεων και γι' αυτό ή Δοκιμή-F έπιτρέπει νά προσδιορίσουμε, αν υπάρχει σημαντική διαφορά στην επαναληπτικότητα δύο σειρών πειραματικών δεδομένων και μάλιστα κατά τρόπο ποσοτικό. Η έρμηνεία της Δοκιμής-F γίνεται μέ βάση τούς παρακάτω κανόνες:

α) "Αν  $F_{\text{πειρ.}} > F_{(v_A, v_B)}$  για 95% και 99% βεβαιότητα, τότε ή διαφορά στην επαναληπτικότητα των δύο σειρών είναι σημαντική (ισχύει ή έναλλακτική υπόθεση  $H_0: \sigma_A \neq \sigma_B$ ).

β) "Αν  $F_{\text{πειρ.}} < F_{(v_A, v_B)}$  για βεβαιότητα 95%, τότε οι επαναληπτικότητες των δύο σειρών πειραματικών δεδομένων δέν δια-



φέρουν σημαντικά (ισχύει  $H_0: \sigma_A = \sigma_B$ ).

γ) "Αν  $F_{0.05, \nu_A, \nu_B} < F_{\text{πειρ.}} < F_{0.01, \nu_A, \nu_B}$ , τότε υπάρχει δυσκολία στη λήψη απόφασης για την ισχύ ή μη ισχύ της μηδενικής υπόθεσης. Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε, ότι τα πειραματικά δεδομένα δέν είναι αρκετά και δέν μπορούμε νά καταλήξουμε σέ συμπέρασμα χωρίς νά συγκεντρώσουμε συμπληρωματικά δεδομένα. 'Η δοκιμή-F, όπως έχει περιγραφεί μέχρι τώρα, ισχύει για τή σύγκριση μόνο δύο σειρών πειραματικών δεδομένων. 'Ετσι μπορεϊ νά χρησιμοποιηθεϊ για νά ελέγξουμε, αν δύο αναλυτές δίνουν αποτελέσματα τό ίδιο επαναλήψιμα ή αν π.χ. μέθοδος, μετά από κάποια τροποποίησή της, δίνει μετρήσεις μέ βελτιωμένη επαναληπτικότητα.

Πολλές φορές έχουμε σάν είδική περίπτωση τό πρόβλημα της σύγκρισης της τυπικής απόκλισης  $s$  μιᾶς σειράς μετρήσεων μέ τή θεωρητική τιμή  $\sigma$  τοῦ πληθυσμοῦ, στόν ὁποῖο ἀνήκει τό δείγμα. Σχηματίζουμε τό λόγο  $F=s^2/\sigma^2$  (στόν ἀριθμητή μπαίνει ἡ μεγαλύτερη τιμή) καί τόν συγκρίνουμε μέ τήν τιμή  $F_{p, (\nu_1, \infty)}$ . "Αν  $\sigma^2 > s^2$ , τότε ὁ λόγος  $F=s^2/\sigma^2$  συγκρίνεται μέ τήν τιμή  $F_{p, (\infty, \nu_2)}$ . 'Η ἐξίσωση τοῦ ἑνός βαθμοῦ ἐλευθερίας μέ τό  $\infty$  συμβαίνει, γιατί τό  $\sigma$  ὑποτίθεται, ὅτι ὑπολογίζεται ἀπό ἀπειρο ἀριθμό μετρήσεων.

'Ο ἐλεγχος της ὁμοιογένειας ἢ μή περισσοτέρων τυπικῶν ἀποκλίσεων διαφόρων δειγμάτων τοῦ ἴδιου ἢ διαφορετικοῦ μεγέθους γίνεται μέ τή μέθοδο BARTLETT. 'Η μηδενική υπόθεση στήν περίπτωση αὐτή εἶναι  $H_0: \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \dots = \sigma_k = \sigma$ . Μᾶς ζητοῦν π.χ. νά συγκρίνουμε τήν επαναληπτικότητα περισσοτέρων ἀπό δύο μεθόδων. Συγκεντρώνουμε τά πειραματικά δεδομένα καί ὑπολογίζουμε μέ βάση τόν τύπο (40) γιά κάθε μέθοδο τήν τυπική ἀπόκλιση  $s_j$  ( $j=1, 2, \dots, k$ ). 'Επίσης μέ τή βοήθεια τοῦ τύπου (43) ὑπολογίζουμε τήν τυπική ἀπόκλιση  $s$  τῶν  $n$  μετρήσεων ὅλων τῶν  $k$  σειρῶν. Τό κριτήριο BARTLETT ὑπολογίζεται ἀπό τή σχέση

$$B = \frac{2,303}{c} (\nu_0 \log s^2 - \sum \nu_j \log s_j^2) \quad (76)$$

ὅπου  $\nu_0 = n - k$  εἶναι οἱ συνολικοί βαθμοί ἐλευθερίας καί  $\nu_j$  εἶ-



ναι οι βαθμοί έλευθερίας για κάθε μία από τις  $k$  ομάδες.

Η τιμή του  $c$  δίνεται από τη σχέση

$$c = \frac{\sum \left( \frac{1}{v_j} \right) - \frac{1}{v_0}}{3(k-1)} + 1 \quad (77)$$

Για τιμή του  $v_j \geq 5$  ή τιμή του  $c$  γίνεται περίπου ίση με τη μονάδα.

Η χρήση του κριτηρίου BARTLETT γίνεται ως εξής: Συγκρίνουμε την τιμή του  $B$  με την τιμή  $\chi^2_{(p,v)}$ , που δίνεται στον πίνακα του παραρτήματος Γ. Ο τρόπος που χρησιμοποιούμε τους πίνακες αυτούς δόθηκε στη σελίδα 52. Οι βαθμοί έλευθερίας για την εύρεση του  $\chi^2_{(p,v)}$  από τους πίνακες είναι  $v=k-1$ .

**Παράδειγμα:** Τρία διαφορετικά εργαστήρια αναλύουν ένα όρυκτο και προσδιορίζουν χαλκό με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Θέλουμε να ελέγξουμε, αν η παραλλακτικότητα των αποτελεσμάτων των τριών εργαστηρίων είναι ή ίδια. Τα αποτελέσματα των τριών εργαστηρίων δίνει ο πιο κάτω πίνακας.

| Έργαστήριο 1 | Έργαστήριο 2 | Έργαστήριο 3 |
|--------------|--------------|--------------|
| Cu%          | Cu%          | Cu%          |
| 4,89         | 5,88         | 7,12         |
| 5,04         | 6,06         | 7,51         |
| 5,44         | 5,80         | 7,39         |
| 5,13         | 5,92         | 7,21         |
|              |              | 7,48         |

Καταstrώνουμε τον πιο κάτω πίνακα:

| Έργαστήριο | $s_j^2$ | $v_j$ | $v_j \cdot s_j^2$ | $\log s_j^2$ | $v_j \log s_j^2$ |
|------------|---------|-------|-------------------|--------------|------------------|
| 1          | 0,0539  | 3     | 0,1618            | -1,268       | -3,805           |
| 2          | 0,0119  | 3     | 0,0356            | -1,924       | -5,773           |
| 3          | 0,0291  | 4     | 0,1164            | -1,536       | -6,144           |
| Σύνολα     |         | 10    | 0,3138            |              | -15,722          |

Υπολογίζουμε τό  $s^2$  με τη βοήθεια του τύπου (43). Η στή-

λη 4 του παραπάνω πίνακα έχει τα άθροίσματα  $\sum (x_j - x_{ij})^2$ , που χρειάζονται για τον υπολογισμό αυτό.

$$s^2 = \frac{0,3138}{10} = 0,03138$$

Μετά υπολογίζουμε τα μεγέθη  $\log s^2$  και  $v_0 \log s^2$ , που μας χρειάζονται για τον υπολογισμό του κριτηρίου BARTLETT.

$$\log s^2 = \log 0,03138 = -1,5033$$

$$v_0 \log s^2 = 10 \cdot \log 0,03138 = -15,033$$

Το κριτήριο B υπολογίζεται τώρα από τη σχέση (76), αφού πρώτα υπολογιστεί η παράμετρος c από τη σχέση (77)

$$c = \frac{\frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4} - \frac{1}{10}}{3(3-1)} + 1 = 1,136$$

$$B = \frac{2,303}{1,136} [-15,033 - (-15,722)] = 1,40$$

Για  $v = 2$  βαθμούς ελευθερίας η τιμή του  $\chi_{(0,05,2)} = 6,00$ . Τό συμπέρασμα από τις τιμές που βρήκαμε είναι, ότι δεν υπάρχει καμιά διαφορά μεταξύ των παραλλακτικότητων των τριών έργασηρίων παρά τη διαφορά στην διασπορά των τιμών, που βλέπουμε στα πειραματικά δεδομένα. Πρέπει να σημειωθεί, ότι ο έλεγχος αυτός έγινε μόνο για να ελέγξουμε τις παραλλακτικότητες και όχι τους μέσους όρους που μπορεί να διαφέρουν, επειδή υπάρχουν συστηματικά σφάλματα.

## 6. Δοκιμή - $\chi^2$

Η δοκιμή- $\chi^2$  στηρίζεται στην κατανομή- $\chi^2$ , που εξετάστηκε στο κεφάλαιο IV (σελ. 51). Είναι ένα πολύτιμο στατιστικό όργανο για τον έλεγχο της συμπεριφοράς πειραματικών δεδομένων, όταν η θεωρητική τους συμπεριφορά μπορεί να εκφραστεί ποσοτικά σαν πιθανότητα ή αναμενόμενη συχνότητα. Κατά την μέτρηση ραδιενεργού δείγματος θέλουμε π.χ. να ελέγξουμε, αν οι κρούσεις που καταγράφονται από μία μετρητική διάταξη άκο-



λουθούν κατανομή Poisson. Ἡ Δοκιμή- $\chi^2$  μᾶς ἐπιτρέπει νά ἀποφασίσουμε, ἂν ἡ ὑπόθεση πού θά κάνουμε εἶναι σωστή ἢ λαθεμένη. Οἱ διασπάσεις τῶν ραδιενεργῶν δειγμάτων, ὅπως εἶναι γνωστό, ἀκολουθοῦν κατανομή Poisson. Ἄν ἡ δοκιμή  $\chi^2$  δώσει ἀντίθετο ἀποτέλεσμα, αὐτό σημαίνει ὅτι ἡ μετρητική διάταξη δέν λειτουργεῖ κανονικά. Ἐπειδὴ ἡ περιγραφή τῆς κατανομῆς- $\chi^2$  καί ἡ σημασία τῆς ποσότητας  $\chi^2$  ἐκτέθηκαν ἄλλου, στό σημεῖο αὐτό θά δώσουμε μόνο παραδείγματα, πού δείχνουν τή χρησιμότητα τῆς Δοκιμῆς- $\chi^2$ .

**Παράδειγμα 1:** Κάνουμε μιά ἔρευνα μεταξύ τῶν φοιτητῶν ἐνός πανεπιστημίου μέ σκοπό νά ἐλέγξουμε τήν ὑπόθεση, ὅτι οἱ φοιτητές προτιμοῦν τήν κλασσική καί ὄχι τή μοντέρνα μουσική. Γιά τό σκοπό αὐτό ρωτοῦμε 100 φοιτητές καί διαπιστώνουμε, ὅτι 63 προτιμοῦν τήν κλασσική μουσική καί 37 τή μοντέρνα. Ὑπάρχει σημαντικότητα στή διαφορά τῶν ἀπαντήσεων τῶν φοιτητῶν;

**Λύση:** Προκειμένου νά ἐφαρμόσουμε τή Δοκιμή- $\chi^2$ , τά πειραματικά ἀποτελέσματα συγκρίνονται μ'αὐτά πού περιμένουμε σύμφωνα μέ κάποια ὑπόθεση πού κάνουμε γιά τόν πληθυσμό. Στό παράδειγμά μας διατυπώνουμε τήν μηδενική ὑπόθεση, ὅτι δέν ὑπάρχει προτίμηση γιά κανένα εἶδος μουσικῆς. Μετά καταστρώνουμε τόν πῶ κάτω πίνακα.

**Πίνακας:** Ὑπολογισμός  $\chi^2$  γιά τήν ὑπόθεση ἴσης πιθανότητας.

|                             | Προτιμοῦν<br>κλασσική<br>μουσική | Προτιμοῦν<br>μοντέρνα<br>μουσική | Σύνολο          |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Παρατηρούμενη $f_i$         | 63                               | 37                               | 100             |
| Ἀναμενόμενη $F_i$           | 50                               | 50                               | 100             |
| $(f_i - F_i)$               | 13                               | -13                              |                 |
| $(f_i - F_i)^2$             | 169                              | 169                              |                 |
| $\frac{(f_i - F_i)^2}{F_i}$ | 3,38                             | 3,38                             | $\chi^2 = 6,76$ |

Ἡ τιμή  $\chi^2=6,76$  ὑπολογίζεται μέ βάση τόν τύπο (31). Ἀπό

τόν πίνακα τιμών του  $\chi^2_{(p,v)}$  βρίσκουμε, ότι η πιθανότητα το  $\chi^2$  νά είναι μεγαλύτερο του 6,76 είναι μικρότερη από 1% (βαθμός ελευθερίας  $v = 2-1=1$ ). Δηλ. η τιμή  $\chi^2=6,76$  πού βρήκαμε θα άπαντᾷ κατά τύχη σέ ποσοστό μικρότερο από 1%. Ἡ σύγκριση αὐτή μᾶς ἐπιτρέπει νά ἀπορρίψουμε τήν ὑπόθεση τῆς ἴσης πιθανότητας τῶν ἀπαντήσεων. Μποροῦμε νά ποῦμε μέ στατιστική βεβαιότητα μεγαλύτερη ἀπό 99%, ὅτι οἱ φοιτητές προτιμοῦν τήν κλασσική ἀπό τήν μοντέρνα μουσική.

**Παράδειγμα 2:** Θέλουμε νά δοκιμάσουμε, ἂν ἓνα ζάρι δίνει τούς ἀριθμούς 1 μέχρι 6 κατά τύχη καί ὅτι δέν ὑπάρχει προτίμηση σ' ἓνα συγκεκριμένο ἀριθμό. Κάνουμε 60 ρίψεις καί παίρνουμε τόν παρακάτω πίνακα.

| Ἀριθμός πού φέρνει τό ζάρι | 1 | 2  | 3 | 4  | 5 | 6 |
|----------------------------|---|----|---|----|---|---|
| Συχνότητα $f$              | 7 | 16 | 8 | 17 | 3 | 9 |

Μηδενική ὑπόθεση  $H_0$ : Τό ζάρι εἶναι καλό

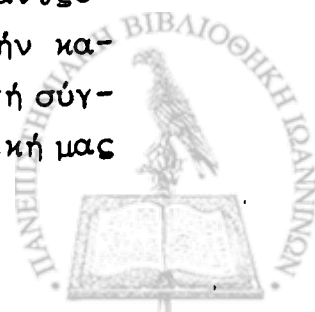
Ἡ θεωρητική τιμή συχνότητας, πού ἐμφανίζεται κάθε ἀριθμός, εἶναι  $F_i = 10 \left( \frac{60}{6} = 10 \right)$ .

Ὑπολογίζουμε τήν τιμή τοῦ  $\chi^2$

$$\chi^2 = \sum \frac{(f_i - F_i)^2}{F_i} = \frac{(7-10)^2 + (16-10)^2 + (8-10)^2 + (17-10)^2 + (3-10)^2 + (9-10)^2}{10} = 14,8$$

Γιά βαθμούς ἐλευθερίας  $v=6-1=5$  καί γιά στατιστική βεβαιότητα 95% ἡ τιμή τοῦ  $\chi^2_{(p,v)}$  ἀπό τούς πίνακες εἶναι 11,10. Ἡ μηδενική ὑπόθεση λοιπόν γιά τό δείγμα τῶν τιμῶν πρέπει νά ἀπορριπτεῖ, γιατί  $\chi^2 > \chi^2_{0,05/5}$

Ἐνα πρόβλημα πού συναντοῦμε πολύ συχνά, ὅταν ἐπεξεργαζόμαστε πειραματικά δεδομένα, εἶναι νά διαπιστώσουμε, ἂν μιά σειρά μετρήσεων μπορεῖ νά περιγραφεῖ (νά προσαρμοστεῖ) μέ μιά συγκεκριμένη θεωρητική κατανομή. Ἡ πιό συχνά ἐμφανιζόμενη περίπτωση εἶναι ἡ σύγκριση σειρᾶς μετρήσεων μέ τήν κανονική (συνήθη) κατανομή. Καλύτερα θά λέγαμε, ὅτι μέ τή σύγκριση αὐτή βρίσκουμε σέ τί βαθμό ταιριάζει ἡ πειραματική μας



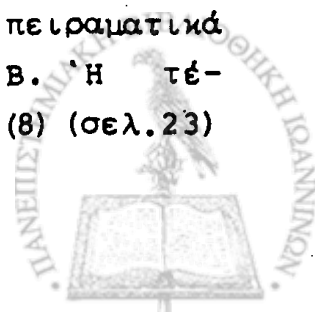
κατανομή με την θεωρητική κατανομή. Για τὸ σκοπὸ αὐτὸ ὑπολογίζουμε ἀπὸ τὴ σχέση (28) ἢ (31) τὴν τιμὴ τοῦ  $\chi^2$  καὶ βρίσκουμε ἀπὸ τὸν πίνακα τιμῶν  $\chi^2_{p,v}$  τοῦ παραρτήματος Γ τὴν πιθανότητα πού περιμένουμε νὰ ἐμφανίζονται τιμές τοῦ  $\chi^2$ , πού εἶναι μεγαλύτερες ἀπ' αὐτὴν πού ὑπολογίσαμε ἐμεῖς. Ἄν ἡ πιθανότητα εἶναι μικρότερη ἀπὸ τὸ ἐπίπεδο σημαντικότητας, πού ἐμεῖς διαλέξαμε, τότε παραδεχόμαστε, ὅτι οἱ δύο κατανομές ταυτίζονται.

Προκειμένου νὰ κάνουμε τὴ δοκιμὴ, ἂν τὰ πειραματικά μας δεδομένα ταιριάζουν σὲ μιὰ θεωρητικὴ κατανομή, τὰ χωρίζουμε σὲ ομάδες, οἱ ὁποῖες δὲν πρέπει νὰ εἶναι λιγώτερες ἀπὸ πέντε. Ὅμαδες πού περιέχουν λιγώτερες ἀπὸ πέντε τιμές ( $f_i < 5$ ) ἐνώνονται με ἄλλες, ὥστε ὁ ἀριθμὸς τῶν τιμῶν σὲ κάθε ομάδα νὰ μὴν εἶναι μικρότερος τῶν πέντε.

**Παράδειγμα 3:** Μὲ δύο διαφορετικὲς μετρητικὲς διατάξεις μετροῦμε κοσμικὴ ἀκτινοβολία καὶ παίρνουμε τὸν πῶς κάτω πίνακα. Νὰ ἐλεγχθεῖ ἡ ὑπόθεση, ὅτι τὰ ἀποτελέσματα ἀκολουθοῦν κατανομὴ Poisson.

| Ἀριθ. κρούσεων<br>ἀνά ὥρα (x) | Μετρηθεῖσα Συχνότητα<br>$f_i$ |           | Ἀναμενόμενη<br>Συχνότητα $F_i$ | $\frac{(F_i - f_i)^2}{F_i}$ |           |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------------------------|-----------|
|                               | Διάταξη Α                     | Διάταξη Β |                                | Διάταξη Α                   | Διάταξη Β |
| ≤ 5                           | 7                             | 0         | 6,4                            | 0,056                       | 6,40      |
| 6                             | 7                             | 1         | 6,2                            | 0,103                       | 4,36      |
| 7                             | 8                             | 1         | 9,0                            | 0,111                       | 7,11      |
| 8                             | 10                            | 2         | 11,3                           | 0,150                       | 7,65      |
| 9                             | 12                            | 0         | 12,5                           | 0,020                       | 12,50     |
| 10                            | 14                            | 82        | 12,5                           | 0,180                       | 386,42    |
| 11                            | 11                            | 4         | 11,4                           | 0,014                       | 4,80      |
| 12                            | 10                            | 5         | 9,5                            | 0,026                       | 2,13      |
| 13                            | 6                             | 2         | 7,3                            | 0,232                       | 3,85      |
| 14                            | 7                             | 2         | 5,2                            | 0,623                       | 1,97      |
| ≥ 15                          | 8                             | 1         | 8,2                            | 0,005                       | 6,32      |
| Σύνολα                        | 100                           | 100       | 99,5                           | 1,52                        | 443,51    |

Ἡ δεύτερη καὶ τρίτη στήλη τοῦ πίνακα εἶναι πειραματικὰ δεδομένα γιὰ τίς δύο μετρητικὲς διατάξεις Α καὶ Β. Ἡ τέταρτη στήλη τοῦ πίνακα ὑπολογίστηκε με βάση τὸν τύπο (8) (σελ. 23)



παίρνοντας σάν  $\mu=10$  κρούσεις/ώρα. Η τιμή αυτή του  $\mu$  υπολογίστηκε από τη σχέση

$$\mu = \frac{\sum x_i f_i}{\sum f_i}$$

Τά άθροίσματα τών στηλών πέντε καί έξη είναι οί τιμές του  $\chi^2$  γιά τίς μετρητικές διατάξεις Α καί Β αντίστοιχα. Τά πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται από τόν πίνακα, είναι μοιρασμένα σέ 11 περιοχές. Οί βαθμοί έλευθερίας όμως είναι  $\nu=9$ , έπειδή ο άριθμός τών ώριαίων μετρήσεων είναι περιορισμένος καί ή τιμή του  $\mu$  υπολογίστηκε από τά πειραματικά μας δεδομένα. Από τούς στατιστικούς πίνακες τιμών  $\chi^2$  στό παράρτημα Γ βρίσκουμε, ότι ή πιθανότητα  $\chi^2 > 1,52$  είναι μεγαλύτερη από 99% ( $P(\chi^2 > 1,52) \approx 1,0$ ). Η υπόθεση πού βάλαμε στήν άρχή ίσχύει γιά τήν πρώτη μετρητική διάταξη. Αντίθετα ή πιθανότητα νά είναι  $\chi^2 \geq 453,51$  είναι πολύ μικρή καί δέν υπάρχει στους πίνακες (μικρότερη από 1%). Τά άποτελέσματα λοιπόν από τή μετρητική διάταξη Β δέν ακολουθούν κατανομή Poisson.

Όπως διαπιστώνει κανείς από τά 3 παραδείγματα πού δώσαμε, υπάρχει μιά δυσκολία έξαγωγής συμπεράσματος κατά τήν έφαρμογή τής Δόκιμης- $\chi^2$ . Οί συλλογισμοί πού πρέπει νά γίνονται κατά τήν έφαρμογή της είναι:

α) Διατύπωση τής μηδενικής υπόθεσης  $H_0$ : Μεταξύ πειραματικής καί προτεινόμενης θεωρητικής κατανομής δέν υπάρχει διαφορά.

β) Διατύπωση τής έναλλακτικής υπόθεσης  $H_a$ : Μεταξύ τής πειραματικής καί θεωρητικής κατανομής υπάρχει διαφορά. Τό δείγμα τών τιμών πού έχουμε δέν άνήκει στόν προτεινόμενο θεωρητικό πληθυσμό.

γ) Απόφαση: Καθορίζεται ή πιθανότητα σφάλματος  $\alpha$  (π.χ.  $\alpha=0,01$  ή  $\alpha=0,05$ ). Η στατιστική βεβαιότητα θά είναι  $P=1-\alpha$  δηλ. 0,99 ή 0,95) καί συγκρίνεται ή τιμή του  $\chi^2$ , πού υπολογίσαμε, μέ τήν αντίστοιχη τών πινάκων. Η μηδενική υπόθεση άπορρίπτεται, όταν ή υπολογιζόμενη τιμή  $\chi^2$  είναι ίση ή μεγαλύτερη από τήν τιμή του πίνακα γιά τούς συγκεκριμένους βαθμούς έλευθερίας  $\nu$ .



## Κεφάλαιο VIII

# Άποκλίσεις από την κανονική κατανομή σφαλμάτων

### 1. Γενικά

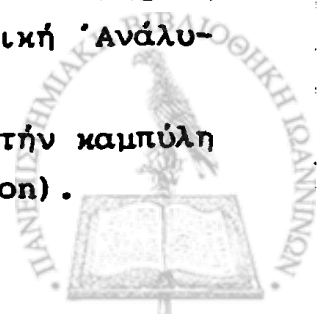
Σέ προηγούμενα κεφάλαια είδαμε, ότι οι έξισώσεις (12) καί (13), πού περιγράφουν τήν κανονική κατανομή, αποδεικνύεται, ότι ισχύουν μέ τήν προϋπόθεση, ότι κάθε τιμή  $x_i$  ή  $z_i$  συνδέεται μόνο μέ τυχαία σφάλματα. Ή έξαγωγή τών σχέσεων (12) καί (13) στηρίζεται στήν παραδοχή τής ύπαρξης άπείρου άριθμού άπειροστών στοιχειωδών σφαλμάτων, τά όποια προστίθενται άλγεβρικά.

Έπειδή οι παραπάνω προϋποθέσεις δέν πληροϋνται πάντοτε στήν πράξη, υπάρχουν συχνά άποκλίσεις από τόν νόμο τής κανονικής κατανομής ιδιαίτερα γιά τιμές, πού βρίσκονται σέ περιοχή άπόκλισης από τό  $\mu$  μεγαλύτερης από  $\sigma$  ( $|\mu - x_i| > \sigma$ ) ή γιά τιμές, πού βρίσκονται κοντά στό  $\mu$  ( $|\mu - x_i| \approx 0$ ). Οι άποκλίσεις αυτές έμφανίζονται σάν:

α) Άλλοίωση τοϋ σχήματος τής καμπύλης κατανομής, ένω διατηρεΐται ή συμμετρία.

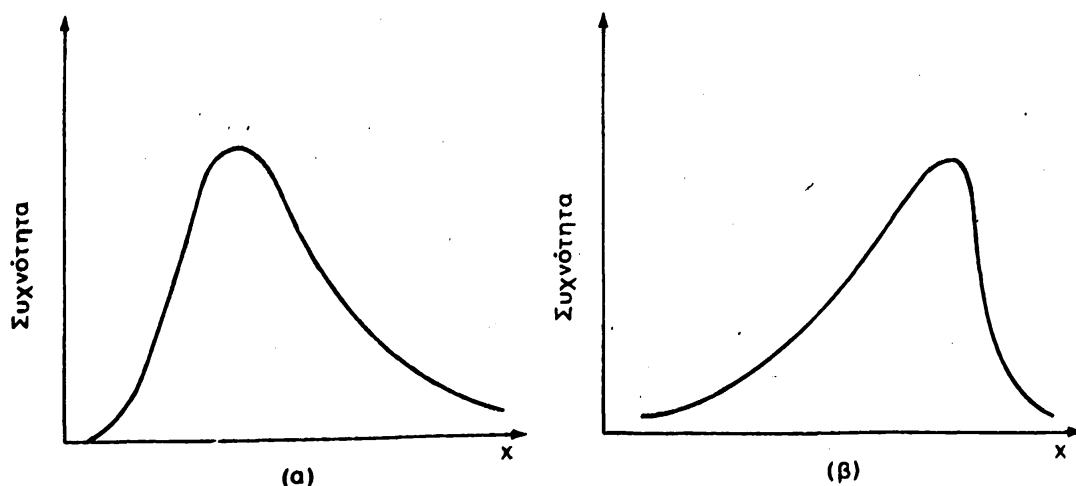
β) Έξαφάνιση τής συμμετρίας τής καμπύλης κατανομής ή τής συνέχειας τής κατανομής (Συνηθισμένη στή Χημική Άνάλυση).

γ) Έμφάνιση περισσοτέρων από μιά κορυφών στήν καμπύλη κατανομής (Bimodular - ή multimodular-Distribution).



Αίτια για τήν αλλοίωση του σχήματος μιᾶς καμπύλης κατανομῆς, με διατήρηση τῆς συμμετρίας τῆς, μπορεῖ νά εἶναι ἡ ὑπαρξη δυό πληθυσμῶν με τόν ἴδιο παραμετρικό μέσο ὄρο, ἀλλά με διαφορετική παραλλακτικότητα (τυπική ἀπόκλιση). Μιά ἐννοια, πού συνδέεται με τήν ὀξυνση ἢ πλάτυνση μιᾶς συμμετρικῆς κατανομῆς, σέ σχέση με τήν κανονική κατανομή, εἶναι ἡ κύρτωση (Kurtosis). Ὑπάρχουν λεπτόκυρτες, πλατύκυρτες καί μεσόκυρτες κατανομές. Ἡ μεσόκυρτη κατανομή εἶναι αὐτή, πού ἀντιστοιχεῖ στή μορφή τῆς κανονικῆς κατανομῆς.

Αίτια για τήν ἐμφάνιση ἀσυμμετρίας (Skewness) στήν καμπύλη κατανομῆς εἶναι ἡ ὑπαρξη θετικῶν καί ἀρνητικῶν σφαλμάτων με ἀνισες πιθανότητες. Ἡ ἀσυμμετρία μπορεῖ νά εἶναι θετική (ἀσυμμετρία πρὸς τὰ δεξιὰ) ἢ ἀρνητική (ἀσυμμετρία πρὸς τὰ ἀριστερά). Οἱ δύο αὐτές περιπτώσεις δείχνονται στό σχῆμα 22.



Σχ. 22. Ἀσύμμετρες κατανομές: Χαρακτηρίζονται ἀπ'τό γεγονός, ὅτι τιμές, πού ἀπέχουν τό ἴδιο ἀπό τό μέγιστο τῆς κατανομῆς, ἐμφανίζονται με διαφορετικές συχνότητες. (α) θετική ἀσυμμετρία (β) Ἀρνητική ἀσυμμετρία

Μέτρο τῆς ἀσυμμετρίας εἶναι ἡ διαφορά τοῦ μέσου ὄρου καί τῆς ἐπικρατέστερης τιμῆς ( $\bar{x} - M$ ). Ὄταν ἡ διαφορά αὐτή διαιρεθεῖ με τήν τυπική ἀπόκλιση, γίνεται ἀδιάστατη καί ἐκφράζει τήν ἀσυμμετρία.

$$\text{Ἀσυμμετρία} = \frac{\bar{x} - M}{s} = \frac{3(\bar{x} - m)}{s}$$

(78)



δπου  $M$  είναι η επικρατέστερη και  $m$  η διάμεση τιμή της κατανομής.

Στή χημική ανάλυση, εκτός από την εμφάνιση ασυμμετρίας, πού συνδέεται με την ύπαρξη θετικών και αρνητικών σφαλμάτων με άνισες πιθανότητες, έχουμε και άλλες αίτίες εμφάνισης ασυμμετρίας. Όταν θέλουμε π.χ. νά υπολογίσουμε την τυπική απόκλιση μιᾶς μεθόδου από ζεύγη τιμών συγκεντρώσεων, πού προσδιωρίστηκαν σέ δείγματα διαφόρου μεγέθους (σελ. 64). Κατά την εργασία αυτή σχηματίζουμε μιά σειρά πειραματικών δεδομένων από δείγματα, πού οι συγκεντρώσεις τους μπορεί νά διαφέρουν πολλές φορές περισσότερο από μιά τάξη μεγέθους. Ἄν υπάρχει ἑξάρτηση τῆς τυπικῆς απόκλισης σ σέ κάθε δείγμα από τό μέγεθος του (δηλ.  $\sigma_{x_i} = f(\mu)$ ), τότε ἡ τυπική απόκλιση πού υπολογίζουμε ἀντιστοιχεῖ σέ μή συμμετρική κατανομή. Ἡ συμμετρία ἀποκαθίσταται, ὅταν οἱ διάφορες τιμές  $x_i$  τῶν διαφόρων δειγμάτων μετασχηματιστοῦν λογαριθμικά ( $\log x_i$ ).

Ὅταν ὁ λογάριθμος τῆς μεταβλητῆς καί ὁχι ἡ ἴδια ἡ μεταβλητή ἀκολουθεῖ κανονική κατανομή, τότε μιλοῦμε γιά Λογαριθμική κατανομή. Λογαριθμική κατανομή ἔχουμε καί ὅταν τά στοιχειώδη σφάλματα, κατά τήν χρήση μιᾶς μεθόδου, δέν προστίθενται ἀλγεβρικά πάνω στήν ἀληθὴ τιμή, ἀλλά ἀποτελοῦν παράγοντες γινομένου, τό ὁποῖο δίνει τήν μετρούμενη τιμή σάν

$$x_i = \mu \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2 \cdot \epsilon_3 \dots \epsilon_n \quad (79)$$

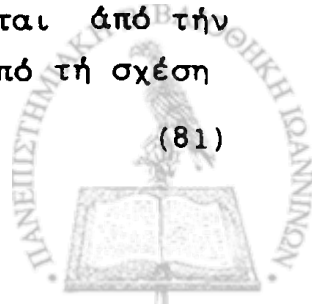
Σ'αυτή τήν περίπτωση ἡ προϋπόθεση κανονικῆς κατανομῆς ἐπανέρχεται, ὅταν λογαριθμίσουμε τή σχέση (79).

$$X_i = \log x_i = \log \mu + \log \epsilon_1 + \log \epsilon_2 + \dots + \log \epsilon_n \quad (80)$$

Ἡ σχέση (80) μᾶς φανερώνει, ὅτι οἱ λογάριθμοι τῶν στοιχειωδῶν σφαλμάτων προστίθενται ἀλγεβρικά καί ὅτι ἡ συνάρτηση  $X_i = \log x_i$  κατανέμεται κανονικά.

Ὅταν ἡ τυπική απόκλιση μιᾶς μεθόδου ἐξαρτᾶται ἀπό τήν ἀληθὴ τιμή, τότε ἡ ἐκτίμησή της  $s_{x_i}$  δίνεται ἀπό τή σχέση

$$s_{x_i} = a + b\bar{x} \quad (81)$$



Στή σχέση (81) τό α αποτελεί τήν τυπική απόκλιση τοῦ τυφλοῦ πειράματος.

Παράδειγμα ἀσυμμετρίας κατανομῆς ἔχουμε κατὰ τήν ὀγκομέτρηση μέ τή χρήση δεικτῶν. Ἡ καμπύλη τῆς κατανομῆς σειρᾶς αποτελεσμάτων ἐμφανίζεται ἀσύμμετρη καί μετατοπισμένη πρός τά δεξιὰ, ἐπειδή ὑπάρχει τάση νά παίρνουμε τίμές ἐνδειξης τῆς προχοῖδας μετά τό ἰσοδύναμο σημεῖο. Ἐπίσης κατὰ τίς μετρήσεις μεγεθῶν, πού ἡ τιμή τους ἀπέχει πολύ λίγο ἀπό τό μηδέν (συγκέντρωση ἐνός ἰχνοστοιχείου σ' ἓνα δείγμα), ἐμφανίζεται ἀσυμμετρία στήν καμπύλη κατανομῆς, ἐπειδή λείπουν οἱ μικρότερες ἀπ' τό μηδέν τιμές (ὁ παραμετρικός μέσος ὅρος εἶναι περίπου μηδέν).

Ἄλλες περιπτώσεις ἐμφάνισης ἀσυμμετρίας ἢ λογαριθμικῆς κατανομῆς στή χημική ἀνάλυση εἶναι:

α) Προσδιορισμός συγκεντρώσεων σέ περιοχὴ πολλῶν δεκάδων.

β) Ἔργασία σέ περιοχὴ συγκεντρώσεων κοντά στό μηδέν καί ἑκατό τοῖς ἑκατό. Ἡ περίπτωση αὕτη ἀντιμετωπίζεται κατὰ τόν ἔλεγχο καθαρότητος ἀντιδραστηρίων.

γ) Ὄταν τό τυχαῖο σφάλμα μιᾶς μεθόδου συγκρίνεται σέ μέγεθος μέ τήν ἴδια τήν μετρούμενη τιμή. Τέτοιες περιπτώσεις ἀντιμετωπίζουμε σέ ἐργασίες μέ συγκεντρώσεις γύρω στό ὅριο εὐαισθησίας καί σέ περιπτώσεις ἡμιποσοτικῶν ἀναλύσεων ἰχνῶν στοιχείων (π.χ. ἡμιποσοτική φασματοσκοπική ἀνάλυση ἰχνοστοιχείων).

Στήν ποιοτική ἀνάλυση, ἡ ὁποία μπορεῖ νά θεωρηθῇ σάν μιὰ εἰδική περίπτωση ἡμιποσοτικῆς ἀνάλυσης, ἔχουμε νά κάνουμε μέ κατανομές Poisson ἢ Διωνυμικῆς κατανομές, ἐπειδή ἐμφανίζεται καί ὁ συνεχῆς χαρακτήρας τῆς κατανομῆς.

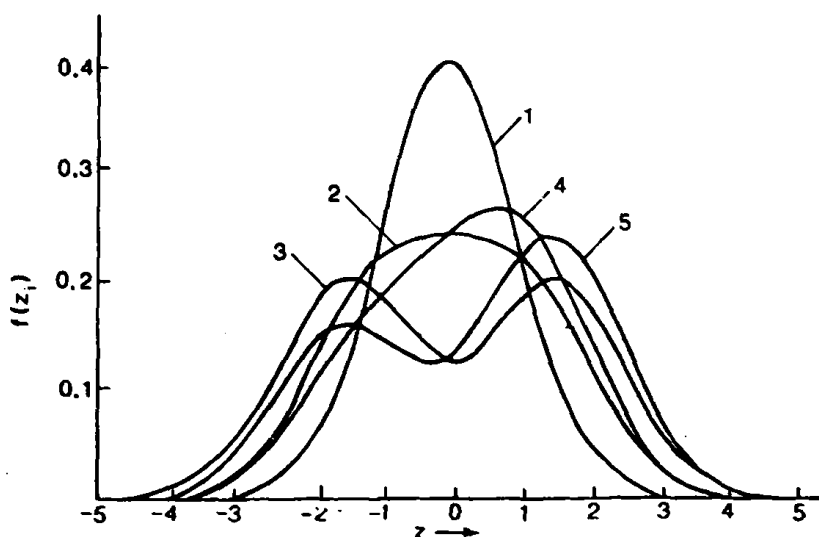
δ) Ὄταν ἡ μετρούμενη ποσότητα ἐξαρτᾶται ἀπό κάποια παράμετρο, πού δείχνει κανονική κατανομή καί συνδέεται λογαριθμικά μέ αὐτήν. (π.χ.  $pH$ ,  $pK_{sp}$  κ.λ.π.).

Αἰτία γιά τήν ἐμφάνιση δυό ἢ περισσοτέρων κορυφῶν στήν καμπύλη κατανομῆς εἶναι ἡ ὕπαρξη ἀνομοιογένειας στό δείγμα. Ἔτσι ἐμφανίζονται π.χ. δυό κορυφές, ὅταν γιά τή χάραξη τῆς καμπύλης κατανομῆς χρησιμοποιηθοῦν πειραματικά δεδομένα, πού



προέρχονται είτε από δύο διαφορετικούς έρευνήτες ή δύο διαφορετικά εργαστήρια ή δύο διαφορετικές μεθόδους.

Ανάλογα με τό ποσοστό συμμετοχής κάθε πληθυσμού και τις σχετικές τιμές τών παραμέτρων  $\mu$  και  $\sigma$  τών πληθυσμών, παίρνουμε μορφές κατανομών, πού μπορεί νά είναι ασύμμετρες ή νά είναι δικόρυφες κατανομές ή ακόμα συμμετρικές κατανομές, πού εμφανίζονται με άλλοιωμένο μόνο τό σχήμα. Παραδείγματα ανάμειξης δύο διαφορετικών κατανομών και τά σχήματα, πού παίρνουμε απ'τήν ανάμειξή τους, δείχνονται στό σχήμα 23.



Σχ. 23. Ανάμειξη κατανομών. (1). Κανονική κατανομή. (2). Κατανομή άνομολογενοῦς δείγματος δύο πληθυσμών σέ αναλογία 1:1 καί απόσταση παραμετρικών μέσων ὄρων 2σ. (3). Όπως στήν περίπτωση (2), αλλά μέ απόσταση μέσων ὄρων 3 σ. (4). Κατανομή άνομολογενοῦς δείγματος δύο κανονικών πληθυσμών σέ αναλογία 1,5:1 καί  $|\mu_1 - \mu_2| = 2\sigma$ . (5) Όπως στήν περίπτωση (4), αλλά μέ  $|\mu_1 - \mu_2| = 3\sigma$

## 2. Έλεγχος γιά τήν ὕπαρξη Απόκλισης από τήν Κανονική Κατανομή

Ο έλεγχος γιά τήν ὕπαρξη απόκλισης μιᾶς σειρᾶς μετρήσεων από τήν κανονική κατανομή μπορεί νά γίνει μέ πολλές μεθόδους, πού χωρίζονται σέ ὑπολογιστικές καί γραφικές.

Έχουμε κιόλας έξετάσει μερικές δοκιμές σημαντικότητας, πού μποροῦν νά προσαρμοστοῦν καί νά χρησιμοποιηθοῦν γιά ἕνα τέτοιο έλεγχο. Ἡ Δοκιμή- $\chi^2$  π.χ. μπορεί νά χρησιμοποιηθεῖ, ἀφοῦ ὑπολογιστεῖ ἡ τιμή  $\chi^2$  καί συγκριθεῖ μέ τίς τιμές  $\chi^2_{(\rho, n)}$ .

πού βρίσκονται στους στατιστικούς πίνακες. Ἡ ἴδια δοκιμή μπορεί νά χρησιμοποιηθεῖ γιά τόν ἔλεγχο, ἂν μιὰ κατανομή εἶναι λογαριθμική. Στήν τελευταία περίπτωση ἡ ἐφαρμογή τῆς Δοκιμῆς- $\chi^2$  γίνεται πάνω στους λογαρίθμους τῶν τιμῶν  $x_i$ .

Μιὰ ἄλλη Δοκιμή, πού χρησιμοποιεῖται περισσότερο γιά τόν ἔλεγχο τῆς προσαρμογῆς μιᾶς πειραματικῆς κατανομῆς στήν θεωρητική κατανομή Gauss, εἶναι ἡ Δοκιμή Kolmogorov-Smirnov (Δοκιμή-(k-s)). Ἡ δοκιμή αὐτή εἶναι παρόμοιά μέ τή δοκιμή- $\chi^2$ , ἀλλά πλεονεκτεῖ στό ὅτι μπορεῖ νά ἐφαρμοστεῖ καί σέ μικρά δείγματα. Ἡ θεωρία τῆς δοκιμῆς Kolmogorov-Smirnov προϋποθέτει συνεχή κατανομή, ἀλλά μπορεῖ νά ἐφαρμοστεῖ καί σέ ἀσυνεχεῖς κατανομές, ὅπως εἶναι ἡ Διωνυμική καί ἡ κατανομή Poisson. Κατά τήν ἐφαρμογή τῆς Δοκιμῆς (k-s) δοκιμάζεται ἡ ἐξῆς μηδενική ὑπόθεση  $H_0$ : Τό δείγμα ἀνήκει στή γνωστή θεωρητική κατανομή  $f(x)$ . Ἡ ἐναλλακτική ὑπόθεση εἶναι  $H_a$ : Τό δείγμα δέν ἀνήκει στή γνωστή κατανομή  $f(x)$ . Ἀναλυτικώτερα ἡ ἐργασία πού ἀκολουθοῦμε περιλαμβάνει τά πιά κάτω στάδια:

α) Προσδιορίζουμε τίς ἀναμενόμενες ἀπόλυτες συχνότητες μέ βάση τή γνωστή θεωρητική κατανομή καί ὑπολογίζουμε τίς ἀθροιστικές συχνότητες  $F$  γιά κάθε ομάδα. Ἡ ἀθροιστική συχνότητα μιᾶς ομάδας (cumulative frequency) ὑπολογίζεται, ἂν προσθέσουμε στό ἀθροισμα τῶν συχνοτήτων ὅλων τῶν προηγουμένων ομάδων καί τή συχνότητα τῆς ομάδας.

β) Ὑπολογίζουμε τίς ἀθροιστικές συχνότητες  $F(x)$  γιά κάθε ομάδα μέ βάση τά πειραματικά δεδομένα.

γ) Σχηματίζουμε τίς διαφορές  $F(x) - F$  κάθε ομάδας.

δ) Διαιροῦμε τή μεγαλύτερη ἀπόλυτη διαφορά  $|F(x) - F|_{\max}$  μέ τόν ἀριθμό  $k$  τῶν ομάδων, στίς ὁποῖες χωρίστηκαν τά πειραματικά δεδομένα καί ὑπολογίζουμε τό λόγο  $D_{\text{πειρ.}} = \frac{|F(x) - F|_{\max}}{k}$ .

ε) Συγκρίνουμε τό λόγο  $D_{\text{πειρ.}}$  μέ τίς τιμές  $D$ , πού δίνονται στόν πίνακα XVIII γιά διάφορα ἐπίπεδα σημαντικότητας.

Ἄν  $D_{\text{πειρ.}} < D$ , τότε ἡ μηδενική ὑπόθεση ἰσχύει γιά τό ἐπίπεδο σημαντικότητας πού διαλέξαμε.



## ΠΙΝΑΚΑΣ XVIII

Τιμές του λόγου Kolmogorov-Smirnov D για διάφορα  
επίπεδα σημαντικότητας

| Τιμές του D     | Επίπεδο σημαντικότητας $\alpha$ |
|-----------------|---------------------------------|
| $1,07/\sqrt{n}$ | 0,20                            |
| $1,14/\sqrt{n}$ | 0,15                            |
| $1,22/\sqrt{n}$ | 0,10                            |
| $1,36/\sqrt{n}$ | 0,05                            |
| $1,63/\sqrt{n}$ | 0,01                            |

**Παράδειγμα:** Κατά τόν έλεγχο του χρόνου ζωής ενός τύπου λυχνιών φωτισμού βρέθηκε σέ 80 περιπτώσεις, ότι ο χρόνος ζωής ήταν από 33 μέχρι 47 μέρες συνεχούς λειτουργίας των λυχνιών. Τά αποτελέσματα δίνονται ταξινομημένα σέ ομάδες στον πιο κάτω πίνακα. Νά βρεθεῖ, αν ή κατανομή των τιμών προσ-αρμόζεται στή θεωρητική κατανομή Gauss.

**Λύση:** Υπολογίζουμε πρώτα τό μέσο όρο  $\bar{x}$  καί τήν τυπική απόκλιση  $s$  από τούς τύπους

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum f(x_i) \cdot \bar{x}_i \quad (82) \quad \text{καί} \quad s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2 f(x_i)}{k-1}} \quad (83)$$

Οι σχέσεις (82) καί (83) χρησιμοποιούνται πάντοτε, όταν χωρίζουμε τά πειραματικά δεδομένα σέ ομάδες καί για τόν υπολογισμό του μέσου όρου  $\bar{x}$  καί της τυπικής απόκλισης λαμβάνονται υπ'όψη οι συχνότητες  $f(x_i)$ , μέ τίς οποίες εμφανίζονται οι μέσοι όροι  $\bar{x}_i$  σέ κάθε ομάδα. Τό  $k$  είναι ο αριθμός των ομάδων.

Η στήλη (1) του πιο κάτω πίνακα δίνει τή μέση τιμή κάθε ομάδας (Η πρώτη ομάδα π.χ. αφορά λυχνίες μέ χρόνο ζωής 33 μέχρι 35 μέρες μέ μέση τιμή ομάδας 34 μέρες). Η τιμή  $z_i$  υπολογίζεται από τή σχέση  $z_i = (\bar{x}_i - \bar{x})/s$  καί δίνεται στή στήλη (2) για κάθε ομάδα. Οι στήλες (3) καί (6) δίνουν τίς απόλυτες πειραματικές καί θεωρητικές συχνότητες αντίστοιχα. Οι τιμές της στήλης (4) πάρθηκαν από στατιστικούς πίνακες καί



Πίνακας

| (1)                                                                                                                   | (2)   | (3)      | (4)      | (5)    | (6)   | (7)    | (8) | (9)        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------|----------|--------|-------|--------|-----|------------|
| $\bar{x}_i$                                                                                                           | $z_i$ | $f(x_i)$ | $f(z_i)$ | $q_i$  | $f_i$ | $F(x)$ | $F$ | $F(x) - F$ |
| 34                                                                                                                    | -2,84 | 1        | 0,0071   | 0,0049 | 0     | 1      | 0   | 1          |
| 36                                                                                                                    | -2,15 | 2        | 0,0396   | 0,0274 | 2     | 3      | 2   | 1          |
| 38                                                                                                                    | -1,45 | 8        | 0,1394   | 0,0965 | 8     | 11     | 10  | 1          |
| 40                                                                                                                    | -0,76 | 13       | 0,2989   | 0,2068 | 17    | 24     | 27  | 3          |
| 42                                                                                                                    | -0,07 | 25       | 0,3980   | 0,2754 | 22    | 49     | 49  | 0          |
| 44                                                                                                                    | 0,62  | 16       | 0,3292   | 0,2278 | 18    | 65     | 67  | -2         |
| 46                                                                                                                    | 1,31  | 13       | 0,1691   | 0,1170 | 9     | 78     | 76  | 2          |
| 48                                                                                                                    | 2,01  | 2        | 0,0529   | 0,0366 | 3     | 80     | 79  | 1          |
| $\bar{x}=42,20$ , $s=2,89$ , $z_i = \frac{\bar{x}_i - \bar{x}}{s}$ $q_i = \frac{\pi}{s} f(z_i)$ , $f_i = n \cdot q_i$ |       |          |          |        |       |        |     |            |

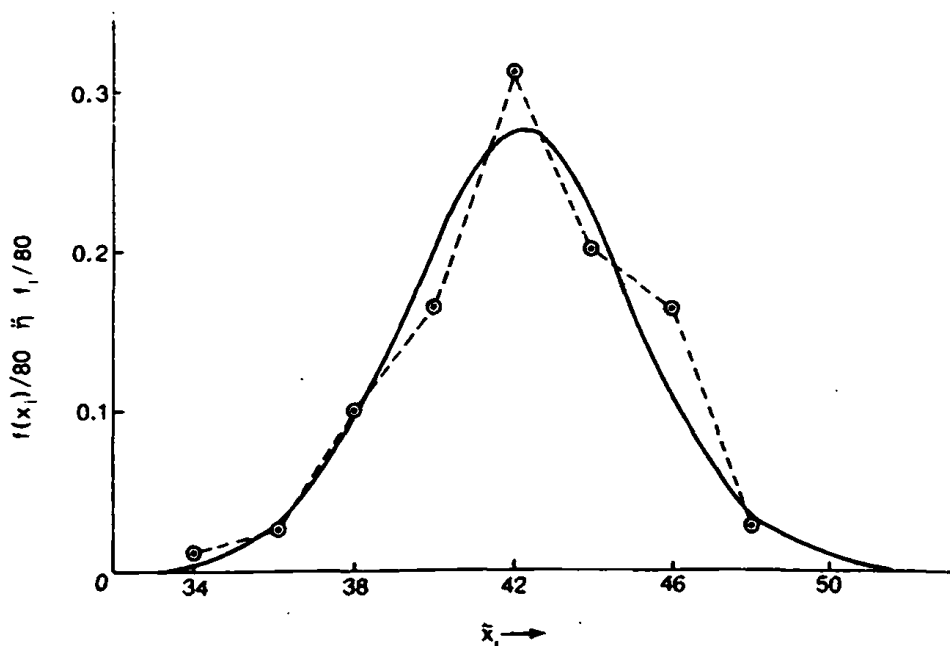
αντιστοιχοϋν στην εξίσωση (13) (σελ. 30). Οι τιμές της στήλης (5) υπολογίζονται από τη σχέση  $q_i = \frac{\pi}{s} \cdot f(z_i)$ , όπου π είναι τό πλάτος κάθε ομάδας δηλ. στην περίπτωση μας π=2. Οι απόλυτες θεωρητικές συχνότητες υπολογίστηκαν από τη σχέση  $f_i = nq_i$ , όπου n=80.

Η πειραματική τιμή  $D_{\text{πειρ.}} = 3/80 = 0,0375$ . Από τον πίνακα XVIII καί για  $\alpha=0,05$  βρίσκουμε  $D=0,152$ . Επειδή  $D_{\text{πειρ.}} < D$ , ισχύει με βεβαιότητα 95% η μηδενική υπόθεση, δηλ. ότι οι τιμές πού πήραμε σάν χρόνο ζωής των λυχνιών ακολουθοϋν κατανομή Gauss.

Τό σχήμα 24 είναι η γραφική παράσταση των δεδομένων τοϋ πίο πάνω πίνακα. Η διακεκομένη γραμμή ένώνει τά πειραματικά σημεία, ένω η συνεχής καμπύλη είναι η θεωρητική καμπύλη Gauss μέ παραμετρικό μέσο όρο  $\bar{x}=42,2$  καί τυπική απόκλιση 2,89. Τό σχήμα 24 δίνει μιά όπτική εικόνα τοϋ βαθμοϋ της προσαρμογής των δύο καμπυλών, πού αποδεικνύεται μέ τη Δοκιμή-(k-s), ότι ύπάρχει μέ στατιστική βεβαιότητα 95%.

Μέ τη βοήθεια των γραφικών μεθόδων έλέγχου κανονικής κατανομής μπορούμε σχετικά γρήγορα νά πάρουμε μιά όπτική εικόνα καί νά διαπιστώσουμε, αν μιά σειρά τιμών  $x_i$  ακολουθεϊ κανονική ή λογαριθμική κατανομή. Η γραφική παράσταση μας δείχνει ακόμα, αν τό δείγμα τοϋ πληθυσμοϋ πού μελετοϋμε εί-





Σχ. 24. Διάγραμμα κατανομής πειραματικών τιμών (διακεκομμένη) και θεωρητικής κατανομής Gauss (συνεχής)

ναι όμοιογενές και αν η κατανομή είναι δικόρυφη ή πολυκόρυφη. Έκτός από τὰ ποιοτικά στοιχεία, πού μπορούμε νά διακρίνουμε σέ μιά γραφική παράσταση, μπορούμε ακόμα νά προσδιορίσουμε γραφικά τίς έκτιμήσεις του παραμετρικού μέσου όρου και τής τυπικής απόκλισης του πληθυσμού. Τέτοια διαγράμματα γίνονται σέ χαρτί είδικά χαραγμένο, πού λέγεται *χαρτί πιθανότητας*. 'Ο άξονας των τεταγμένων σ'ένα διάγραμμα πιθανότητας δίνει τήν % άθροιστική συχνότητα γιά κάθε τιμή  $x_i$ , πού μπαίνει στον άξονα των τετμημένων. 'Ο άξονας των τετμημένων είναι χωρισμένος γραμμικά ή λογαριθμικά ανάλογα, αν θέλουμε νά ελέγξουμε "γραμμική" ή λογαριθμική κανονική κατανομή. Οι τιμές 0% και 100% λείπουν από τόν άξονα των τεταγμένων (βλέπε και διάγραμμα του σχήματος 25) και γι' αυτό άθροιστικές συχνότητες, πού αντιστοιχοϋν στίς τιμές αυτές, δέν λαβαίνονται ύπ'όψη κατά τή γραφική μέθοδο.

Αν ένα διάγραμμα κατανομής πάνω σ'ένα τέτοιο χαρτί πιθανότητας δώσει εύθεϊα γραμμή μεταξύ 10% και 90%, ή κατανομή πού έξετάζουμε είναι κανονική.

Γιά νά βρούμε γραφικά τίς έκτιμήσεις των παραμέτρων  $\mu$



καί σ μ'ένα τέτοιο διάγραμμα έργαζόμαστε μέ τόν ακόλουθο τρόπο:

(α) Φέρνουμε τήν παράλληλη εύθεϊα πρός τόν άξονα τών  $x_1$ , πού άρχίζει από τό 50% καί άπ'τήν τομή της μέ τήν εύθεϊα της κατανομής φέρνουμε κάθετη εύθεϊα πάνω στον άξονα τών  $x_1$ . Τό σημείο τομής της καθέτου μέ τόν άξονα τών  $x_1$  μάς δίνει τόν μέσο όρο  $\bar{x}$ , πού είναι ή έκτίμηση τοῦ  $\mu$ .

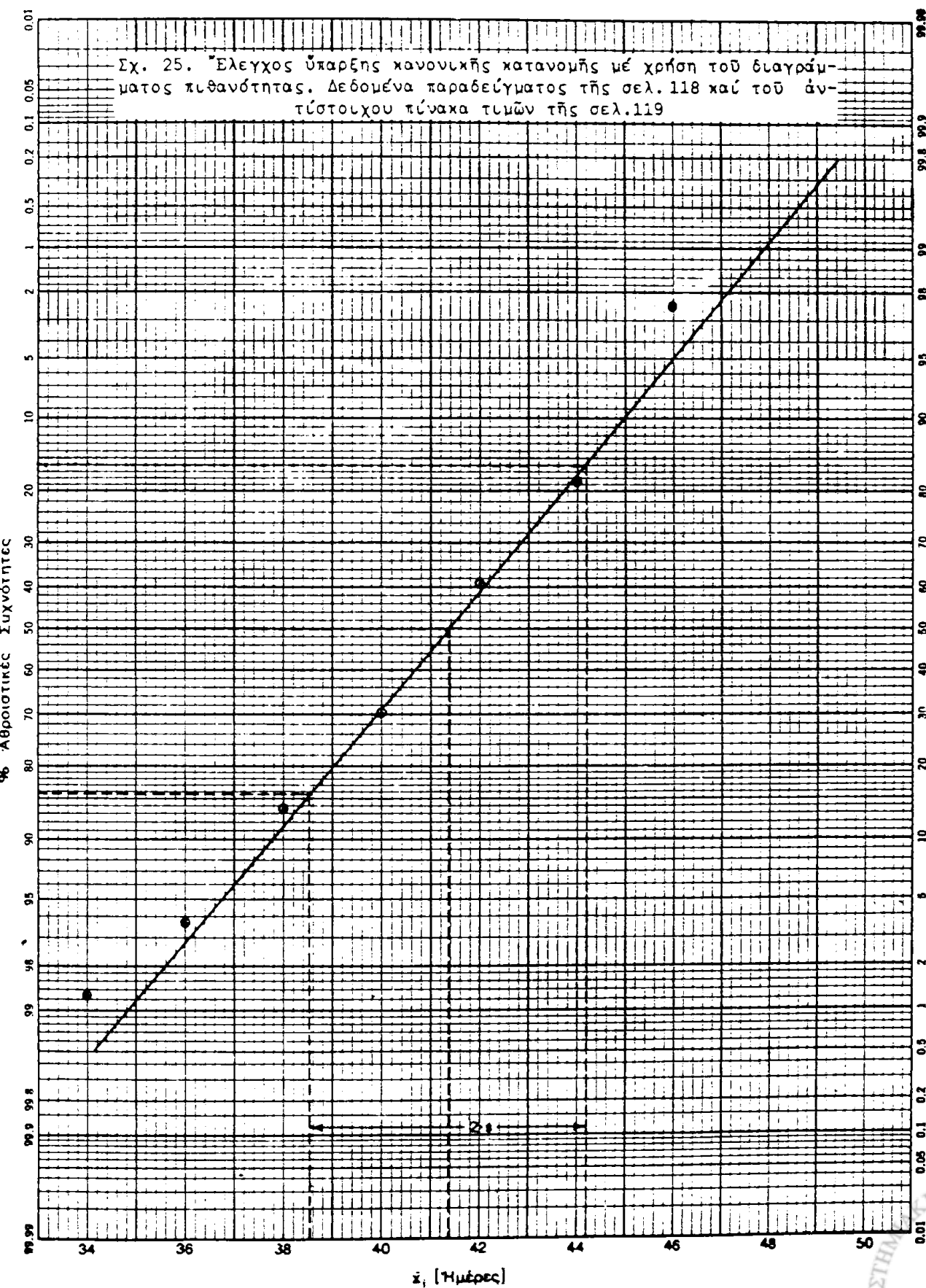
(β) Φέρνουμε τίς παράλληλες άπ'τά σημεία 16% καί 84% (άκριβέστερα 15,87% καί 84,13%,  $84,13-15,87=68,26\%$ ) πρός τόν άξονα τών  $x$ . Άπό τά σημεία τομής τους μέ τήν εύθεϊα της κατανομής φέρνουμε κάθετες πάνω στον άξονα τών  $x$ . Οί κάθετες αυτές συναντοῦν τόν άξονα τών  $x$  πάνω στά σημεία  $\bar{x}-s$  καί  $\bar{x}+s$ , δηλ. σέ σημεία πού απέχουν μεταξύ τους  $2s$ . Έτσι υπολογίζουμε τό  $s$  τών πειραματικών δεδομένων, πού είναι ή έκτίμηση γιά τό  $\sigma$  τοῦ πληθυσμοῦ.

Τό σχήμα 25 δείχνει διάγραμμα πιθανότητας, πού έγινε μέ βάση τά δεδομένα τοῦ προηγούμενου παραδείγματος. Οί τεταγμένες τών σημείων είναι οί % άθροιστικές συχνότητες, πού υπολογίζονται από τή στήλη (7) τοῦ πίνακα της σελ.119. Ή συνεχής γραμμή έχει χαραχτεῖ μέ βάση τίς % άθροιστικές συχνότητες, πού υπολογίστηκαν από τή στήλη (8) τοῦ πίνακα. Άπ'τό διάγραμμα τοῦ σχ. 25 υπολογίζονται γραφικά σάν μέσος όρος ζωής τών λυχνιῶν  $\bar{x}=41,4$  καί τυπική απόκλιση  $s = 2,85$  μέρες. Ή άσυμφωνία μεταξύ τών τιμῶν  $\bar{x}=42,2$  μέρες, πού υπολογίζεται μέ βάση τόν τύπο (82) καί της  $\bar{x}=41,4$  μέρες, πού βρίσκεται γραφικά, οφείλεται στό ὅτι ὁ τύπος (82) λαβαίνει ὑπ'ὄψη τίς συχνότητες τών τιμῶν σέ κάθε ομάδα, ἐνῶ στή γραφική μέθοδο ὅλες οί τιμές μπαίνουν μέ τό ἴδιο στατιστικό βάρος.

Σέ περίπτωση δικορύφων κατανομῶν τό σχήμα, πού παίρνουμε στά διαγράμματα πιθανότητας, δείχνεται στό σχήμα 27. Έμφανίζονται δύο εύθύγραμμα τμήματα μή συνεχόμενα. Άν οί δύο κορυφές αναφέρονται σέ δύο διαφορετικούς πληθυσμούς μέ τήν ἴδια διακύμανση  $\sigma^2$ , τότε τά δύο εύθύγραμμα τμήματα στό διάγραμμα πιθανότητας ἐμφανίζονται παράλληλα μετατοπισμένα. Ή απόσταση μεταξύ τών παραλλήλων είναι μέτρο της απόστασης τών



Σχ. 25. Έλεγχος ύπαρξης κανονικής κατανομής με χρήση του διαγράμματος πιθανότητας. Δεδομένα παραδείγματος της σελ. 118 και του αντίστοιχου πίνακα τιμών της σελ. 119



παραμετρικῶν μέσων ὄρων τῶν δύο πληθυσμῶν. Ἄν οἱ δύο πληθυσμοί διαφέρουν ἐκτός ἀπό τό  $\mu$  καί στήν παραλλακτικότητα σ, τότε τά δύο εὐθύγραμμα τμήματα σ' ἓνα διάγραμμα πιθανότητας δέν εἶναι παράλληλα. Ὅσο πιά μεγάλη εἶναι ἡ κλίση τοῦ εὐθύγραμμου τμήματος σ' ἓνα διάγραμμα σέ χαρτί πιθανότητας, τόσο ἡ διακύμανση τοῦ πληθυσμοῦ εἶναι μικρότερη.

Γιά νά δείξουμε τήν ἀξία τῆς γραφικῆς μεθόδου γιά τή διαπίστωση ἀνομοιογένειας σ' ἓνα δείγμα καί τήν ἀνάλυση τῶν πληθυσμῶν, πού συνιστοῦν τό δείγμα, δίνουμε τό πιά κάτω παράδειγμα.

**Παράδειγμα:** Σέ μιά ἐργασία γιά τόν καθορισμό τῶν ὁρίων σημαντικότητας 95% ( $\bar{X} \pm 1,96 \cdot s$ ) γιά τή συγκέντρωση ἰχνοστοιχείου, πού ἀποτελεῖ μόλυνση ἑνός χημικοῦ παρασκευάσματος, ἐγινε ἀνάλυση σέ 212 δείγματα, πού ἀντιπροσώπευαν 212 διαφορετικές παρτίδες, πού παρασκευάστηκαν σέ διάφορα χρονικά διαστήματα. Τά ἀποτελέσματα ἔδειξαν εὖρος 40 μέχρι 120 ppm καί χωρίστηκαν σέ 16 ὁμάδες μέ πλάτος  $p=5$  ppm. Οἱ συχνότητες τῶν τιμῶν σέ κάθε ὁμάδα δίνονται στή στήλη (2) τοῦ παρακάτω πίνακα.

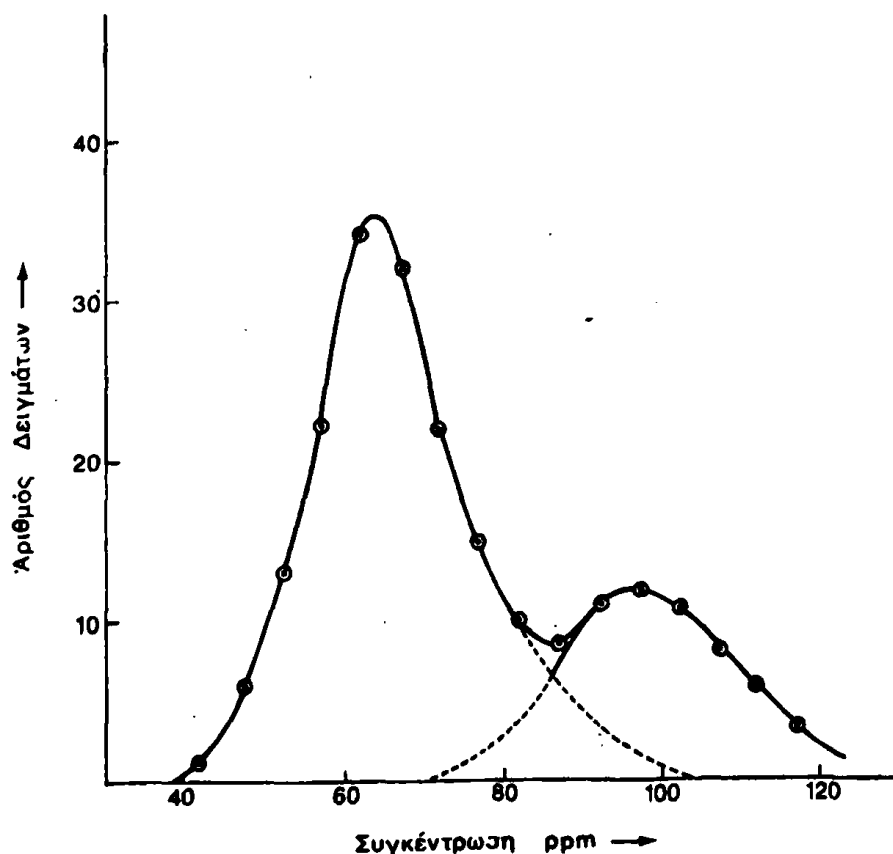
Πίνακας δεδομένων παραδείγματος

| Συγκέντρωση<br>ἰχνοστοιχείου<br>ppm | Ἀριθμός<br>Δειγμάτων | Ἀθροιστική<br>Συχνότητα | % Ἀθροιστική<br>Συχνότητα |
|-------------------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|
| 40-44                               | 1                    | 1                       | 0,47                      |
| 45-49                               | 6                    | 7                       | 3,30                      |
| 50-54                               | 13                   | 20                      | 9,43                      |
| 55-59                               | 22                   | 42                      | 19,81                     |
| 60-64                               | 34                   | 76                      | 35,84                     |
| 65-69                               | 32                   | 108                     | 50,94                     |
| 70-74                               | 22                   | 130                     | 61,32                     |
| 75-79                               | 15                   | 145                     | 68,40                     |
| 80-84                               | 10                   | 155                     | 73,11                     |
| 85-89                               | 8                    | 163                     | 76,89                     |
| 90-94                               | 11                   | 174                     | 82,08                     |
| 95-99                               | 12                   | 186                     | 87,74                     |
| 100-104                             | 10                   | 196                     | 92,45                     |
| 105-109                             | 8                    | 204                     | 96,23                     |
| 110-114                             | 5                    | 209                     | 98,58                     |
| 115-119                             | 3                    | 212                     | 100,00                    |



Νά βρεθεῖ, ἂν ὁ πληθυσμός εἶναι ὁμοιογενής καί νά υπολογιστοῦν γραφικά α) ὁ μέσος ὅρος β) ἡ τυπική ἀπόκλιση καί γ) τὰ ὅρια ἀξιοπιστίας 95% γιά τή συγκέντρωση τοῦ ἰχνοστοιχείου μόλυνσης στό χημικό παρασκεύασμα.

**Λύση:** Ἄν παραστήσουμε τὰ ἀποτελέσματα σέ διάγραμμα συχνότητων βάζοντας στόν ἄξονα τῶν τεταγμένων τίς ἀπόλυτες συχνότητες καί στόν ἄξονα τῶν τετμημένων τή μέση τιμή συγκέντρωσης τοῦ ἰχνοστοιχείου σέ κάθε ομάδα, παίρνουμε τό διάγραμμα κατανομῆς συχνότητων τοῦ σχ. 26. Τό διάγραμμα αὐτό φανερώνει ἀνομοιογένεια τοῦ δείγματος, γιατί ἔχει δύο κορυφές.



Σχ. 26. Διάγραμμα συχνότητων γιά τὰ δεδομένα παραδείγματος ἀνάλυσης δικόρυφης κατανομῆς

Τό διάγραμμα δείχνει, ὅτι ἕνα μέρος ἀπό τίς μετρήσεις ἐγιναν σέ περίοδο, πού κάποια συνθήκη τῆς παραγωγῆς δέν βρισκόταν σέ ἐλεγχό μέ ἀποτέλεσμα τό παρασκεύασμα νά μολύνεται περισσότερο. Αὐτό εἶχε σάν ἀποτέλεσμα νά ἐμφανιστεῖ μία δεύτερη κορυφή στό διάγραμμα κατανομῆς συχνότητων. Ὁ ὑπολογισμός

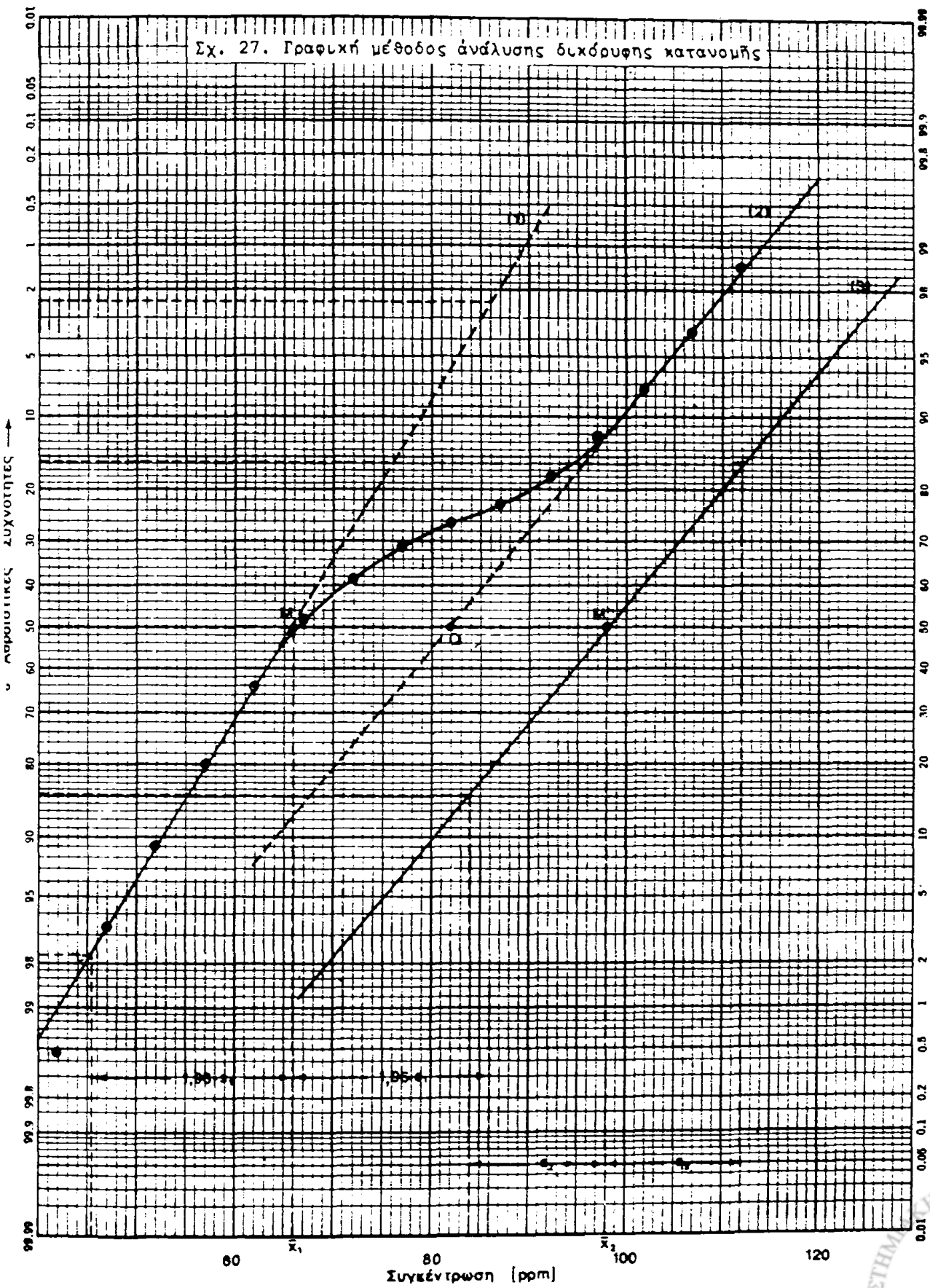


του μέσου όρου  $\bar{x}$  από την πρώτη κορυφή (πού αντιστοιχεῖ στις κανονικές συνθήκες παραγωγῆς) καί ἡ εὕρεση τῶν όρίων  $\bar{x} \pm 1,96 \cdot s$  μπορεῖ νά γίνει κάνοντας μιὰ προέκταση τοῦ δεξιοῦ τμήματος τῆς πρώτης κορυφῆς (διακεκομένη γραμμὴ στό σχῆμα 26). Ἡ ἐργασία ὅμως αὐτή δέν εἶναι πάντοτε εὐκόλη καί ἀσφαλῆς. Μπορεῖ νά γίνει μόνο μέ ἐκτίμηση, γιατί δέν ξέρουμε τό βαθμό πού ἡ δεύτερη κορυφή ἐπηρεάζει τήν πρώτη στό δεξιό της τμήμα καί τό πόσο συνεισφέρει στή διαμόρφωση τῆς περιοχῆς της γύρω στό μέγιστο. Ἄν ὑπολογίσουμε ἀθροιστικές συχνότητες (στήλη 3 στόν πίνακα) καί % ἀθροιστικές συχνότητες (στήλη 4 στόν πίνακα), μπορούμε νά παραστήσουμε διαγραμματικά τά αποτελέσματα σέ χαρτί πιθανότητας. Τό διάγραμμα δείχνεται στό σχ. 27. Ἀπ'τό διάγραμμα αὐτό μπορούμε εὐκόλα νά ὑπολογίσουμε  $\bar{x}_1 = 66$  ppm καί τά όρια ἐμπιστοσύνης 95% 45,5 ppm καί 86,0 ppm. ( $s_1 = 10,1$  ppm).

Ἀπ'τό διάγραμμα τοῦ σχήματος 27 μπορούμε νά ὑπολογίσουμε καί τίς παραμέτρους  $\bar{x}_2$  καί  $s_2$  τοῦ δεύτερου πληθυσμοῦ, πού από τό διάγραμμα συχνότητων τοῦ σχ. 26 θά ἦταν πολύ δύσκολο νά ὑπολογιστοῦν. Φέρνουμε τήν εὐθεῖα (3) παράλληλη πρὸς τήν εὐθεῖα (2) σέ ἀπόσταση ἀπ'τό σημεῖο Q τέτοια, πού νά εἶναι  $MQ = QM'$ . Οἱ τομές τῶν εὐθειῶν, πού φέρνονται παράλληλες ἀπ'τά σημεῖα 50%, 15,87% καί 84,13%, καθορίζουν τόν μέσο όρο  $\bar{x}_2$  καί τήν τυπική ἀπόκλιση  $s_2$  τῆς δεύτερης κορυφῆς τῆς δι-κόρυφης κατανομῆς. Οἱ τιμές, πού βρίσκονται ἀπ'τήν ἀνάλυση αὐτή γιά τό παράδειγμά μας, εἶναι  $\bar{x}_2 = 98,0$  ppm καί  $s_2 = 14$  ppm.

Ἡ γραφική μέθοδος εἶναι σχετικά γρήγορη μέθοδος γιά νά δοῦμε, ἂν μιὰ πειραματική κατανομή προσαρμόζεται στή θεωρητική κατανομή Gauss. Πρέπει ὅμως νά ποῦμε, ὅτι γιά μεγαλύτερη ἀκρίβεια δέν εἶναι ἡ πιό κατάλληλη. Οἱ ἀποκλίσεις τῶν πειραματικῶν σημείων ἀπό τά θεωρητικά, πάνω σ' ἓνα τέτοιο διάγραμμα, δέν εἶναι δυνατό νά ἐκτιμηθοῦν κατά πόσο εἶναι στατιστικά σημαντικές ἢ ὀχι. Ἐπίσης σ' ἓνα τέτοιο διάγραμμα δέν εἶναι δυνατό νά ἀποδείξομε τήν ὕπαρξη ὁμοιογένειας σ' ἓνα δείγμα. Αὐτό πού μπορούμε νά κάνουμε μέ βεβαιότητα εἶναι νά διαπιστώσομε ὕπαρξη ἀνομοιογένειας. Ἡ γραφική μέθοδος μπορεῖ νά ἐφαρμοστεῖ καί στίς





περιπτώσεις διαφορεικῶν φασμάτων, ὀπτικῶν, χρωματογραφικῶν, πολλαρογραφικῶν κ.λ.π., ὅταν πρόκειται νά ἐλέγξουμε τήν ὁμοιογένεια ἐνός δείγματος ἢ νά ἐλέγξουμε τήν διακριτική ικανότητα μιᾶς μεθόδου ἢ ἀκόμη νά διερευνήσουμε τήν ὕπαρξη μικρῶν κορυφῶν, πού δέν διακρίνονται καλά.



## Κεφάλαιο IX

# Σημαντικά ψηφία - στρογγύ- λεμα ἀριθμῶν

### 1. Γενικά

Στὴν ἐπιστημονικὴ βιβλιογραφία οἱ διάφοροι τύποι ἀριθμῶν πού συναντοῦμε κατατάσσονται στίς ἑξῆς τρεῖς κατηγορίες:

α) Ἀριθμοὶ πού συγκεντρώνουμε κάνοντας μετρήσεις σέ μιὰ πειραματικὴ δουλειά. Οἱ ἀριθμοὶ αὐτοὶ γράφονται μέ τόσα σημαντικὰ ψηφία, ὅσα προβλέπονται ἀπὸ τὴν ἀκρίβεια τῆς μεθόδου μέ τὴν ὁποία προσδιορίστηκαν.

β) Τέλαιοι ἀριθμοί, ὅπως ὁ ἀριθμὸς  $1/2$  ἢ τὸ σθένος ἐνὸς στοιχείου ἢ ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμοῖσοδυνάμων στό γραμμώριο μιᾶς οὐσίας κ.λ.π. Ὁ ἀριθμὸς π ἀνήκει ἐπίσης στὴν ἴδια κατηγορία ἀριθμῶν, ὅταν χρησιμοποιεῖται σέ διάφορους ὑπολογισμοὺς χωρὶς νά χρειαστεῖ νά γραφεῖ σάν 3,14159....

γ) Εἰκονικοὶ ἀριθμοὶ σάν αὐτοὺς πού δίνονται λ.χ. σέ προβλήματα διδακτικῶν βιβλίων, πού ἔχουν σκοπὸ νά διευκολύνουν τίς πράξεις γιὰ τὴ λύση τοῦ προβλήματος ἢ γιὰ νά καταλήξουν σκόπιμα σέ κάποιο ὑπολογιστικὸ ἀποτέλεσμα, πού ἀποδεικνύει βασικὲς θεωρητικὲς ἀρχές.

Οἱ ἀριθμοὶ τῆς πρώτης κατηγορίας χρειάζονται πολλές φορές "στρογγύλεμα", γιὰτὶ αὐτὸ δέν βοηθᾷ μόνο στὴ διαμόρφωση τῆς πραγματικῆς εἰκόνας γιὰ τὴ διακύμανση τοῦ δείγματος στό ὁποῖο ἀνήκουν, ἀλλὰ ἔχει καὶ πρακτικὴ σημασία, γιὰτὶ διευκο-



λύνει υπολογισμούς. Ὁ υπολογισμός τοῦ μέσου ὁρου  $\bar{x}$  καί τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης  $s$  διευκολύνεται, ὅταν οἱ τιμές  $x_i$  μιᾶς σειρᾶς πειραματικῶν δεδομένων στρογγυλεφτοῦν.

Σ τ ρ ο γ γ ύ λ ε μ α ἑνός ἀριθμοῦ εἶναι ἡ ἀπομάκρυνση σημαντικῶν ψηφίων του, τὰ ὁποῖα θεωροῦνται ἀχρηστα, ἂν λάβῃ κανεῖς ὑπ' ὄψιν τὴν ἀκρίβεια τῆς μεθόδου μέ τὴν ὁποία πάρθηκε.

Σάν σ η μ α ν τ ι κ ᾶ ψηφία ἑνός ἀριθμοῦ ὁρίζονται ἐκεῖνα τὰ ψηφία του, πού εἶναι γνωστά μέ βεβαιότητα καί ἓνα ψηφίο ἀκόμα, πού εἶναι τό πρῶτο ἀβέβαιο. Στόν υπολογισμό τῶν σημαντικῶν ψηφίων λογαριάζουμε τή σειρά ὅλων τῶν ψηφίων τοῦ ἀριθμοῦ χωρίς νά παίρνουμε ὑπ' ὄψιν τὴν ὑποδιαστολή. Σέ περίπτωση ἀριθμοῦ μικρότερου ἀπ' τό μηδέν δέν υπολογίζουμε τό μηδέν πρίν ἀπό τό κόμμα ἢ τὰ μηδενικά ἀμέσως μετά ἀπό τό κόμμα. Τό μηδενικό στό τέλος τοῦ ἀριθμοῦ θεωρεῖται σημαντικό ψηφίο ἀκόμα κι ἂν εἶναι ἀμέσως μετά τὴν ὑποδιαστολή. Ὁ πίνακας, πού δίνεται ἀμέσως πῶς κάτω, δείχνει παραδείγματα υπολογισμοῦ σημαντικῶν ψηφίων διαφόρων ἀριθμῶν.

#### ΠΙΝΑΚΑΣ

##### Σημαντικά ψηφία διαφόρων ἀριθμῶν

| Ἀριθ. σημαντικῶν ψηφίων                                              | 2                                         | 3                                              | 4                                                  |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Διάφοροι ἀριθμοί πού ἔχουν τόν σημειούμενο ἀριθμό σημαντικῶν ψηφίων. | 17<br>0,48<br>0,0035<br>$4,6 \times 10^9$ | 17,2<br>0,487<br>0,00350<br>$4,60 \times 10^9$ | 17,20<br>0,4871<br>0,003506<br>$4,600 \times 10^9$ |

Ὅπως βλέπουμε στόν παραπάνω πίνακα, τὰ μηδενικά ψηφία ἑνός ἀριθμοῦ δέν εἶναι πάντοτε σημαντικά ψηφία. Ὅταν τό μηδέν βρίσκεται μεταξύ δύο ἄλλων ψηφίων, εἶναι σημαντικό. Στόν ἀριθμό 180,05 λ.χ. καί τὰ δύο μηδενικά εἶναι σημαντικά. Τὰ μηδενικά στήν ἀρχή τοῦ ἀριθμοῦ δέν εἶναι ποτέ σημαντικά, γιατί καθορίζουν μόνο τή θέση τῆς ὑποδιαστολῆς. Στόν ἀριθμό 0,0725  $g$  τὰ σημαντικά ψηφία εἶναι τρία, γιατί ἡ βεβαιότητα, μέ τὴν ὁποία δίνεται ὁ ἀριθμός, εἶναι ἡ ἴδια εἴτε ὁ ἀριθμός γρα-



φεῖ 0,0725 g εἶτε 72,5mg. (Ἡ ἀβεβαιότητα εἶναι  $\pm 0,0001$  g καί  $\pm 0,1$  mg στὶς δύο περιπτώσεις ἀντίστοιχα). Τὸ μηδενικὸ στὸ τέλος ἑνὸς ἀριθμοῦ θεωρεῖται σημαντικόν. Ὑπάρχει διαφορὰ π.χ., ἂν ἓνας ἀριθμὸς γραφεῖ 2,525 g ἢ 2,5250 g. Στὴν πρώτη περίπτωση σημαίνει, ὅτι ὁ ἀριθμὸς εἶναι βέβαιος μὲ ἀκρίβεια  $\pm 0,001$  g, ἐνῶ στὴ δεύτερη περίπτωση ὁ ἀριθμὸς εἶναι βέβαιος μὲ ἀκρίβεια  $\pm 0,0001$  g.

Γιὰ νὰ ἀποφύγουμε τὴ γραφὴ ἀριθμῶν μὲ πολλὰ ψηφία, ὅπως συμβαίνει στοὺς πολὺ μεγάλους καὶ στοὺς πολὺ μικροὺς ἀριθμούς, συνηθίζεται νὰ δίνουμε τοὺς ἀριθμούς αὐτοὺς σάν γινόμενο δύο παραγόντων, ἀπ'τοὺς ὁποίους ὁ ἓνας εἶναι μιὰ δύναμη τοῦ 10. Ἔτσι οἱ ἀριθμοὶ 0,0000472 καὶ 4.600.000.000 γράφονται σάν  $472 \times 10^{-7}$  καὶ  $4,6 \times 10^9$ . Ἡ ἡλικία τῆς γῆς π.χ. δίνεται ὡς 4,6 δισεκατομ. ἔτη ἢ  $4,6 \times 10^9$  ἔτη καὶ ὀχι 4.600.000.000 ἔτη. Ἄν δίναμε τὸν ἀριθμὸν σέ ἔτη, αὐτὸ θά σήμαινε, ὅτι γνωρίζουμε τὴν ἡλικία τῆς γῆς μὲ ἀκρίβεια ἑνὸς ἔτους, ἐνῶ μὲ τὸν ἄλλο τρόπο ἀπόδοσης ἡ ἀκρίβεια εἶναι 0,1 δισεκατομμύρια ἔτη.

Ὁ τρόπος αὐτὸς γραφῆς τῶν ἀριθμῶν κάνει δυνατὴ τὴν ἀπόδοσή τους μὲ ὅσαδήποτε σημαντικὰ ψηφία θέλουμε. Ἡ ἴδια ἀξία καὶ ἀκρίβεια ὑπάρχει στὸν ἀριθμὸ  $63,00 \times 10^6$ , ὅπως καὶ στοὺς ἀριθμούς  $6,300 \times 10^7$  ἢ  $630,0 \times 10^5$ . Συμβατικὰ ὅμως προτείνονται γραφές τῶν ἀριθμῶν μὲ δυνάμεις τοῦ 10, πού νὰ εἶναι τρία ἢ πολλαπλάσια τοῦ τρία. Ὅταν ὅλοι οἱ μεγάλοι ἢ οἱ μικροὶ ἀριθμοὶ γράφονται μ'αὐτὸν τὸν τρόπο, διευκολύνεται πολὺ ἡ σύγκρισή τους.

## 2. Διάστημα Στρογγυλέματος

Σάν **δ ι α σ τ η μ α σ τ ρ ο γ γ υ λ έ μ α τ ο ς** ὁ ἐννοοῦμε τὴ μικρότερη δυνατὴ θετικὴ διαφορὰ, πού συναντοῦμε ἀνάμεσα σέ δύο ἀριθμούς μιᾶς σειρᾶς στρογγυλεμένων μετρήσεων.

Στὰ προηγούμενα κεφάλαια εἶδαμε, ὅτι ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση μπορεῖ νὰ δοθεῖ σάν μέτρο ἐπαναληπτικότητος μιᾶς μεθόδου δηλ σάν μέτρο τῆς ἀκρίβειας, πού συνδέεται μὲ τὰ τυχαῖα σφάλματα



της μεθόδου. Όσο πιο μεγάλη είναι η τυπική απόκλιση μιας μεθόδου, τόσο λιγότερο ακριβής θεωρείται η μέθοδος και τόσο πιο λίγη σημασία έχει η απόδοση ενός αποτελέσματος μέτρησης με πολλά δεκαδικά ψηφία. Μετά από ένα δεκαδικό ψηφίο και πέρα τα σημαντικά ψηφία του αριθμού μπαίνουν με κάποιο βαθμό αυθαίρεσίας. Στην πράξη η πιο πάνω συσχέτιση σημαίνει, οτι με βελτίωση της επαναληπτικότητας της μεθόδου πετυχαίνουμε τη λήψη μετρήσεων, που διαφέρουν λιγώτερο μεταξύ τους.

Ο μέσος όρος μιας σειράς μετρήσεων δεν είναι μόνο μια καλή εκτίμηση για τον παραμετρικό μέσο όρο ενός πληθυσμού, αλλά με τον τρόπο που θα δοθεί πρέπει να δίνει και μια ιδέα για την επαναληπτικότητα των τιμών του δείγματος. Ο μέσος όρος  $\bar{x}$  πρέπει να περιέχει όλα τα ψηφία του, που είναι γνωστά με βεβαιότητα και το πρώτο αβέβαιο. Δεν πρέπει να περιλαμβάνονται σ' αυτόν τα υπόλοιπα αβέβαια ψηφία. Ιδιαίτερα δύσκολο φαίνεται το πρόβλημα της σωστής απόδοσης ενός μέσου όρου, όταν αυτός προκύπτει από μια άτελη διαίρεση.

**Παράδειγμα:** Ο μέσος όρος των αριθμών 61,64, 61,42, 61,55 και 61,62 μεq είναι  $\bar{x}=61,5575$  μεq (όπως βγαίνει από τη σχέση  $\bar{x}=\sum x_i/n$ ). Το έρώτημα που βάζουμε είναι: Πόσα δεκαδικά ψηφία μετά την υποδιαστολή θα κρατήσουμε ή με πόσα σημαντικά ψηφία θα δώσουμε τον μέσο όρο; Αν υπολογίσουμε την τυπική απόκλιση των αριθμών, βρίσκουμε  $s=\pm 0,08$ . Η τιμή αυτή μας φανερώνει, ότι το δεύτερο δεκαδικό ψηφίο του μέσου όρου επηρεάζεται από την τιμή της τυπικής απόκλισης και πρέπει να είναι το πρώτο αβέβαιο. Όλα τα ψηφία μετά το δεύτερο δεκαδικό ψηφίο πρέπει να παραληφθούν, γιατί είναι χωρίς σημασία και δίνουν μια ψεύτικη εικόνα για την επαναληπτικότητα της μεθόδου. Ο μέσος όρος θα δοθεί σαν  $\bar{x}=61,56$  μεq και το αποτέλεσμα θα εκφραστεί σαν  $\mu=61,56\pm 0,08$  μεq. Πώς θα γίνει το στρογγύλεμα, θα δούμε πιο κάτω. Είδαμε λοιπόν, ότι το διάστημα στρογγυλέματος μπορεί να καθοριστεί με βάση την τυπική απόκλιση  $\sigma$  ή  $s$ . Ο καθορισμός αυτός όμως πρέπει να γίνει προσεκτικά και κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η επαναληπτικότητα των αποτελεσμάτων να μην επηρεαστεί σοβαρά. Αν το στρογγύλεμα



προχωρήσει σε μεγάλο βαθμό, τότε τα αποτελέσματα δέν θα μάς δίνουν τήν πραγματική εικόνα τής διασποράς του πληθυσμού.

Αν π.χ. σε μία σειρά μετρήσεων οι αριθμοί 348, 342, 345, 343, 341 στρογγυλεφτοῦν στήν δεκάδα καί δοθοῦν σάν 350, 340, 340, 350, 340, 340, τότε θά ἦταν σάν νά ἀνήκουν σ' ἓνα πληθυσμό, πού ἀκολουθεῖ διωνυμική κατανομή δηλ. πού ἔχει μόνο τίς τιμές 340 καί 350.

Τό μέγιστο πλάτος τοῦ διαστήματος στρογγυλέματος ὑπολογίζεται ἀπό τή σχέση

$$\delta_{\max} = 0,6 \cdot \sigma \quad \text{ἢ} \quad \delta_{\max} = 0,6 \cdot s \quad (84)$$

Αν γιά τυπική ἀπόκλιση τοῦ πληθυσμοῦ ἔχουμε τήν ἐκτίμησή της  $s$ , ἡ χρήση τοῦ τύπου (84) γίνεται μέ ἐπιτυχία γιά βαθμούς ἐλευθερίας  $\nu > 5$ . Ὄταν ὑπολογιστεῖ τό  $\delta_{\max}$  ἀπ' τή σχέση (84), τότε μπορεῖ κανεῖς νά προτείνει ἓνα ἐπιτρεπτό πλάτος διαστήματος στρογγυλέματος  $\delta$ , πού νά εἶναι ἴσο ἢ μικρότερο τοῦ  $\delta_{\max}$  ( $\delta \leq \delta_{\max}$ ). Σάν τιμές τοῦ  $\delta$  προτείνονται δυνάμεις τοῦ 10 ἢ πενταπλάσιά τους. Οἱ τιμές πού μποροῦμε νά προτείνουμε γιά τό  $\delta$  εἶναι:

$$\begin{array}{cccccc} 1 \times 10^2 & 1 \times 10^1 & 1 \times 10^0 & 1 \times 10^{-1} & 1 \times 10^{-2} \\ \eta & 5 \times 10^1 & 5 \times 10^0 & 5 \times 10^{-1} & 5 \times 10^{-2} \end{array}$$

Στό παράδειγμα τῶν ἀριθμῶν, πού δώσαμε πιο πάνω, ὁ μέσος ὅρος ὑπολογίζεται ὡς  $\bar{x} = 345,5$  καί ἡ τυπική ἀπόκλιση ὡς  $s = 4,85$ . Σύμφωνα μέ τή σχέση (84) θά εἶναι  $\delta_{\max} = 0,6 \times 4,85 = 2,91$ . Σάν  $\delta$  πρέπει νά προτείνουμε τό  $\delta = 1$ . Ἔτσι ὁ μέσος ὅρος πρέπει νά δοθεῖ σάν  $\bar{x} = 346$ . Ἐπίσης ἀπ' τό ἀποτέλεσμα αὐτό φαίνεται, ὅτι οἱ ἀριθμοί, ὅπως δόθηκαν προτοῦ νά στρογγυλεφτοῦν στή δεκάδα, δόθηκαν μέ τά σωστά σημαντικά ψηφία.

Γιά νά γίνει πιο κατανοητή ἡ ἐπιλογή τοῦ ἐπιτρεπτοῦ διαστήματος στρογγυλέματος  $\delta$ , δίνουμε σάν παράδειγμα τόν παρακάτω πίνακα, πού φαίνεται ἡ ἀντιστοιχία τῶν μεγεθῶν  $\sigma$ ,  $\delta_{\max}$  καί  $\delta$ .

|      |                 |                         |     |                |   |        |
|------|-----------------|-------------------------|-----|----------------|---|--------|
| Γιά: | $\sigma = 5,7$  | $\delta_{\max} = 3,42$  | καί | $\delta = 1$   | ἢ | $0,5$  |
|      | $\sigma = 1,4$  | $\delta_{\max} = 0,84$  |     | $\delta = 0,1$ | ἢ | $0,05$ |
|      | $\sigma = 23,7$ | $\delta_{\max} = 14,22$ |     | $\delta = 10$  | ἢ | $5$    |



|                 |                        |                 |                |
|-----------------|------------------------|-----------------|----------------|
| $\sigma = 9,7$  | $\delta_{\max} = 5,82$ | $\delta = 1$    | $\eta = 0,5$   |
| $\sigma = 90$   | $\delta_{\max} = 54$   | $\delta = 10$   | $\eta = 5$     |
| $\sigma = 0,05$ | $\delta_{\max} = 0,03$ | $\delta = 0,01$ | $\eta = 0,005$ |

Τό  $\delta_{\max}$  μπορεί νά υπολογιστεῖ καί ἀπό τό εὔρος  $R$  τοῦ δείγματος ἢ ἀπό τό μέσο εὔρος  $\bar{R}$  πολλῶν ομάδων τιμῶν. Πιάτόν σκοπό αὐτό χρησιμοποιοῦμε τόν πίνακα XIX, πού δίνει τούς συντελεστές, μέ τούς ὁποίους πολλαπλασιάζουμε τό  $R$  ἢ  $\bar{R}$  γιά νά καθορίσουμε τό  $\delta_{\max}$ .

### ΠΙΝΑΚΑΣ XIX

Συντελεστές γιά τόν προσδιορισμό τοῦ μεγίστου πλάτους  $\delta_{\max}$  ἀπό τή μέση τιμή εὔρους  $\bar{R}$

| Ἀριθμός μετρήσεων<br>στήν ομάδα | Ἀριθμός ομάδων | Μέγιστο πλάτος<br>$\delta_{\max}$ |
|---------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| 2                               | 5              | 0,5 $\bar{R}$                     |
| 3                               | 3              | 0,3 $\bar{R}$                     |
| 4                               | 2              | 0,3 $\bar{R}$                     |
| 5...10                          | 1              | 0,1 $R$                           |

Ὁ πίνακας XIX ἰσχύει γιά τήν περίπτωση πού ἔχουμε  $n \leq 10$  καί χωρίζουμε τίς τιμές σέ ομάδες τῶν 2, τῶν 3 τῶν 4 ἢ τῶν 5 τιμῶν.

**Παράδειγμα:** Ἐννέα προσδιορισμοί  $SiO_2$  σέ ὄρυκτό ἔδωσαν τίς τιμές: 3,91, 4,04, 3,84, 4,01, 4,15, 3,99, 4,11, 4,15, 3,88%  $SiO_2$ . Νά προταθεῖ τό ἐπιτρεπτό διάστημα στρογγυλέματος καί νά δοθεῖ ὁ μέσος ὅρος μέ τό σωστό ἀριθμό σημαντικῶν ψηφίων.

**Λύση:** Κατατάσσουμε τυχαῖα τά ἔννεα ἀποτελέσματα σ' ἓνα πίνακα τριῶν ἰσάριθμων ομάδων

|      |      |      |                    |
|------|------|------|--------------------|
| 3,91 | 4,11 | 3,88 | $R_1 = 0,23\%$     |
| 3,84 | 4,01 | 4,15 | $R_2 = 0,31\%$     |
| 3,99 | 3,88 | 4,15 | $R_3 = 0,27\%$     |
|      |      |      | $\bar{R} = 0,27\%$ |



$$\delta_{\max} = 0,3 \quad \bar{R} = 0,3 \cdot 0,27 = 0,081\%$$

$\delta = 0,01$ . Ο μέσος όρος  $\bar{x} = 3,991\%$  στρογγυλεύεται στην τιμή  $\bar{x} = 4,00\% \text{ SiO}_2$ .

### 3. Σημαντικά ψηφία παραγώγου αποτελέσματος

Όταν χρησιμοποιήσουμε δύο αριθμούς (π.χ.  $x_1 = 132,7$  και  $x_2 = 0,061$ ) και πάρουμε απ'αυτούς ένα άλλο αποτέλεσμα με πρόσθεση, αφαίρεση, πολλαπλασιασμό και διαίρεση, τό έρώτημα πού συχνά μπαίνει είναι: Πόσα δεκαδικά ψηφία ή πόσα σημαντικά ψηφία θά κρατήσουμε στο παράγωγο αποτέλεσμα;

Πρέπει νά έχουμε πάντα υπ'όψη μας σ'αυτή τήν περίπτωση, ότι δέν μᾶς δίνεται τό σφάλμα τών  $x_1$  και  $x_2$ , τό τελευταίο σημαντικό ψηφίο τοῦ αριθμοῦ είναι τό πρώτο άβέβαιο και ότι τό σφάλμα του καθορίζεται απ'αυτό. Για τό παράδειγμά μας στον παρακάτω πίνακα σημειώνουμε τούς δύο αριθμούς και τήν απόλυτη και σχετική άβεβαιότητα (σφάλμα), μέ τήν όποία δίνονται οί αριθμοί 132,7 και 0,061.

| Αριθμός | Σφάλμα  |           |
|---------|---------|-----------|
|         | Απόλυτο | Σχετικό % |
| 132,7   | 0,1     | 0,8       |
| 0,061   | 0,001   | 16        |

Άς δοῦμε ποιά αποτελέσματα παράγονται από τούς δύο αριθμούς μέ πρόσθεση, αφαίρεση, πολλαπλασιασμό και διαίρεση.

Π ρ ό σ θ ε σ η :

$$\begin{array}{r} 132,700 \\ 0,061 \\ \hline 132,761 \end{array}$$
 Τά ψηφία πού δίνονται υπογραμμισμένα στους αριθμούς 132,700, 0,061 και στο αποτέλεσμα 132,761 είναι άβέβαια. Στο άθροισμα τά ψηφία 7, 6 και 1, (πρώτο, δεύτερο και τρίτο δεκαδικό) είναι άβέβαια, γιατί προκύπτουν από πρόσθεση ενός βέβαιου και ενός άβέβαιου ψηφίου ή δύο άβέβαιων. Τό αποτέλεσμα λοιπόν πρέπει νά στρογγυλεφτεῖ στο πρώτο δεκαδικό ψηφίο και νά γραφεῖ σάν 132,8.



### Ἀφαίρεση:

Ἰσχύουν οἱ ἴδιοι συλλογισμοί ὅπως καί στήν πρόσθεση.  
Ἡ διαφορά τῶν δύο ἀριθμῶν εἶναι  $x_1 - x_2 = 132,6$ .

### Πολλαπλασιασμός:

$$\begin{array}{r} 132,7 \\ 0,061 \\ \hline 1327 \\ 7962 \\ \hline 80947 \end{array}$$

Κάθε ψηφίο πού προκύπτει ἀπό πολλαπλασιασμό ἐνός βέβαιου καί ἐνός ἀβέβαιου ἢ δύο ἀβέβαιων ψηφίων εἶναι ἀβέβαιο καί δίνεται ὑπογραμμισμένο.

Ὅπως φαίνεται, τό ἀποτέλε-

σμα πρέπει νά στρογγυλεφεῖ στό πρῶτο δεκαδικό ψηφίο καί νά δοθεῖ σάν  $x_1 \cdot x_2 = 8,1$ .

### Διαίρεση:

Τό ἀποτέλεσμα τῆς διαίρεσης τῶν δύο ἀριθμῶν εἶναι  $132,7 : 0,061 = 2175,409836$ . Γιά νά βροῦμε πόσα δεκαδικά ψηφία θά κρατήσουμε, σκεφτόμαστε μέ τόν ἀκόλουθο τρόπο: Ἀφοῦ τό μεγαλύτερο σφάλμα στούς δύο ἀριθμούς εἶναι 16% (βλέπε καί πίνακα σελ. 134), αὐτό σημαίνει, ὅτι καί τό ἀποτέλεσμα δέν μπορεῖ νά δοθεῖ μέ μικρότερο σφάλμα. Θά πρέπει λοιπόν νά εἶναι ἀβέβαιο κατά  $2175,409836 \times 0,016 = 34,8$  μονάδες. Τό ἀποτέλεσμα τῆς διαιρέσεως τῶν δύο ἀριθμῶν ἐπηρεάζεται στίς δεκάδες του καί πρέπει νά γραφεῖ σάν 2180.

Γενικώτερα κατά τήν ἐκτέλεση πράξεων μέ ἀριθμούς, πού δίνονται μέ διαφορετική ἀκρίβεια, πρέπει νά ἔχουμε ὑπόψη μας τοὺς πῶς κάτω κανόνες:

Κανόνας 1: Στήν ἐκφραση τοῦ ἀποτελέσματος εἶναι ἀσκοπη ἡ ἐκθεση δεκαδικῶν ψηφίων πέρα ἀπό τό πρῶτο ἀβέβαιο.

Κανόνας 2: Ὄταν πρόκειται νά παραλήψουμε ἀπό ἕνα ἀριθμό περισσότερα ἀπό ἕνα σημαντικά ψηφία, τό στρογγύλεμα γίνεται σ' ἕνα στάδιο.

Κανόνας 3: Ὄταν στρογγυλεύουμε ἀριθμούς,

α) Αὐξάνουμε τό τελευταῖο σημαντικό ψηφίο πού κρατοῦμε



κατά μία μονάδα, όταν τό επόμενο είναι μεγαλύτερο του 5.

β) Αφήνουμε τό τελευταίο ψηφίο αμετάβλητο, αν τό επόμενο είναι μικρότερο απ'τό 5.

γ) Αν τό ψηφίο, από τό οποίο αρχίζουμε νά απορρίπτουμε, είναι ακριβώς 5, τότε τό τελευταίο παραμένει τό ίδιο, αν είναι αρτιος αριθμός ή αύξάνεται κατά μία μονάδα, αν είναι περιττός αριθμός.

**Κανόνας 4:** Στην πρόσθεση και άφαίρεση αριθμών αφήνουμε τόσα μόνο δεκαδικά ψηφία στο άποτέλεσμα, όσα έχει ο αριθμός με τον μικρότερο αριθμό δεκαδικών ψηφίων.

**Κανόνας 5:** Στόν πολλαπλασιασμό ή τή διαίρεση δύο αριθμών ή σχετική άβεβαιότητα στο άποτέλεσμα (σχετικό δ) θά πρέπει νά είναι της ίδιας τάξης με τή σχετική άβεβαιότητα εκείνου του αριθμού από τους δύο, πού είναι λιγώτερο βέβαιος.

#### Παραδείγματα:

1. Νά στρογγυλεφτούν στά 4 σημαντικά ψηφία οι αριθμοί 1,02345, 1,02055, 1,02350 και 1,02450.

**Απάντηση:** 1,023, 1,021, 1,024 και 1,024.

2. Νά προστεθούν οι αριθμοί 21,1, 2,035 και 6,12 και νά δοθεϊ τό σωστό άποτέλεσμα.

**Απάντηση:** 29,3

3. Νά στρογγυλεφτούν οι αριθμοί της στήλης (1) του πιο κάτω πίνακα στά 4, 3 και 2 σημαντικά ψηφία.

|         |       |      |    |
|---------|-------|------|----|
| 12,346  | 12,35 | 12,3 | 12 |
| 12,350, | 12,35 | 12,4 | 12 |
| 12,250  | 12,25 | 12,2 | 12 |
| 12,251  | 12,25 | 12,3 | 12 |
| 12,351  | 12,35 | 12,4 | 12 |
| 12,349  | 12,35 | 12,3 | 12 |

4. Νά γίνουν οι πολλαπλασιασμοί και οι διαιρέσεις και νά δοθεϊ τό σωστό άποτέλεσμα



$$(α) \quad 21,1 \times 0,029 \times 83,2 = 50,91008$$

$$(β) \quad 173 \times 242 \times 891 = 37302606$$

$$(γ) \quad (291 \times 272) : 0,086 = 920372$$

Απαντήσεις: (α) 51 (β)  $3,73 \times 10^7$  (γ)  $9,2 \times 10^5$ .



## Κεφάλαιο X

# Υπολογισμός συνολικού σφάλματος - μετάδοση σφαλμάτων

### 1. Μετάδοση Σφαλμάτων (Propagation of Errors)

Ο προσδιορισμός της τιμής ενός φυσικού μεγέθους μπορεί νά γίνει με δύο τρόπους: α) Άμεσα με χρήση της κατάλληλης μεθόδου, πού μάς τό επιτρέπει καί β) Έμμεσα, όταν ή ποσότητα πού μάς ενδιαφέρει υπολογίζεται με βάση μία μαθηματική σχέση, ή οποία περιέχει άλλα μεγέθη, πού μετρούμε άμεσα. Ή συγκέντρωση λ.χ. ενός διαλύματος μπορεί νά υπολογιστεῖ έμμεσα σάν συνάρτηση μεγεθών, όπως είναι ή άγωγιμότητα, ή όπτική διαπερατότητα, τό βάρος τοῦ δείγματος, ή ένταση φθορισμοῦ, ό όγκος δείγματος, ή ένταση ρεύματος, ό όγκος τοῦ αντιδραστηρίου όγκομέτρησης τοῦ δείγματος κ.λ.π.

Στήν μέτρηση ενός φυσικού μεγέθους μπαίνουν διάφορα σφάλματα συστηματικά ή τυχαία, τά όποια καθορίζουν καί τό όλικό σφάλμα μέτρησης τοῦ μεγέθους. Άν ή μέτρηση ακολουθεῖ πολλά στάδια, τότε υπάρχει μία μεταδοση τών σφαλμάτων (Propagation of Errors) μέχρι τό τελικό αποτέλεσμα.

Ο σκοπός αὐτοῦ τοῦ κεφαλαίου είναι νά συζητηθεῖ ό υπολογισμός τοῦ συνολικοῦ σφάλματος, πού είναι αποτέλεσμα της μετάδοσης τών σφαλμάτων. Ή έρώτηση πού απαντοῦμε είναι: Ποιό είναι τό σφάλμα μίας συνάρτησης  $R$ , πού υπολογίζεται από αριθμούς, πού συγκεντρώνουμε στήν πορεία ενός πειράματος,



δταν τὰ μερικά σφάλματα τῶν ἀριθμῶν εἶναι γνωστά.

Γιὰ τή γενικώτερη συζήτηση τοῦ πιό πάνω προβλήματος θά θεωρήσουμε, ὅτι τό ἀποτέλεσμα  $R$  πρόκειται νά ὑπολογιστεῖ ἀπό μετρήσεις  $x, y, z$  μέ βάσει τή γενική συνάρτηση

$$R=f(x,y,z) \quad (85)$$

Τό σφάλμα  $dR$  γιὰ τό ὑπολογιζόμενο ἀποτέλεσμα  $R$  δίνεται, γιὰ τήν περίπτωση συστηματικῶν καί τυχαίων σφαλμάτων, ἀντίστοιχα ἀπό τίς σχέσεις (86) καί (87),

$$\epsilon_R = \frac{\partial R}{\partial x} \cdot \epsilon_x + \frac{\partial R}{\partial y} \cdot \epsilon_y + \frac{\partial R}{\partial z} \cdot \epsilon_z \quad (86)$$

$$s_R^2 = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)^2 \cdot s_x^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)^2 \cdot s_y^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial z}\right)^2 \cdot s_z^2 \quad (87)$$

ὅπου  $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$  εἶναι τὰ συστηματικά σφάλματα, μέ τὰ ὁποῖα συνδέεται ἡ μέτρηση τῶν μεγεθῶν  $x, y$  καί  $z$ . Τά  $s_x^2, s_y^2$  καί  $s_z^2$  εἶναι οἱ παραλλακτικότητες τῶν μεθόδων μέτρησης τῶν μεγεθῶν  $x, y$  καί  $z$ . Τό  $\epsilon_R$  εἶναι τό συνολικό συστηματικό σφάλμα τῆς τιμῆς τοῦ  $R$  καί τό  $s_R^2$  εἶναι ἡ παραλλακτικότητα γιὰ τόν ὑπολογισμό τοῦ ἀποτελέσματος  $R$ . Οἱ παραστάσεις  $\partial R/\partial x, \partial R/\partial y$  καί  $\partial R/\partial z$  εἶναι οἱ μερικές παράγωγοι τῆς συνάρτησης  $R$  γιὰ τίς μεταβλητές  $x, y$  καί  $z$ . Στή σχέση (87) τὰ μεγέθη  $s_x, s_y$  καί  $s_z$  μποροῦν νά ἀντικατασταθοῦν ἀπό τίς τυπικές ἀποκλίσεις  $\sigma_x, \sigma_y$  καί  $\sigma_z$ , ἂν οἱ μέθοδοι μέτρησης τῶν  $x, y$  καί  $z$  εἶναι γνωστές καί δοκιμασμένες.

Γιὰ νά καταλάβουμε τή σημασία τῆς ἐξίσωσης (87), ἀκολουθοῦμε τοὺς ἐξῆς συλλογισμούς: Ἐάν ὑποθέσουμε πρῶτα, ὅτι κάνουμε μιά μόνο μέτρηση τῶν  $x, y, z$  καί ὅτι τὰ π ρ α γ μ α τ ι κ ἄ σφάλματα τῶν τιμῶν τους σ'αὐτή τή μέτρηση εἶναι  $dx_1, dy_1$  καί  $dz_1$ . Τότε τό συνολικό σφάλμα γιὰ τό  $R$  θά εἶναι

$$dR_1 = \frac{\partial R}{\partial x} \cdot dx_1 + \frac{\partial R}{\partial y} \cdot dy_1 + \frac{\partial R}{\partial z} \cdot dz_1 \quad (88)$$

Στό σημεῖο αὐτό πρέπει νά σημειωθεῖ, ὅτι, ἂν τὰ  $dx_1, dy_1$  καί  $dz_1$  θεωρηθοῦν συστηματικά σφάλματα, ἡ σχέση (88) εἶ-



ναι ισοδύναμη με τη σχέση (86).

Τά  $dx_1$ ,  $dy_1$  και  $dz_1$  είναι όμως τυχαία σφάλματα και μπορεί σε μία άλλη μέτρηση να εμφανιστούν με τό ίδιο ή αντίθετο άλγεβρικό σημείο απ'ότι στην πρώτη μέτρηση. Για μία δεύτερη μέτρηση με πραγματικά σφάλματα  $dx_2$ ,  $dy_2$  και  $dz_2$  θα ισχύει

$$dR_2 = \frac{\partial R}{\partial x} \cdot dx_2 + \frac{\partial R}{\partial y} \cdot dy_2 + \frac{\partial R}{\partial z} \cdot dz_2 \quad (89)$$

Αν υποθέσουμε, ότι συνεχίζουμε τα πειράματα και κάθε φορά μετρούμε τά  $x_i$ ,  $y_i$  και  $z_i$  με τά πραγματικά τους σφάλματα  $dx_i$ ,  $dy_i$  και  $dz_i$ , τότε η παραλλακτικότητα τών διαφορών τιμών του  $R$  θα είναι

$$\sigma_R^2 = \delta\rho_{\text{ιο}} \frac{\Sigma (dR_i)^2}{n} \text{ για } n \rightarrow \infty \quad (90)$$

Όπως είναι φανερό, θα υπάρχουν  $n$  εξισώσεις σαν τις εξισώσεις (88) και (89). Αν οι εξισώσεις αυτές ύψωθούν στο τετράγωνο, θα πάρουμε

$$\begin{aligned} (dR_1)^2 &= \left(\frac{\partial R}{\partial x} \cdot dx_1\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial y} \cdot dy_1\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial z} \cdot dz_1\right)^2 + \\ &+ 2 \frac{\partial R}{\partial x} \cdot \frac{\partial R}{\partial y} \cdot dx_1 dy_1 + 2 \frac{\partial R}{\partial y} \cdot \frac{\partial R}{\partial z} \cdot dy_1 dz_1 + 2 \frac{\partial R}{\partial x} \cdot \frac{\partial R}{\partial z} \cdot dx_1 dz_1 \end{aligned} \quad (91)$$

$$\begin{aligned} (dR_2)^2 &= \left(\frac{\partial R}{\partial x} \cdot dx_2\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial y} \cdot dy_2\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial z} \cdot dz_2\right)^2 + \\ &+ 2 \frac{\partial R}{\partial x} \cdot \frac{\partial R}{\partial y} \cdot dx_2 dy_2 + 2 \frac{\partial R}{\partial y} \cdot \frac{\partial R}{\partial z} \cdot dy_2 dz_2 + 2 \frac{\partial R}{\partial x} \cdot \frac{\partial R}{\partial z} \cdot dx_2 dz_2 \end{aligned} \quad (92)$$

.....

$$\begin{aligned} (dR_n)^2 &= \left(\frac{\partial R}{\partial x} \cdot dx_n\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial y} \cdot dy_n\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial z} \cdot dz_n\right)^2 + \\ &+ 2 \frac{\partial R}{\partial x} \cdot \frac{\partial R}{\partial y} \cdot dx_n dy_n + 2 \frac{\partial R}{\partial y} \cdot \frac{\partial R}{\partial z} \cdot dy_n dz_n + 2 \frac{\partial R}{\partial x} \cdot \frac{\partial R}{\partial z} \cdot dx_n dz_n \end{aligned} \quad (93)$$

Προσθέτοντας τις πύ πάνω εξισώσεις, διαιρώντας με τό  $n$  και



λαβαίνοντας υπ' όψη τήν έξέλιση (90) θα πάρουμε

$$\begin{aligned} \sigma_R^2 = & \frac{\Sigma (dR_i)^2}{n} = \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)^2 \frac{\Sigma (dx_i)^2}{n} + \left( \frac{\partial R}{\partial y} \right)^2 \frac{\Sigma (dy_i)^2}{n} + \\ & + \left( \frac{\partial R}{\partial z} \right)^2 \frac{\Sigma (dz_i)^2}{n} + 2 \frac{\partial R}{\partial x} \cdot \frac{\partial R}{\partial y} \cdot \frac{\Sigma (dx_i dy_i)}{n} + \\ & + 2 \frac{\partial R}{\partial y} \cdot \frac{\partial R}{\partial z} \cdot \frac{\Sigma (dy_i dz_i)}{n} + 2 \frac{\partial R}{\partial x} \cdot \frac{\partial R}{\partial z} \cdot \frac{\Sigma (dx_i dz_i)}{n} \end{aligned} \quad (94)$$

Στή σχέση (94) οι παραστάσεις  $\Sigma (dx_i)^2/n$ ,  $\Sigma (dy_i)^2/n$  και  $\Sigma (dz_i)^2/n$  είναι ίσες μέ τις παραλλακτικότητες τών μεγεθών  $x, y$  και  $z$ . Οι παραστάσεις  $\Sigma (dx_i dy_i)/n$ ,  $\Sigma (dy_i dz_i)/n$  και  $\Sigma (dx_i dz_i)/n$  παίρνουν τήν τιμή μηδέν, όταν τό  $n \rightarrow \infty$ , γιατί τά γινόμενα  $dx_i dy_i$  κ.λ.π. είναι άλλοτε θετικά και άλλοτε άρνητικά μέ ίδιες πιθανότητες (σύγκρινε και σελ. 9,22). Έτσι στήν έξέλιση (94) οι όροι, πού έχουν τόν παράγοντα 2, εξαφανίζονται όλοι και μένει σάν τελική σχέση

$$\sigma_R^2 = \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)^2 \cdot \sigma_x^2 + \left( \frac{\partial R}{\partial y} \right)^2 \cdot \sigma_y^2 + \left( \frac{\partial R}{\partial z} \right)^2 \cdot \sigma_z^2, \quad (95)$$

όπως αύτή δόθηκε και μέ τήν έξέλιση (87).

Τό  $\sigma_R$  είναι ή τυπική απόκλιση, πού ισχύει για ένα υπολογισμό τοῦ  $R$ . Όταν όμως τό  $R$  δοθεῖ σάν μέσος όρος πολλών πειραμάτων, τότε και ή τυπική απόκλιση τοῦ μέσου όρου  $\bar{R}$  θα είναι  $\sigma_R = \sigma_R / \sqrt{n}$ . Στήν περίπτωση αύτή τά  $\sigma_x^2$ ,  $\sigma_y^2$  και  $\sigma_z^2$  πρέπει νά αντικατασταθοῦν αντίστοιχα μέ τά μεγέθη  $\sigma_x^2/n$ ,  $\sigma_y^2/n$  και  $\sigma_z^2/n$ .

Ο πίνακας ΧΧ δίνει τό όλικό υπολογιζόμενο συστηματικό ή τυχαίο σφάλμα για διάφορες συναρτήσεις, πού παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στήν ανάλυση πειραματικών δεδομένων. Στόν πίνακα αυτόν βλέπουμε, ότι τό συστηματικό σφάλμα ε ή ή παραλλακτικότητα  $s^2$  προστίθενται άλγεβρικά στήν πρόσθεση ή άφαίρεση, ένω στήν περίπτωση πολλαπλασιασμοῦ ή διαίρεσης ισχύει ή προσθετικότητα για τά σχετικά μεγέθη  $(e_x/x)$  ή τά τετράγωνα τών σχετικών τυπικών αποκλίσεων  $(s_x/x)^2$  κ.λ.π. Οι έξειώσεις (86), (87) και (95) αποτελοῦν τήν μαθηματική έκφρα-



## ΠΙΝΑΚΑΣ XX

Σφάλματα αποτελεσμάτων R προεχομένων από υπολογισμό  
μέ βάση μία συνάρτηση  $R=f(x,y,z)$

| τύπος σφάλματος<br>Συνάρτηση<br>υπολογισμού R | Συστηματικό Σφάλμα                                                                                                                    | Τυχαίο Σφάλμα                                                                                                                        |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. $R=x+y-z$                                  | $\epsilon_R = \epsilon_x + \epsilon_y - \epsilon_z$                                                                                   | $S_R^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$                                                                                                      |
| 2. $R=k_1 x + k_2 y - k_3 z$                  | $\epsilon_R = k_1 \epsilon_x + k_2 \epsilon_y - k_3 \epsilon_z$                                                                       | $S_R^2 = (k_1 S_x)^2 + (k_2 S_y)^2 + (k_3 S_z)^2$                                                                                    |
| 3. $R=x \cdot y \cdot z$                      | $\frac{\epsilon_R}{R} = \frac{\epsilon_x}{x} + \frac{\epsilon_y}{y} + \frac{\epsilon_z}{z}$                                           | $\left(\frac{S_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{S_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{S_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{S_z}{z}\right)^2$          |
| 4. $R=kx^a \cdot y^b \cdot z^c$               | $\frac{\epsilon_R}{R} = a\left(\frac{\epsilon_x}{x}\right) + b\left(\frac{\epsilon_y}{y}\right) + c\left(\frac{\epsilon_z}{z}\right)$ | $\left(\frac{S_R}{R}\right)^2 = a^2\left(\frac{S_x}{x}\right)^2 + b^2\left(\frac{S_y}{y}\right)^2 + c^2\left(\frac{S_z}{z}\right)^2$ |
| 5. $R=kx^n$                                   | $\frac{\epsilon_R}{R} = n \cdot \left(\frac{\epsilon_x}{x}\right)$                                                                    | $\left(\frac{S_R}{R}\right)^2 = n^2 \left(\frac{S_x}{x}\right)^2$                                                                    |
| 6. $R = \frac{x \cdot y}{z}$                  | $\frac{\epsilon_R}{R} = \frac{\epsilon_x}{x} + \frac{\epsilon_y}{y} - \frac{\epsilon_z}{z}$                                           | $\left(\frac{S_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{S_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{S_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{S_z}{z}\right)^2$          |
| 7. $R=e^{kx}$                                 | $\frac{\epsilon_R}{R} = k \cdot \epsilon_x$                                                                                           | $\frac{S_R}{R} = k S_x$                                                                                                              |
| 8. $R=\ln kx$                                 | $\frac{\epsilon_R}{R} = \frac{\epsilon_x}{x} \quad \eta \quad \frac{\epsilon_R}{R} = \frac{\epsilon_x}{x(\ln kx)}$                    | $S_R = \frac{S_x}{x} \quad \eta \quad \frac{S_R}{R} = \frac{S_x}{(\ln kx) \cdot x}$                                                  |
| 9. $R=\log kx$                                | $\epsilon_R = \frac{0,4343 \cdot \epsilon_x}{x}$                                                                                      | $S_R = \frac{0,4343 S_x}{x}$                                                                                                         |

ση του νόμου της μετάδοσης των σφαλμάτων.

## 2. Εφαρμογές του Νόμου της Μετάδοσης των Σφαλμάτων

α) Στη φασματοφωτομετρική Ανάλυση, όπως είναι γνωστό, ο νόμος του Beer

$$A = -\log T = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (96)$$

εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης  $c$  σ' ένα διάλυμα, πού απορροφά φως ώρισμένου μήκους κύματος. Τό μέγεθος πού μετρούμε είναι ή διαπερατότητα  $T$ , πού στήν πιό συνηθισμένη περίπτωση συνδέεται μ' ένα συστηματικό ή τυχαίο σφάλμα ή γενικώτερα μέ μιá άβεβαιότητα  $\pm dT$  για την τιμή της. Αν διαφορίσουμε τή σχέση (96), παίρνουμε

$$\begin{aligned} \frac{dc}{c} &= -\frac{1}{\epsilon bc} \cdot \frac{\log e}{T} dT \\ &= \frac{\log e \cdot dT}{\log T \cdot T} = \frac{0,4343}{\log T} \cdot \frac{dT}{T} \end{aligned} \quad (97)$$

Αν θέλουμε νά βρούμε τή διαπερατότητα, για την οποία τό σχετικό σφάλμα στή συγκέντρωση είναι ελάχιστο, πρέπει νά ελαχιστοποιήσουμε τή συνάρτηση (97) μέ παραγωγή προς  $T$  και έξέλιωση μέ τό μηδέν. Τότε παίρνουμε

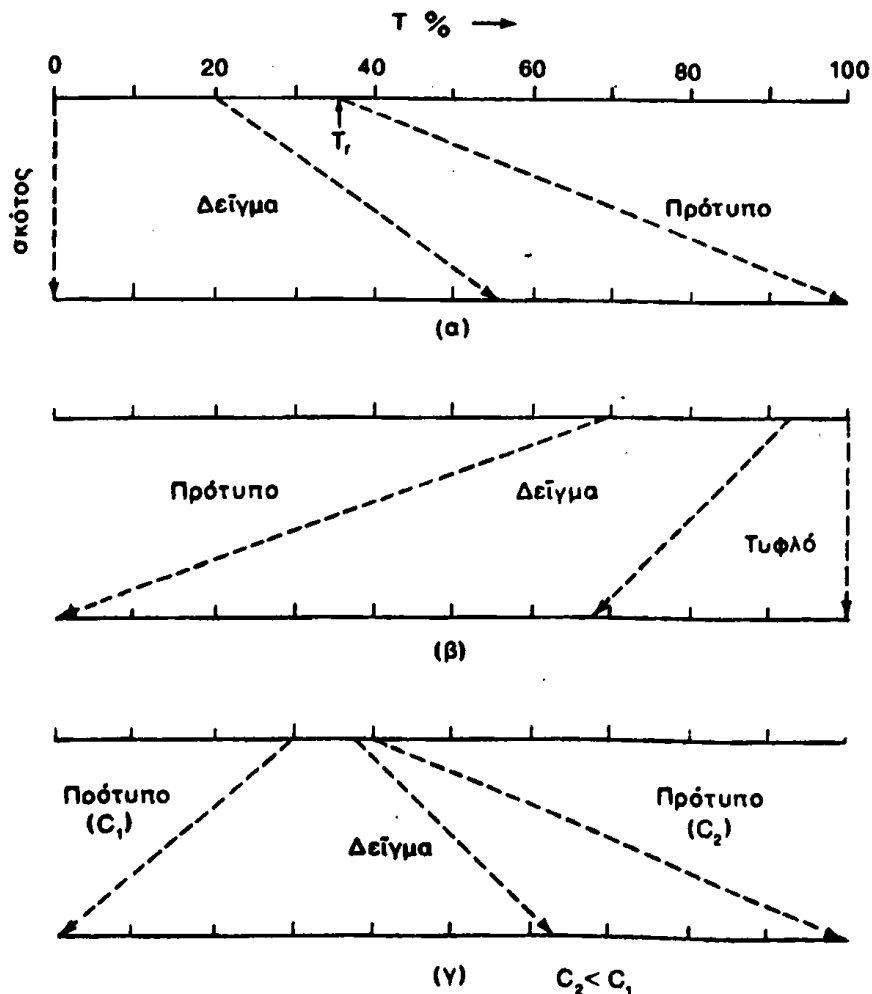
$$\begin{aligned} \frac{d(dc/c)}{dT} &= \frac{d[(0,4343 \cdot dT) / (\log T) \cdot T]}{dT} \\ &= -dT(\log T + 0,4343) = 0 \end{aligned} \quad (98)$$

Απ' τή σχέση (98) έχουμε  $-\log T = 0,4343$  ή  $T = 0,368$ . Τό αποτέλεσμα αυτό σημαίνει, ότι για νά έχουμε τό ελάχιστο σχετικό σφάλμα στή συγκέντρωση, πού προσδιορίζεται φωτομετρικά, πρέπει ή διαπερατότητα νά έχει την τιμή 0,368 δηλ. ή απορρόφηση του διαλύματος νά είναι 0,4343. Η συνθήκη αυτή, όταν τό διάλυμα είναι πυκνό, μπορεί νά πραγματοποιηθεῖ μέ χρησιμοποίηση κυψελίδας κατάλληλης οπτικής διαδρομής ή μέ αραίωση του διαλύματος. Η δεύτερη μέθοδος δέν είναι πάντα δυνατή ή



διαίτερα, όταν στο διάλυμα που μετρούμε υπάρχουν χημικές ισορροπίες, που με την αραίωση μπορεί να μετατοπιστούν. Όταν το διάλυμα είναι πολύ αραιό, η λύση του προβλήματος βρίσκεται στη χρησιμοποίηση κυψελίδας με όπτική διαδρομή τέτοια, που να δίνει απορρόφηση κοντά στο  $A=0,4343$ .

Το σχήμα 29(I) δίνει το σχετικό σφάλμα στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης  $c$ , σε συνάρτηση με τη διαπερατότητα του δείγματος. Όπως φαίνεται στο σχήμα, το ελάχιστο της καμπύλης αντιστοιχεί σε  $T=0,37$  και η τιμή του σφάλματος είναι περίπου 5,4% (για  $dT=0,002$ ). Από την ίδια καμπύλη φαίνεται επί-



Σχ. 28. Αρχή της τεχνικής της διαφορικής φασματοφωτομετρίας:  
 (α) Έκταση κλίμακας για δείγματα χαμηλής διαπερατότητας  
 (β) Έκταση κλίμακας για δείγματα υψηλής διαπερατότητας  
 (γ) Έκταση της κλίμακας με ρύθμιση του 0%T και 100%T με πρότυπα

σης, ότι τό σφάλμα παραμένει σχεδόν τό ίδιο (6,2-7,1%) για περιοχή διαπερατότητας  $T=0,2$  μέχρι 0,65.

Γιά διαλύματα, πού βρίσκονται έξω από τήν περιοχή  $T = 0,2-0,65$ , ή ακρίβεια ενός φωτομετρικού προσδιορισμού μπορεί νά βελτιωθεί σημαντικά μέ τήν εφαρμογή τής διαφορικής φασματοφωτομετρίας\*. Σ' αυτήν τήν περίπτωση χρησιμοποιούμε για τή ρύθμιση του 100%  $T$  ή του 0%  $T$  κάποιο πρότυπο διάλυμα αντί του διαλύτη. Μ'αυτόν τόν τρόπο κάνουμε μιά επέκταση στήν κλίμακα του όργάνου, πού χρησιμοποιούμε. Στο σχήμα 28 δείχνεται διαγραμματικά ή άρχή τής τεχνικής τής διαφορικής φασματοφωτομετρίας.

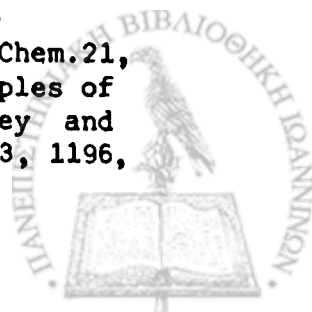
\*Αν π.χ. χρησιμοποιήσουμε για ρύθμιση του 100% όχι τό τυφλό, αλλά ένα πρότυπο διάλυμα πραγματικής, διαπερατότητας  $T_1$  μεγαλύτερης από τή διαπερατότητα του δείγματος, θά έχουμε

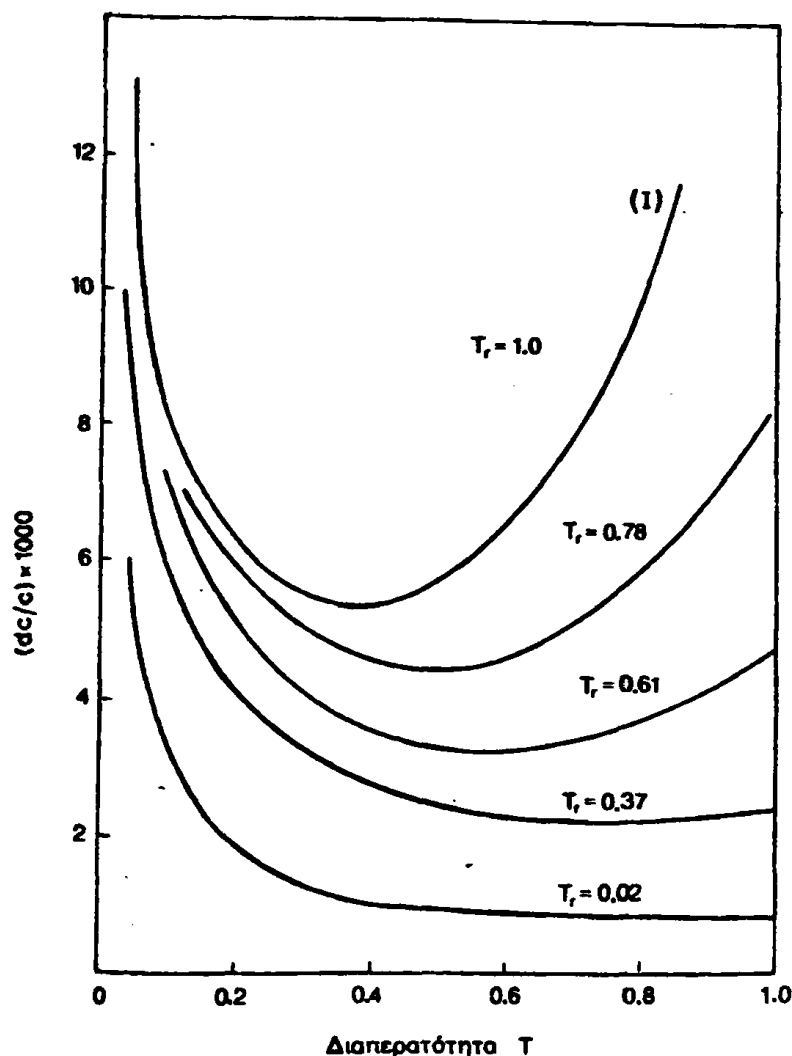
$$\left(\frac{dc}{c}\right) / dT = \frac{0,4343}{T(\log T + \log T_1)} \quad (99)$$

όπου  $T$  είναι ή διαπερατότητα του άγνώστου δείγματος για ρύθμιση του 100% μέ τό τυφλό καί  $T_1$  ή διαπερατότητα του προτύπου για τή ρύθμιση του 100% στήν διαφορική φασματοφωτομετρία.

Στό σχήμα 29 φαίνεται ή επίδραση τής σχετικής διαπερατότητας του προτύπου διαλύματος, πού χρησιμοποιήθηκε για τή ρύθμιση του 100% του όργάνου, πάνω στή μορφή καί τή θέση του έλαχίστου τής καμπύλης, πού περιγράφεται από τή σχέση (99). Η θέση του έλαχίστου κάθε καμπύλης σφάλματος μετατοπίζεται από τήν τιμή 0,368, πού είναι για τήν κανονική ρύθμιση του 100% μέ τό τυφλό διάλυμα, μέχρι τήν τιμή 1,0, πού αντιστοιχεί σέ ρύθμιση του 100% μέ διάλυμα πραγματικής διαπερατότητας 0,02. Σάν παράδειγμα εφαρμογής για τούς τύπους (97) καί (99) φέρνουμε τήν έξης κατάσταση: Ένα διάλυμα διαπερατότητας  $T=0,2$  μετριέται κανονικά μέ σφάλμα  $dT=0,2\%$ . Σύμφωνα μέ τή σχέση (97) τό σχετικό σφάλμα  $dc/c$  θά είναι

\* C.F. Hiskey, Principles of Precision Colorimetry, Anal. Chem. 21, 1440, (1949). C.F. Hiskey, J. Rabinowitz and I.C. Young, Principles of Precision Colorimetry, Anal. Chem., 22, 1464, (1950). C.F. Hiskey and I.G. Young, Principles of Precision Colorimetry, Anal. Chem., 23, 1196, (1951).





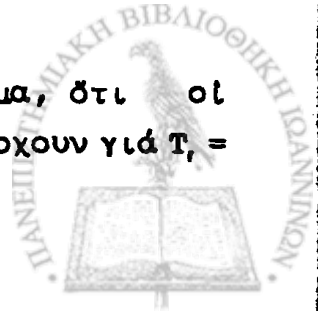
Σχ. 29. Έκφραση της διαπερατότητας  $T$  του δείγματος πάνω στο σφάλμα προσδιορισμού  $dc/c$  για διάφορες τιμές διαπερατότητας  $T_r$  του προτύπου, με το όριο ρυθμίζεται το 100% του όργάνου

$$\frac{dc}{c} = - \frac{0,4343}{0,2 \cdot 0,699} \cdot 0,002 = -6,2 \times 10^{-3}$$

Αν για τη ρύθμιση του 100 της κλίμακας του όργάνου χρησιμοποιηθεί διάλυμα πραγματικής διαπερατότητας  $T_r = 0,37$ , το σχετικό σφάλμα  $dc/c$  θα είναι

$$\frac{dc}{c} = - \frac{0,4343 \times 0,002}{0,2(0,699 + 0,4343)} = -3,8 \times 10^{-3}$$

Οι καμπύλες του σχήματος (29) δείχνουν ακόμα, ότι οι καλύτερες συνθήκες από άποψη σφάλματος  $dc/c$  υπάρχουν για  $T_r =$



$=0,02$  και διαπερατότητα του άγνωστου δείγματος  $T \approx 1$ .

β) Υπολογισμός συνολικού σφάλματος μέσου όρου με στατιστικό βάρος.

Έχουμε δει στη σελίδα 38, ότι, όταν θέλουμε να υπολογίσουμε ένα μέσο όρο  $\bar{x}$  από περισσότερους μέσους όρους  $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots$ , που υπολογίστηκαν με διαφορετικές παραλακτικότητες  $\sigma_{\bar{x}_1}^2, \sigma_{\bar{x}_2}^2, \sigma_{\bar{x}_3}^2, \dots$ , μπορούμε να πάρουμε σαν στατιστικό βάρος  $w_i$  το αντίστροφο της παραλακτικότητας για κάθε ένα μέσο όρο δηλ.

$$\bar{x} = \frac{\sum (\bar{x}_i / \sigma_{\bar{x}_i}^2)}{\sum (1 / \sigma_{\bar{x}_i}^2)} \quad (100)$$

Αν εφαρμόσουμε το νόμο της μετάδοσης των σφαλμάτων, που δίνεται από τη σχέση (87), καταλήγουμε στον τύπο

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{\sum (1 / \sigma_{\bar{x}_i}^2)} \quad (101)$$

γ) Υπολογισμός σφάλματος βάρους δείγματος, που παίρνουμε από διαφορά δύο ζυγίσεων.

Με δύο ζυγίσεις υπολογίζουμε π.χ. μιά ποσότητα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , που απομακρύνουμε από ένα φιαλίδιο, που περιέχει τό δείγμα. Τά πειραματικά δεδομένα είναι:

$$(\text{Βάρος φιαλιδίου} + \text{βάρος δείγματος}) = \beta_1 = 31,4057 \text{ g}$$

$$(\text{Βάρος φιαλιδίου} - \text{βάρος δείγματος}) = \beta_2 = 31,1536 \text{ g}$$

$$(\text{Βάρος δείγματος}) = \beta = 0,2521 \text{ g}$$

Ο υπολογισμός του δείγματος και του σφάλματος γίνεται από τις σχέσεις

$$\beta = \beta_1 - \beta_2$$

$$d\beta = \frac{\partial \beta}{\partial \beta_1} \cdot d\beta_1 - \frac{\partial \beta}{\partial \beta_2} d\beta_2$$

Τά  $d\beta_1$  και  $d\beta_2$  είναι η ακρίβεια κάθε ζύγισης και ισοϋται με τό τυχαίο σφάλμα  $\sigma_{\beta_1} = \sigma_{\beta_2}$ . Αν ο ζυγός είναι ακρίβει-



ας τετάρτου δεκαδικού ψηφίου, θα έχουμε  $\sigma_{\beta_1} = \sigma_{\beta_2} = \sigma = 0,0001 \text{ g}$ .  
Τό συνολικό σφάλμα για τό βάρος  $\beta$  θα είναι

$$\sigma_{\beta}^2 = \sigma_{\beta_1}^2 + \sigma_{\beta_2}^2 = (0,0001)^2 + (0,0001)^2$$

ή 
$$\sigma_{\beta} = \sqrt{2 \times (0,0001)^2} = 0,00014 \text{ g}$$

Τό σχετικό σφάλμα για τό δείγμα πού ζυγίστηκε είναι  $\sigma_{\beta} / \beta = 0,00014 / 0,2521 = 0,00055$  δηλ. περίπου 0,6‰. Τό βάρος τοῦ δείγματος πού ζυγίσαμε θα δοθεῖ σάν

$$\beta = 0,2521 \pm 0,0001 \text{ (στρογγύλεμα τοῦ } 0,00014)$$

δ) Ὑπολογισμός σφάλματος για τήν ανάγνωση προχοῖδας σέ όγκομετρικούς προσδιορισμούς.

Εἶναι γνωστό, ὅτι ἡ κατανάλωση ἑνός προτύπου διαλύματος σέ μιὰ όγκομετρική ἀνάλυση ὑπολογίζεται ἀπό δύο ἀναγνώσεις τῆς κλίμακας μιᾶς προχοῖδας. Τό συνολικό σφάλμα για τόν όγκο  $V_0 = V_{\text{τελ.}} - V_{\text{ἀρχ.}}$  πού ξεδεύεται εἶναι συνισταμένη τοῦ σφάλματος τῶν δύο ἀναγνώσεων καί τοῦ σφάλματος για τήν ἀβεβαιότητα στόν προσδιορισμό τοῦ τελικοῦ σημείου. Σύμφωνα μέ τόν νόμο μετάδοσης τῶν σφαλμάτων θα ἰσχύει

$$\sigma_{V_0}^2 = \sigma_{V_{\text{τελ.}}}^2 + \sigma_{V_{\text{ἀρχ.}}}^2 \quad (102)$$

Για τήν ἀβεβαιότητα στήν ἀνάγνωση μιᾶς προχοῖδας, πού εἶναι χωρισμένη σέ δέκατα τοῦ ml, μπορούμε νά ποῦμε, ὅτι αὐτή εἶναι μισή γραμμή δηλ. 0,05 ml. Ἀκόμα δέν εἶναι λάθος νά θεωρήσουμε, ὅτι ἐπαναλαμβανόμενες ἀνεξάρτητες ἀναγνώσεις (ἀπό ἀνεξάρτητους παρατηρητές) θα δώσουν ἀποτελέσματα, πού θα βρίσκονται μέσα στά ὅρια  $\pm 0,05$  γύρω ἀπό τόν μέσο ὅρο. Ἄν θυμηθοῦμε, ὅτι τό σύνολο τῶν τιμῶν ἑνός πληθυσμοῦ μέ κανονική κατανομή βρίσκεται μέσα στά ὅρια  $\pm 2,5 \sigma$ , μπορούμε νά ὑπολογίσουμε, ὅτι ἡ τυπική ἀπόκλιση για τήν ἀνάγνωση (τήν ἀρχική) μιᾶς προχοῖδας θα εἶναι  $\sigma_{V_{\text{ἀρχ.}}} = \frac{0,05}{2,5} = 0,02 \text{ ml}$ . Ἀντίθετα τό σφάλμα τῆς ἀνάγνωσης  $V_{\text{τελ.}}$  δέν καθορίζεται μόνο ἀπό τό σφάλμα τῆς κλίμακας τῆς προχοῖδας, ἀλλά πολύ περισσότερο ἀπό

τήν άβεβαιότητα πού ύπάρχει στην άπόφασή μας νά σταματήσου-  
με τήν όγκομέτρηση μέ τήν άλλαγή χρώματος του δείκτη. Είναι  
πολύ λογικό νά θεωρήσουμε, ότι ή άβεβαιότητα αύτή είναι μιά  
σταγόνα νωρίτερα ή μιά σταγόνα αργότερα (1 ml=20 σταγόνες).  
Ή τυπική άπόκλιση της κατανομής γιά τόν τελικό όγκο πρέπει  
νά ύπολογιστεϊ άπό τήν τυπική άπόκλιση γιά τήν ανάγνωση της  
κλίμακας (0,02 ml) καί τήν άβεβαιότητα άλλαγής του χρώματος  
του δείκτη ( $\frac{1 \text{ σταγόνα}}{2,5} = \frac{0,05 \text{ ml}}{2,5} = 0,02 \text{ ml}$ ). Δηλ.  $\sigma_{\text{τελ.}} =$   
 $= \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} \approx 0,03 \text{ ml}$ . Ή συνολική τυπική άπόκλιση γιά  
τόν όγκο  $V_0$  θά είναι

$$\sigma_{V_0} = \sqrt{\sigma_{\text{δοχ.}}^2 + \sigma_{\text{τελ.}}^2} = \sqrt{(0,02)^2 + (0,03)^2} = 0,04 \text{ ml}$$

Ήν έργαστοϋμε μέ προχοϊδα, πού είναι χωρισμένη σε έκα-  
τοστά του ml, τότε ή συνολική τυπική άπόκλιση γιά τόν όγκο  
 $V_0$  θά είναι  $\sigma_{V_0} = \sqrt{(0,002)^2 + (0,02)^2} \approx 0,02 \text{ ml}$

ε) Ήπολογισμός σφάλματος pH, όταν είναι γνωστό τό σχετικό  
σφάλμα προσδιορισμού της  $[H^+]$

$$pH = -\log [H^+] \quad (103)$$

$$dpH = \frac{\partial (-\log [H^+])}{\partial [H^+]} d[H^+] = \frac{-\log e}{[H^+]} \cdot d[H^+] = -\frac{0,4343}{[H^+]} d[H^+] \quad (104)$$

Ήν τό σχετικό σφάλμα π.χ. είναι  $\frac{d[H^+]}{[H^+]} = 0,01$ , τότε τό σφάλ-  
μα στό pH θά είναι

$$dpH = -0,4343 \times 0,01 = -0,0043 \text{ pH}$$

### 3. Άλλες Άριθμητικές Έφαρμογές

**Παράδειγμα 1:** Στη μέτρηση ενός ραδιενεργού δείγματος κα-  
ταγράφονται 1000 κρούσεις σε διάστημα 10 min. Γιά τόν προσ-  
διορισμό του ύποστρώματος (background) γίνεται μέτρηση χω-  
ρίς τό δείγμα καί καταγράφονται 600 κρούσεις σε 15 min. Νά  
ύπολογιστεϊ ό ρυθμός κρούσεων σε cpm, πού θφείλονται μόνο



στό δείγμα (cpm = counts per minute) και να δοθεί το αποτέλεσμα με το συνολικό σφάλμα.

**Λύση:**

$$R = x - y, \quad \text{όπου}$$

$x$  = cpm δείγματος μαζί με το υπόστρωμα

$y$  = cpm υποστρώματος

Από τα πειραματικά δεδομένα έχουμε  $x = 1000/10 = 100$  cpm και  $y = 600/15 = 40$  cpm. Δηλ.  $R = 100 - 40 = 60$  cpm.

Επίσης θα ισχύει  $s_x = \frac{\sqrt{1000}}{10} = 3,2$  cpm,  $s_y = \frac{\sqrt{600}}{15} = 1,6$  cpm και  $s_R = \sqrt{(3,2)^2 + (1,6)^2} = 3,6$  cpm. Το αποτέλεσμα θα δοθεί εάν  $R = 60 \pm 3,6$  cpm.

**Παράδειγμα 2:** Η συγκέντρωση μιάς χημικής ουσίας σ' ένα διάλυμα προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά μετά από εφαρμογή του νόμου του Beer  $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ . Τα σχετικά σφάλματα της μέτρησης είναι  $\sigma_A = \pm 10\%$ ,  $\sigma_\epsilon = \pm 6\%$  και  $\sigma_b = \pm 2\%$ . Ποιό είναι το συνολικό σχετικό σφάλμα για μέτρηση συγκέντρωσης  $c$ .

**Λύση:**

$$c = A / \epsilon \cdot b \quad \text{και}$$

$$\left(\frac{dc}{c}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\epsilon}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 \quad (\text{βλέπε πίνακα XX})$$

$$\left(\frac{dc}{c}\right)^2 = 10^2 + 6^2 + 2^2 = 140 \quad \text{ή} \quad \frac{dc}{c} \approx 12\%$$

**Παράδειγμα 3:** Ποιά είναι η ακρίβεια της πυκνότητας ενός κράματος Cu-Zn, πού προσδιορίζεται έμμεσα από τη μέτρηση της μάζας του δείγματος  $m = 504,83$  g και του όγκου της  $v = 60,25$  cm<sup>3</sup>. Οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις για τα μετρούμενα μεγέθη είναι  $s_m = 0,22$  g και  $s_v = 0,2$  cm<sup>3</sup>.

**Λύση:**

$$d = \frac{m}{v} = \frac{504,83}{60,25} = 8,379 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$



$$s_d^2 = \left(\frac{1}{V}\right)^2 \cdot s_m^2 + \left(\frac{m}{V^2}\right)^2 \cdot s_v^2 = \left(\frac{1}{60,25}\right)^2 (0,22)^2 + \left(\frac{504,83}{(60,25)^2}\right)^2 (0,12)^2$$

$$= 2,918 \times 10^{-4}.$$

Τό αποτέλεσμα θά δοθεῖ σάν  $d \pm 2s_d = 8,38 \pm 0,04 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$  μέ στατιστική βεβαιότητα 95%.

**Παράδειγμα 4:** Στήν όγκομέτρηση δείγματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  μέ διάλυμα  $\text{HCl}$  ό όγκος  $V_{\text{HCl}}$  ύπολογίζεται μετά από δύο ανάγνώσεις τής προχοΐδας ( $V_{\text{HCl}} = V_2 - V_1$ ). Τό σφάλμα ανάγνωσης είναι  $\sigma_v = \pm 0,02 \text{ ml}$  καί τό σφάλμα τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ίσοδύναμου σημείου τής όγκομέτρησης είναι  $v = \pm 0,03 \text{ ml}$  (σφάλμα δείκτη). Νά ύπολογιστεῖ τό συνολικό σφάλμα τής όγκομέτρησης καί τά όρια, μέσα στά όποια βρίσκεται ό θεωρητικός όγκος  $\text{HCl}$ , πού χρειάζεται γιά τήν όγκομέτρηση. Δίνονται  $V_2 = 40,19 \text{ ml}$  καί  $V_1 = 0,15 \text{ ml}$ .

**Λύση:**

$$V_{\text{HCl}} = V_2 - V_1 = 40,19 - 0,15 = 40,04 \text{ ml}$$

$$s_{V_{\text{HCl}}} = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2 + (0,03)^2} = 0,04 \text{ ml}$$

$$V_{\text{θεωρ.}} = 40,04 \pm 2 \times 0,04 = (40,04 \pm 0,08) \text{ ml}$$

#### 4. Προσεγγιστικοί Τύποι Ὑπολογισμῶν μέ πολύ Μικρούς Ἀριθμούς

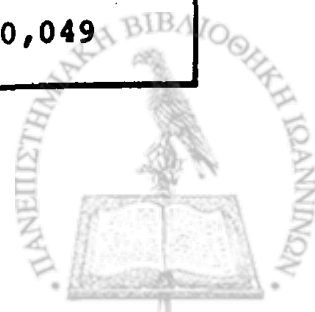
Ἄν θεωρήσουμε, ότι τά μεγέθη  $x, y, z$  είναι πολύ μικροί αριθμοί (π.χ. % σχετικά σφάλματα τιμῶν πού προσδιορίζουμε σέ ἓνα πείραμα), τότε γινόμενα, όπως τό  $x^2$ ,  $xy$ ,  $x^2y$ ,  $xz^2$  κ.λ.π. μπορούν νά άγνοηθοῦν σέ διάφορους ύπολογισμούς. Ἡ παράληψη τέτοιων γινομένων μπορεί νά διευκολύνει πάρα πολύ στούς ύπολογισμούς. Στόν πίνακα πού άκολουθεῖ δίνουμε μερικούς προσεγγιστικούς τύπους, πού μπορεί νά χρησιμοποιηθοῦν στούς ύπολογισμούς μέ πολύ μικρούς αριθμούς. Ἡ τελευταία στήλη τοῦ πίνακα δίνει τήν τιμή τοῦ  $x$ , γιά τήν όποία τό σφάλμα τοῦ ύπολογισμοῦ μέ τόν άπλοποιημένο τύπο παραμένει μικρότερο τοῦ 0,001.



## ΠΙΝΑΚΑΣ XXI

Υπολογισμοί παραστάσεων με μικρούς αριθμούς και απλοποιημένοι τύποι

| Αρ. | Παράσταση                                      | Προσεγγιστικός τύπος                     | Σφάλμα < 0,001 για $ x $ : |
|-----|------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|
| 1.  | $(1+x)(1\pm y)$                                | $1+x\pm y$ για $ x  \geq  y $            | 0,031                      |
| 2.  | $(1+x)(1+y)(1+z)$                              | $1+x+y+z$<br>για $ x  \geq  y  \geq  z $ | 0,017                      |
| 3.  | $\sqrt{1\pm x} = (1\pm x)^{1/2}$               | $1 \pm \frac{x}{2}$                      | 0,089                      |
| 4.  | $\sqrt[3]{1\pm x} = (1\pm x)^{1/3}$            | $1 \pm \frac{x}{3}$                      | 0,095                      |
| 5.  | $\sqrt[4]{1\pm x} = (1\pm x)^{1/4}$            | $1 \pm \frac{x}{4}$                      | 0,100                      |
| 6.  | $\frac{1}{1\pm x} = (1\pm x)^{-1}$             | $1 \mp x$                                | 0,032                      |
| 7.  | $\frac{1}{(1\pm x)^2} = (1\pm x)^{-2}$         | $1 \mp 2x$                               | 0,018                      |
| 8.  | $\frac{1}{(1\pm x)^3} = (1\pm x)^{-3}$         | $1 \mp 3x$                               | 0,013                      |
| 9.  | $\frac{1}{\sqrt{1\pm x}} = (1\pm x)^{-1/2}$    | $1 \mp \frac{x}{2}$                      | 0,052                      |
| 10. | $\frac{1}{\sqrt[3]{1\pm x}} = (1\pm x)^{-1/3}$ | $1 \mp \frac{x}{3}$                      | 0,067                      |
| 11. | $\frac{1\pm x}{1\mp x}$                        | $1\pm 2x$                                | 0,022                      |
| 12. | $\sqrt{\frac{1+x}{1-x}}$                       | $1 + x$                                  | 0,045                      |
| 13. | $\left(\frac{1\pm x}{1\mp x}\right)^2$         | $1\pm 4x$                                | 0,011                      |
| 14. | $e^{\pm x}$                                    | $1\pm x$                                 | 0,045                      |
| 15. | $\ln(1\pm x)$                                  | $\pm x$                                  | 0,045                      |
| 16. | $\log(1\pm x)$                                 | $\pm 0,4343 \cdot x$                     | 0,068                      |
| 17. | $\ln \frac{1+x}{1-x}$                          | $2x$                                     | 0,120                      |
| 18. | $\log \frac{1+x}{1-x}$                         | $2 \cdot 0,4343 \cdot x$                 | 0,152                      |
| 19. | $1-e^{-x}$                                     | $x$                                      | 0,049                      |



**Παράδειγμα:** Στην φθορισμομετρία ή ένταση φθορισμού υπολογίζεται από τη σχέση

$$F = \phi P_0 (1 - e^{-\epsilon bc}) \quad (105)$$

όπου  $F$  = ένταση φθορισμού

$\phi$  = συντελεστής κβαντικής απόδοσης

$P_0$  = ένταση ακτινοβολίας διέγερσης

$\epsilon$  = συντελεστής απορρόφησης της φθορίζουσας ουσίας για την διαγείρουσα ακτινοβολία.

$c$  = η συγκέντρωση της φθορίζουσας ουσίας.

Για πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ή παράσταση  $(1 - e^{-\epsilon bc})$  μπορεί να αντικατασταθεί από την  $\epsilon bc$ . Ο τύπος (105) γίνεται

$$F = \phi P_0 \cdot \epsilon bc \quad (106)$$

και συνδέει γραμμικά την ένταση φθορισμού με τη συγκέντρωση  $c$ . Για  $\epsilon bc \leq 0,049$  τό σφάλμα παραμένει μικρότερο από 0,001.



## Κεφάλαιο **XI**

---

# Στατιστική     διαγραμματικῶν παραστάσεων

### 1. Γενικά

Ἡ γραφικὴ παράσταση εἶναι ἴσως ὁ ἀπλούστερος τρόπος γιὰ νὰ δείξουμε τὴν ἐπίδραση μιᾶς μεταβλητῆς παραμέτρου πάνω σ' ἓνα μετρούμενο μέγεθος. Μιὰ γραφικὴ παράσταση ἑνὸς φαινομένου, πού μελετοῦμε, μπορεῖ νὰ γίνεи μέ τὴ μορφή ἑνὸς ἱστογράμματος, ὅταν τὸ μέγεθος πού μετροῦμε μεταβάλλεται αὐξητικά (discrete), ἢ μιᾶς συνεχοῦς γραμμῆς, ὅταν αὐτό (τὸ μέγεθος) μεταβάλλεται συνεχῶς.

Μέ τὴ γραφικὴ παράσταση περιγράφεται εὐκόλα ἓνα φαινόμενο, οἱ ὑπολογισμοὶ ὅμως παραγῶγων μεγεθῶν ἀπὸ τίς γραφικὲς παραστάσεις δέν εἶναι πολὺ ἀκριβεῖς. Ἡ ἀδυναμία αὕτὴ φαίνεται ἰδιαίτερα σήμερα, πού οἱ πειραματικὲς μετρήσεις τοὺς διαφόρους κλάδους τῶν θετικῶν ἐπιστημῶν γίνονται κάθε μέρα καί μέ μεγαλύτερη ἀκρίβεια.

Στίς οἰκονομικὲς ἢ δημοσιονομικὲς ἐπιστῆμες, ὅπου ἡ χρῆση τῶν μαθηματικῶν εἶναι περιορισμένη, οἱ γραφικὲς μέθοδοι ἐπεξεργασίας δεδομένων χρησιμοποιοῦνται σέ μεγαλύτερη ἔκταση.

Ἕνας ἀπὸ τοὺς πῖό συνηθισμένους τρόπους γραφικῶν παραστάσεων εἶναι ἡ παράσταση ἀποτελεσμάτων πάνω σέ ὀρθογώνιους ἀξονες συντεταγμένων. Τὸ πλεονέκτημα μιᾶς τέτοιας παραστάσεως εἶναι, ὅτι ὁ πειραματιστὴς ἔχει ἀμέσως μιὰ πρώτη ποι-



οτική έκτίμηση του φαινομένου, πού μελετά. Από μια τέτοια παράσταση μπορούν να υπολογιστούν εύκολα και μέσοι όροι διαφορών μεγεθών. Αν π.χ. θέλουμε να προσδιορίσουμε τόν συντελεστή μοριακής απορρόφησης με βάση μετρήσεις απορρόφησης  $A$  πέντε διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης της ουσίας πού απορροφά, κάνουμε τη γραφική παράσταση  $A=f(c)$ . Η παράσταση αυτή είναι ο νόμος του Beer, πού συνδέει γραμμικά την απορρόφηση  $A$  και τη συγκέντρωση  $c$ . Η κλίση της γραμμής μας δίνει τό συντελεστή μοριακής απορρόφησης  $\epsilon$ , πού είναι μία αντιπροσωπευτική τιμή απ'τίς πέντε μετρήσεις. Κάθε ένα από τά πέντε ζεύγη τιμών μας δίνει επίσης την δυνατότητα υπολογισμού του μοριακού συντελεστή απορρόφησης, αλλά τό αποτέλεσμα δέν αποτελεί αντιπροσωπευτική τιμή όπως η κλίση.

Αυτό πού συνήθως γίνεται, όταν κανείς προσπαθεί να παρουσιάσει γραφικά τά συμπεράσματά του, είναι να χαράξει μία γραμμή πού να ταιριάζει, όσο γίνεται καλύτερα, στά πειραματικά του σημεία. Τό γενικώτερο πρόβλημα, πού θά συζητηθεί πιο κάτω, είναι η εθρεση μιās μαθηματικής εξίσωσης, πού περιγράφει την πειραματική καμπύλη. Αυτό λέγεται προσαρμογή των πειραματικών σημείων σε καμπύλη (curve fitting). Η πρόχειρη χάραξη των γραμμών, πού ταιριάζουν στά πειραματικά σημεία (εύθειών ή καμπυλών), πρέπει να γίνεται με τη χρήση διαφανών χαράκων ή καμπυλογράμμων με τρόπο πού οι αποκλίσεις των πειραματικών σημείων και της γραμμής, πού θά χαραχτεί, να έχει αλγεβρικό άθροισμα μηδέν. Με έκτίμηση θά πρέπει να φροντίζουμε οι θετικές και οι αρνητικές αποκλίσεις να εξουδετερώνονται.

Ακόμα και στην περίπτωση πειραματικών δεδομένων με μικρή διασπορά γύρω από τη "θεωρητική γραμμή" θά πρέπει, στη διαγραμματική τους παράσταση, να φαίνεται η επαναληπτικότητα της μεθόδου, δηλ. τό τυχαίο σφάλμα. Κατά συνθήκη τό μέγεθος των σημείων (π.χ. η διάμετρος των κύκλων ή τό μήκος των σταυρών κ.λ.π.) πρέπει να δείχνουν την επαναληπτικότητα της μεθόδου.

Αν μία γραφική παράσταση θά βοηθήσει στη σωστή αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό



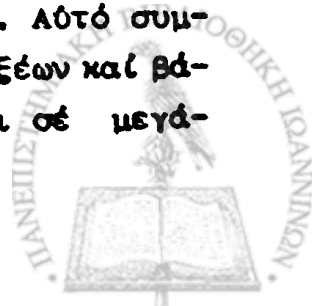
από τη σωστή επιλογή των κλιμάκων στους άξονες συντεταγμένων. Η επιλογή αυτή θα πρέπει να γίνεται με γνώμονα τα εξής κριτήρια: α) Κάλυψη ολόκληρου του χαρτιού της γραφικής παράστασης με τα πειραματικά δεδομένα. β) Η ακρίβεια της ανάγνωσης της κλίμακας των άξόνων πρέπει να είναι της ίδιας τάξης με την ακρίβεια, πού πάρθηκαν τα πειραματικά σημεία. γ) Πρέπει να εξασφαλίζεται το εύανάγνωστο του διαγράμματος (legibility of the graph). Τα παραπάνω κριτήρια μπορεί να είναι αλληλοσυγκρουόμενα.

Τά περισσότερα εύανάγνωστα διαγράμματα είναι αυτά πού παριστάνουν εύθειες, πού περνούν απ' την αρχή του συστήματος των ορθογωνίων συντεταγμένων και πού σχηματίζουν γωνία  $45^\circ$  με τους δύο άξονες. Αντίθετα γραφικές παραστάσεις με γραμμές, πού φαίνονται σχεδόν παράλληλες στον ένα ή τον άλλο άξονα, δέν είναι κατάλληλες για ανάγνωση τιμών, πού βρίσκονται ανάμεσα σε πειραματικές τιμές. Οι κλίσεις όμως των διαγραμμάτων αυτών μπορεί να βελτιωθούν με κατάλληλη επιλογή της κλίμακας των άξόνων. Γραφικές παραστάσεις πειραματικών δεδομένων μπορεί να γίνουν σε διάφορα υποδείγματα φύλλων χαρτιού, πού οι άξονές τους είναι χαραγμένοι με διαφορετικούς τρόπους. Διάφορα υποδείγματα χάραξης τέτοιων χαρτιών (γραμμική, ημιλογαριθμική, πλήρης λογαριθμική, πιθανότητας κ.λ.π.) δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

## 2. Παραδείγματα Γραφικής Παράστασης Αναλυτικών Δεδομένων και Υπολογισμού Παραγώγων Μεγεθών

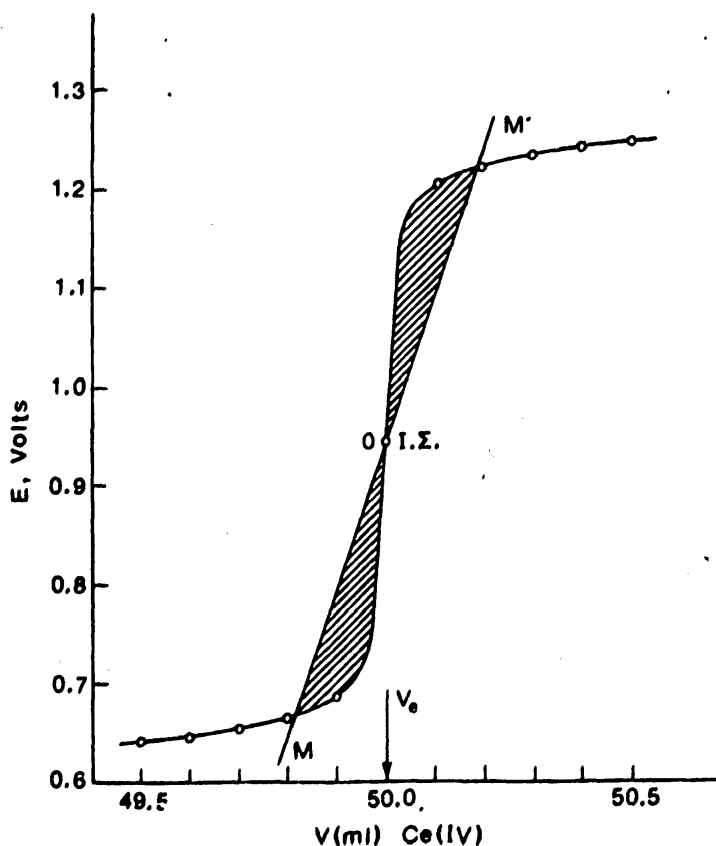
α) Γραφικός προσδιορισμός του Ισοδύναμου σημείου ποτενσιομετρικών όγκομετρήσεων

Τό Ισοδύναμο σημείο (Ι.Σ.) σε μία ποτενσιομετρική όγκομέτρηση βρίσκεται στο σημείο της πιο μεγάλης κλίσης στην καμπύλη, πού την παριστάνει. Σε πολλές περιπτώσεις τό σημείο αυτό είναι εύκολο να προσδιοριστεί γραφικά από την ίδια την καμπύλη όγκομέτρησης χωρίς κανένα μετασχηματισμό. Αυτό συμβαίνει π.χ., όταν έχουμε όγκομετρήσεις ισχυρών οξέων και βάσεων ιδιαίτερα, όταν τά διαλύματά τους βρίσκονται σε μεγά-



λες συγκεντρώσεις. Σ' άλλες όμως περιπτώσεις, όταν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που όγκομετρούνται είναι πολύ χαμηλές ή όταν οι σταθερές χημικής ισορροπίας ( $k_a$ ,  $k_b$ ,  $k_{sp}$ ,  $k_i$  κ.λ.π.) των στοιχειομετρικών αντιδράσεων είναι πολύ μικρές, τότε σημείο καμπής της καμπύλης όγκομέτρησης δεν είναι σαφές και δεν προσδιορίζεται εύκολα με τον παραπάνω τρόπο.

Η καμπύλη όγκομέτρησης είναι η γραφική παράσταση του δυναμικού  $E$  (ή του  $-\log[X]$ ) σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθεμένου αντιδραστήριου. Η παράσταση  $-\log[X]$ , που συμβολίζεται και σαν  $p[X]$ , αναφέρεται στη συγκέντρωση του ιόντος  $X$  που όγκομετρείται. Μιά τέτοια καμπύλη έχει σιγμοειδή μορφή, όπως φαίνεται στο σχήμα 30.

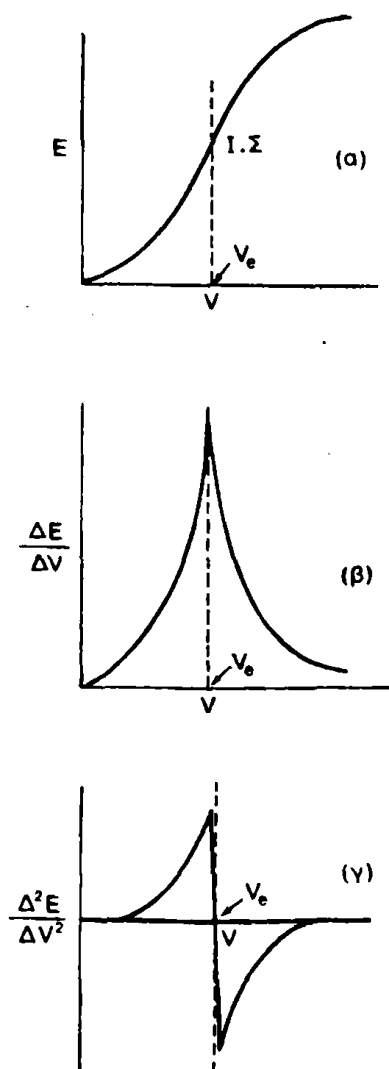


Σχ. 30. Καμπύλη ποτενσιομετρικής όγκομέτρησης 50 ml 0,100 N διαλύματος Fe(II) με διάλυμα Ce(IV) 0,100 N.

Στήν περίπτωση της καμπύλης του σχ. 30 η εύρεση του Ι.Σ. μπορεί να γίνει άμεσα με τον εξής απλό τρόπο: χαράζουμε μία ευθεία  $MM'$  έτσι, ώστε αυτή μαζί με την καμπύλη να περικλεί-



ει ἴσα ἔμβαδά (μέ ἐκτίμηση) πάνω καί κάτω ἀπό τό σημεῖο τομῆς  $O$ . Τότε τό σημεῖο τομῆς  $O$  θά εἶναι τό  $I.S.$  τῆς καμπύλης ὀγκομέτρησης. Ἐπειδή ἡ καμπύλη ἔχει μεγάλη κλίση γύρω στό ἰσοδύναμο σημεῖο, ἀκόμα καί μεγάλα σφάλματα στήν ἐκτίμηση τῆς ἰσότητος τῶν δύο ἔμβαδῶν συνεπάγονται μικρό σφάλμα στόν προσδιορισμό τοῦ ὀγκου  $V_e$ , πού ἀντιστοιχεῖ στό ἰσοδύναμο σημεῖο.



Σχ. 31. Καμπύλη ὀγκομέτρησης (α) μαζί μέ τήν πρώτη (β) καί τή δεύτερη (γ) παράγωγό της.

Στίς περιπτώσεις, πού ἡ κλίση τοῦ εὐθύγραμμου τμήματος τῆς καμπύλης εἶναι μικρή, ἡ πιά πάνω μέθοδος δέν εἶναι ἀκριβής καί πρέπει νά ἐφαρμόζεται ἡ διαφορική μέθοδος. Στή μέθοδο αὕτη ὑπολογίζεται ἡ πρώτη καί ἡ δεύτερη παράγωγος τῆς καμπύλης ὀγκομέτρησης  $E=f(V)$  σέ διάφορα σημεία τῆς καμπύλης. Ἄν γίνεи ἡ γραφική παράσταση τῆς πρώτης καί τῆς δεύτερης παραγώγου, παίρνουμε καμπύλες σάν αὐτές πού δείχνονται στό σχῆμα 31β καί 31γ ἀντίστοιχα. Τό  $I.S.$  ἀντιστοιχεῖ στό μέγιστο τῆς πρώτης παραγώγου ἢ στό σημεῖο, πού ἡ δεύτερη παράγωγος παίρνει τήν τιμή μηδέν δηλ. στό σημεῖο τομῆς της μέ τόν ἄξονα τῶν ὀγκων.

Στήν πράξη ὁ ὑπολογισμός τῆς πρώτης καί δεύτερης παραγώγου γίνε-ται μέ τόν ἀκόλουθο τρόπο: Ἀπό τόν πίνακα τῶν πειραματικῶν τιμῶν  $E$  καί  $V$  (ἢ  $pH$  καί  $V$ ) ὑπολογίζουμε τούς λόγους  $\Delta E/\Delta V$  ἢ  $\Delta pH/\Delta V$  σέ διάφορα σημεία τῆς καμπύλης ὀγκομέτρησης καί μ'αὐτούς κατασκευάζουμε τήν καμπύλη



της πρώτης παραγώγου\*. Με τόν ίδιο τρόπο, αφού υπολογιστούν τιμές  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  ή  $\Delta^2 pH/\Delta V^2$  για διάφορα σημεία της καμπύλης, γίνεται γραφική παράσταση της δεύτερης παραγώγου.

Η μέθοδος της πρώτης και δεύτερης παραγώγου εφαρμόζεται με επιτυχία σε περιπτώσεις, πού η καμπύλη όγκομέτρησης είναι συμμετρική γύρω από τό ισοδύναμο σημείο. Όταν η καμπύλη δεν είναι συμμετρική (όπως π.χ. στην όγκομέτρηση ιόντων αργύρου με χρωμικά ιόντα ή γενικώτερα στίς όγκομετρήσεις, πού συμμετέχουν ιόντα με διαφορετικό φορτίο), υπάρχει διαφορά μεταξύ του Ι.Σ. της καμπύλης και του μεγίστου της πρώτης παραγώγου.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι η χάραξη τών καμπυλών της πρώτης και δεύτερης παραγώγου μπορεί να γίνει και αυτόματα με συστήματα ηλεκτρονικής διαφόρισης. Τα σήματα έξόδου τών διαφοριστών μπορούν μάλιστα να χρησιμοποιηθούν για τόν αυτόματο τερματισμό τών ποτενσιομετρικών όγκομετρήσεων.

Μιά άλλη μέθοδος για τή γραφική εϋρεση του Ι.Σ. καμπύλης όγκομέτρησης είναι η γραφική παράσταση του λόγου  $\Delta V/\Delta E$  (αντίστροφος της πρώτης παραγώγου  $\Delta E/\Delta V$ ) σε συνάρτηση με τόν προστιθέμενο όγκο V. Μιά τέτοια γραφική παράσταση δίνει δύο εύθειες γραμμές δεξιά και αριστερά απ'τό ισοδύναμο σημείο, πού συναντιούνται πάνω στον άξονα τών όγκων και ακριβώς στο Ι.Σ\*\*. Τα διαγράμματα αυτά, γνωστά σαν διαγράμματα GRAN, παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα και εφαρμόζονται με μεγάλη επιτυχία στίς όγκομετρήσεις όξυμετρίας - αλκαλιμετρίας, καθιζήσεως, συμπλοκομετρικές, όξειδοαναγωγής κ.λ.π. Η μέθοδος έχει γίνει μέθοδος ρουτίνας στίς ποτενσιομετρικές όγκομετρήσεις και τό ενδιαφέρον τών αναλυτικών χημικών για τά

\* I.M. Kolthoff and N.H. Furman, Potentiometric Titrations, John Wiley & Sons, New York (1947) p.p. 9-60.

\*\* G. Gran, Acta Chem. Scand. 4, 559 (1950).

T. Anfalt, D. Dyrssen and D. Jagner, Anal. Chim. Acta 43, 487 (1968).

A. Ivaska and E. Wänninen, Anal. Letters 6(11), 961 (1973).

L. Pehrsson, E. Ingman and A. Johansson, Talanta 23, 769 (1976).



διαγράμματα GRAN έχει μεγαλώσει μετά την εισαγωγή εκλεκτικών ηλεκτροδίων για την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των όγκομετρούμενων ιόντων.

Ας δούμε, πώς εξηγείται η γραμμικότητα της συνάρτησης  $\frac{\Delta V}{\Delta E} = f(V)$ . Θα πάρουμε την όγκομέτρηση διαλύματος ισχυρού όξeos όγκου  $V_0$  και συγκέντρωσης  $C_A$  με μία βάση συγκέντρωσης  $C_B$ . Σ' όποιοδήποτε σημείο της όγκομέτρησης ισχύει η σχέση

$$[H^+] = C_A \frac{V_0}{V_0 + V} - C_B \frac{V}{V_0 + V} \quad (107)$$

Τό δυναμικό, που μετρούμε σε μία τέτοια όγκομέτρηση, είναι ανάλογο με τό pH του διαλύματος και ισχύουν οι σχέσεις

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log a_{H^+} = -\log f_{H^+} \cdot [H^+] \\ &= k - \log [H^+] \end{aligned} \quad (108)$$

όπου  $f_{H^+}$  ο συντελεστής ενεργότητας του  $H^+$  και  $k = -\log f_{H^+}$ . Όπως είναι γνωστό, τό  $f_{H^+}$  είναι συνάρτηση της ιονικής ισχύος του διαλύματος. Αντικαθιστώντας την (107) στην (108) παίρνουμε

$$\text{pH} = k - \log \left( C_A \frac{V_0}{V_0 + V} - C_B \frac{V}{V_0 + V} \right) \quad (109)$$

Με διαφορίση ή εξίσωση (109) μας δίνει

$$\frac{dV}{d\text{pH}} = 2,30 \cdot \frac{V_0 + V}{V_0} \cdot \frac{C_A V_0 - C_B V}{C_A + C_B} \quad (110)$$

Αν ονομάσουμε  $V_0$  τον όγκο μέχρι τό ισοδύναμο σημείο, θα ισχύει  $C_A \cdot V_0 = C_B \cdot V_0$  και η σχέση (110) γίνεται τελικά

$$\frac{dV}{d\text{pH}} = 2,30 \frac{V_0 + V}{V_0 + V_0} (V_0 - V) \quad (111)$$

Επειδή στην περιοχή γύρω από τό ισοδύναμο σημείο ισχύει  $V \approx V_0$ , η σχέση (111) μπορεί νά γραφτεί και σαν

$$\frac{dV}{d\text{pH}} = 2,30 (V_0 - V) \quad (112)$$

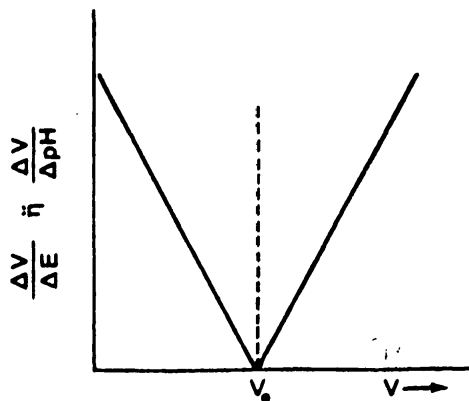


Μετά τό ισοδύναμο σημείο θά ισχύει αντίστοιχα

$$\frac{dV}{d\mu H} = 2,30 (V - V_0) \quad (113)$$

Οι γραφικές παραστάσεις τών συναρτήσεων (112) καί (113) εἶναι εὐθεῖες γραμμές, πού τέμνονται στό ισοδύναμο σημείο. Αὐτό δείχνεται στό σχῆμα 32.

Ἀνάλογες σχέσεις μποροῦν νά ἀποδειχτοῦν καί γιά ὅποια-δήποτε ποτενσιομετρική ὀγκομέτρηση. Σ' ὅλες τίς περιπτώσεις ἡ συνάρτηση  $\frac{\Delta V}{\Delta E} = f(V)$  παριστᾶ εὐθεῖα γραμμή μέ τήν προϋπόθεση, ὅτι γίνεται διόρθωση γιά τήν ἀραίωση τών διαλυμάτων, πού ὀφείλεται στήν προσθήκη τοῦ ἀντιδραστηρίου ὀγκομέτρησης. Γιά τήν περίπτωση καθίζησης πού γίνεται μέ βάση τήν στοιχειομετρική ἀντίδραση



Σχ. 32. Γραφική παράσταση τών συναρτήσεων (112) καί (113) γιά τόν προσδιορισμό τοῦ Ι.Σ. ποτενσιομετρικῆς ὀγκομέτρησης.



ἀποδεικνύεται, ὅτι ισχύουν οἱ ἐξισώσεις

$$\frac{dV}{dE} = \frac{m}{x} \cdot \frac{z_M \cdot F}{RT} \cdot \frac{V_0 + V}{V_0 + V_0} \cdot (V_0 - V) \quad (115)$$

$$\frac{dV}{dE} = \frac{z_M \cdot F}{RT} \cdot \frac{V_0 + V}{V_0 + V_0} \cdot (V - V_0) \quad (116)$$

ἀντίστοιχα πρίν καί μετά τό ισοδύναμο σημείο.

β) Κατασκευή Ἡμιλογαριθμικῶν Διαγραμμάτων καί Διαγραμμάτων GRAN.

Ἕνας τρόπος νά πετύχουμε γραμμική σχέση μεταξύ τοῦ μετρούμενου δυναμικοῦ καί τῆς συγκέντρωσης ἑνός λόντος  $[X]$  εἶναι νά κάνουμε τή γραφική παράσταση τῆς ἐξίσωσης Nernst



$$E=E_0 + \frac{2,303RT}{z \cdot F} \log [X] \quad (117)$$

σέ ημιλογαριθμικό χαρτί. Ἡ ἐξίσωση (117) μετασχηματίζεται στήν

$$E=E_0 + S \log [X], \quad (118)$$

ὅπου  $S = \frac{2,303RT}{z \cdot F}$ . Ἡ κλίση  $S$  ἔχει τιμή 56,16 mV καί 29,58 mV ἀντίστοιχα γιά μονοσθενή καί δισθενή ιόντα. Τό δυναμικό  $E_0$  ὀφείλεται σέ σταθερά δυναμικά τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου καί συνήθως ἐξαφανίζεται μέ τή σωστή ρύθμιση καί βαθμονόμηση τοῦ ὀργάνου, πού γίνεται μέ τή μέτρηση προτύπων διαλυμάτων. Ἡ σχέση (118) τελικά γίνεται

$$E = S \log [X] \quad (119)$$

Στό τέλος τοῦ βιβλίου δίνεται ὑπόδειγμα ἡμιλογαριθμικοῦ χαρτιοῦ γιά τή μετατροπή τῆς λογαριθμικῆς συνάρτησης (118) ἢ (119) σέ γραμμική. Ἡ ἐξίσωση (119) μπορεῖ νά γραφεῖ καί σάν

$$E/S = \log [X] \quad (120)$$

$$\text{ἢ} \quad \text{antillog}(E/S) = [X] \quad (121)$$

Ὅπως δείχνει ἡ ἐξίσωση (121), ἡ συγκέντρωση τοῦ ιόντος  $X$  συνδέεται γραμμικά μέ τόν ἀντιλογάριθμο τοῦ  $(E/S)$ .

Οἱ ἐξισώσεις (119) καί (121) μποροῦν νά χρησιμοποιηθοῦν γιά χάραξη καμπυλῶν ἀναφορᾶς, ὅταν θέλουμε μέ ἀπόλυτη ποτενσιομετρία νά προσδιορίσουμε τή συγκέντρωση τοῦ  $X$  σέ ἀγνώστα δείγματα. Ἡ ἐξίσωση (121) δίνει εὐθεῖα γραμμή, ὅταν παρασταθεῖ γραφικά σέ ἀντιλογαριθμικό χάρτι. Οἱ δύο τρόποι τῆς γραφικῆς παράστασης τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς ποτενσιομετρικῶν μετρήσεων παρουσιάζουν μιά σειρά ἀπό πλεονεκτήματα καί μειονεκτήματα: Τό ἡμιαντιλογαριθμικό διάγραμμα μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ μόνο γιά μικρή περιοχὴ συγκεντρώσεων τοῦ  $X$  (μιά δεκάδα), ἐνῶ τό ἡμιλογαριθμικό διάγραμμα μπορεῖ νά καλύψει πολλές δεκάδες συγκέντρωσης μέ τήν προϋπόθεση, ὅτι διαθέτει

κάνει ημιλογαριθμικό χαρτί πολλών κύκλων. Ένα από τα πλεονεκτήματα του ημιαντιλογαριθμικού διαγράμματος είναι, ότι μπορεί να μας δώσει το σημείο συγκέντρωσης  $[X]=0$  εάν τομή της εύθείας γραμμής με τον οριζόντιο άξονα. Η ιδιότητα αυτή του αντιλογαριθμικού διαγράμματος είναι πάρα πολύ χρήσιμη, γιατί μας επιτρέπει να μετατρέψουμε καμπύλες όγκομέτρησης σε εϋθύγραμμες παραστάσεις και να προσδιορίσουμε το ισοδύναμο σημείο, πού δεν είναι άλλο από το σημείο  $[X]=0$ . Το σημείο αυτό μπορεί να προσδιοριστεί με προεκβολή του εϋθύγραμμου τμήματος του αντιστοίχου ημιαντιλογαριθμικού διαγράμματος.

Όταν η συγκέντρωση  $[X]$  στην εξίσωση (121) δοθεί εάν συνάρτηση του αρχικού όγκου  $V_0$ , του προστιθέμενου όγκου  $V$  κ.λ.π. η σχέση αυτή παίρνει για όγκομέτρηση ενός διαλύματος ισχυρού και ενός διαλύματος ασθενούς οξέος αντίστοιχα τη μορφή των εξισώσεων (122) και (123)\*

$$\left. \begin{array}{l} \text{πρίν από τό Ι.Σ.} \quad (V_0+V) 10^{(k-pH)} = f(V) \\ \text{μετά τό Ι.Σ.} \quad (V_0+V) 10^{(pH-k')} = f(V) \end{array} \right\} \quad (122)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{πρίν από τό Ι.Σ.} \quad V \cdot 10^{(k-pH)} = f(V) \\ \text{μετά τό Ι.Σ.} \quad (V_0+V) \cdot 10^{(pH-k')} = f(V) \end{array} \right\} \quad (123)$$

\*Ανάλογες σχέσεις δίνονται και για άλλους τύπους όγκομετρήσεων\*\*.

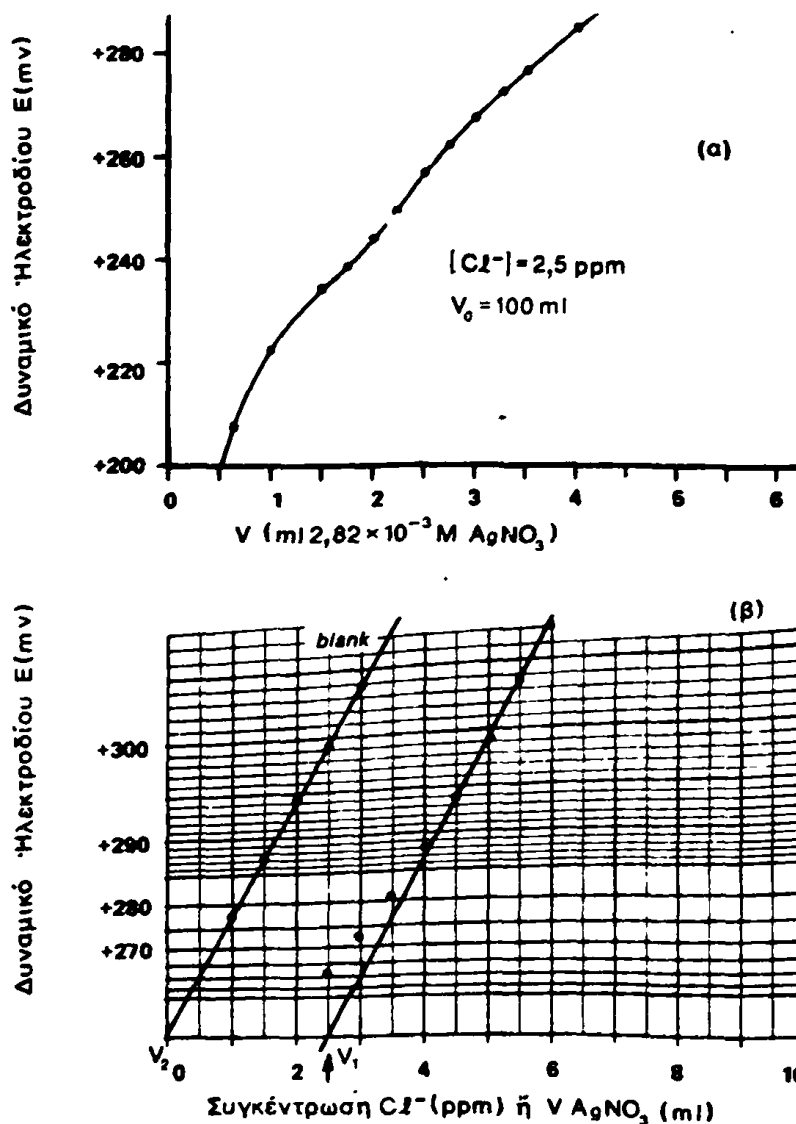
Επειδή η χάραξη ενός διαγράμματος GRAN προϋποθέτει προηγούμενο υπολογισμό διαφόρων παραστάσεων και γενικά πολύπλοκους υπολογισμούς, έχουν τυπωθεί ειδικά χαρτιά χαραγμένα κατάλληλα, ώστε να μπορούν να παρασταθούν κατ'εύθειαν τα πειραματικά σημεία. Τα χαρτιά αυτά με ειδική χάραξη της συνάρτησης GRAN προβλέπουν και διόρθωση για την αραίωση των διαλυμάτων λόγω του προστιθέμενου όγκου. Αυτό γίνεται με τη

\* L. Pehrson, F. Ingman and A. Johansson, Talanta, 23, 769 (1976).

\*\* D. Jagner and V. Pavlova, Anal. Chim. Acta, 60, 153, (1972).



λοξή χάραξη τών οριζόντιών γραμμών. Για τή σωστή αξιολόγηση τών διαγραμμάτων GRAN πρέπει νά γίνεται καί μιά όγκομέτρηση μέ τυφλό διάλυμα (Blank). Τό σχήμα 33 δείχνει ένα παράδειγμα χρησιμοποίησης τής τεχνικής τών διαγραμμάτων GRAN για τόν προσδιορισμό  $\text{Cl}^-$  σέ δείγματα πολύ χαμηλής συγκέντρωσης. Όπως φαίνεται στό σχ. 33 (α), είναι πάρα πολύ δύσκολο νά προσδιορίσουμε τό Ι.Σ. στήν καμπύλη όγκομέτρησης, ενώ αυτό βρίσκεται εύκολα μέ διάγραμμα GRAN.



Σχ. 33. (α) Καμπύλη όγκομέτρησης διαλύματος  $\text{Cl}^-$  2,5 ppm μέ διάλυμα  $\text{AgNO}_3$   $2,82 \times 10^{-3}$  M. (β) Διάγραμμα GRAN για τό τυφλό (Blank) καί τό δείγμα. Η συγκέντρωση χλωρίου ύπολογίζεται από τή σχέση  $[\text{Cl}^-] = 2,82(V_2 - V_1) \cdot 35,5 \cdot 10^{-2}$  ppm. (Τεχνικό φυλλάδιο ORION - Analytical methods guide, May 1977).

### 3. Ανάλυση Συμμεταβολής (Regression Analysis)

Ένα συνηθισμένο πρόβλημα κατά την επεξεργασία πειραματικών δεδομένων είναι η εύρεση μιᾶς μαθηματικής εξίσωσης, η οποία νά περιγράφει τὰ πειραματικά μας αποτελέσματα καί γενικώτερα τό φαινόμενο πού μελετοῦμε. Ἡ εύρεση τῆς εξίσωσης ἐκτός ἀπό τή θεωρητική της σημασία ἔχει καί πρακτική εἰδικώτερα, ὅταν πρόκειται μέ βάση τὰ πειραματικά δεδομένα νά ὑπολογίσουμε ἐνδιάμεσες τιμές τῆς συνάρτησης μέ παρεμβολή (Interpolation). Ἐπίσης τιμές τῆς συνάρτησης, πού βρίσκονται ἔξω ἀπό τήν περιοχή τῶν πειραματικῶν δεδομένων, μποροῦν νά ὑπολογιστοῦν σωστά μέ προεκβολή (extrapolation) μόνο, ὅταν εἶναι σωστά χαραγμένη ἡ γραμμή ἢ εἶναι γνωστή μέ ἀκρίβεια ἡ εξίσωση, πού περιγράφει τό φαινόμενο. Ἡ γραφική ἀντιμετώπιση τῶν παραπάνω προβλημάτων σέ συνδιασμό μέ τὰ σφάλματα στή λήψη τῶν πειραματικῶν τιμῶν, μπορεῖ νά μειώσει πολύ τήν ἀκρίβεια τοῦ τελικοῦ αποτελέσματος.

Ἡ εξίσωση, πού ζητοῦμε νά βροῦμε, εἶναι αὐτή πού ὑπολογίζεται εἴτε μέ βάση τὰ πειραματικά δεδομένα εἴτε μέ βάση μιᾶ ἐξομαλυμένη γραμμή, πάνω στήν ὁποία ταιριάζουν τὰ πειραματικά δεδομένα. Ἡ πρώτη τεχνική εἶναι καλύτερη, ἐνῶ ἡ δεύτερη ἐφαρμόζεται μόνο σέ περιπτώσεις, πού τὰ πειραματικά δεδομένα εἶναι ἀνακριβῆ. Σέ κάθε περίπτωση ἡ γραφική παράσταση εἶναι χρήσιμη γιά νά ἀποφασίσουμε γιά τόν πιθανό τύπο τῆς εξίσωσης, πού ταιριάζει στά πειραματικά δεδομένα.

Σέ ὠρισμένες περιπτώσεις ὁ νόμος, πού περιγράφει τό φαινόμενο, εἶναι γνωστός καί ἡ θεωρητική εξίσωση ἐφαρμόζεται ἀμέσως. Ὄταν ὁ νόμος εἶναι ἀγνωστός, ἀρχίζουμε νά δοκιμάζουμε μέ τήν εξίσωση τῆς εὐθείας γραμμῆς, ἐπειδή αὐτή εἶναι εὐκολώτερο νά ὑπολογιστεῖ. Ἄν ἀποδειχτεῖ, ὅτι ἡ γραμμή δέν εἶναι εὐθεῖα, ἀλλά περίπου εὐθεῖα, τότε δοκιμάζουμε σάν δεύτερη τήν παραβολική συνάρτηση  $y=a+b \cdot x+c \cdot x^2$ . Μετά δοκιμάζονται οἱ περιπτώσεις ἐκθετικής ( $y=a \cdot b^x$ ), γεωμετρικῆς ( $y=a \cdot x^b$ ), ὑπερβολικῆς ( $y=1/(a+bx)$ ), λογιστικῆς ( $y=1/(a \cdot b^x+c)$ ) καί ἄλλων συναρτήσεων.



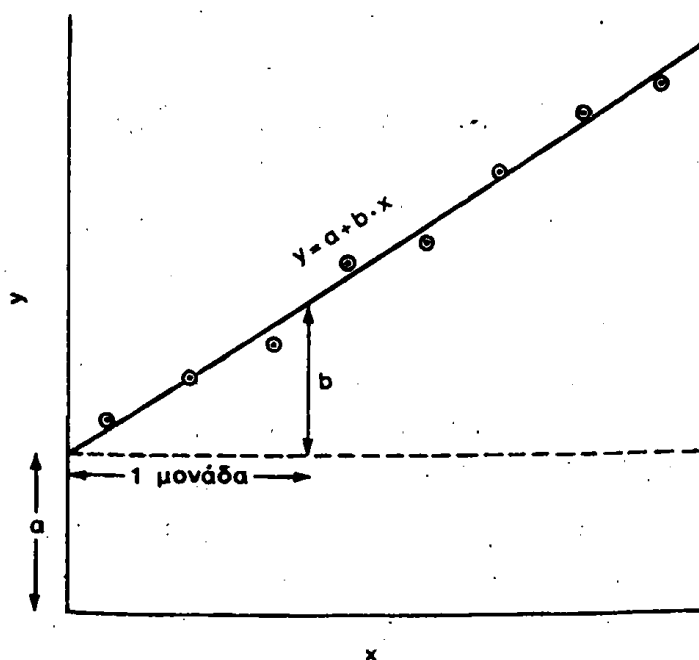
### A) Γραμμική συµµεταβολή (Linear regression).

Ας θεωρήσουμε σάν πρώτη προσέγγιση στο πρόβλημά μας τή γραμμική σχέση μεταξύ τής συνάρτησης  $y$  καί τής ανεξάρτητης μεταβλητής  $x$ . Υπάρχουν δυό τύποι γραμμικῶν σχέσεων, πού δίνονται από τίς ἐξισώσεις (124) καί (125).

$$Y = b \cdot x \quad (124)$$

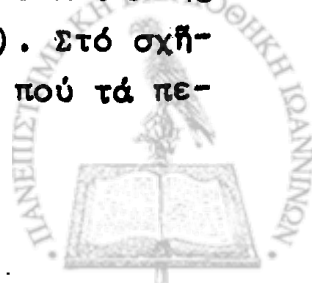
$$Y = a + b \cdot x \quad (125)$$

Στή συζήτηση πού ἀκολουθεῖ θά συµβολίζουμε μέ  $y$  τίς πειραµατικές τιμές καί μέ  $Y$  τίς θεωρητικές τιμές τής συνάρτησης, πού ὑπολογίζονται μέ βάση τίς ἐξισώσεις (124) καί (125) πού ζητοῦμε νά βροῦμε. Οἱ συντελεστές  $a$  καί  $b$  εἶναι ἡ τεταγ-



Σχ. 34. Πειραµατικά δεδοµένα καί ἡ θεωρητική καµπύλη, πού τά περιγράφει

μένη καί ἡ κλίση τής διαγραµµατικῆς παράστασης  $Y=f(x)$  καί λέγονται ἀντίστοιχα μετατόπιση τής εὐθείας (shift of the regression line) καί συντελεστής συµµεταβολῆς (regression coefficient). Στό σχῆµα 34 δίνονται τά πειραµατικά δεδοµένα, ἡ εὐθεῖα πού τά πε-



ριγράφει και οι συντελεστές  $a$  και  $b$  για τη γενική περίπτωση  $Y=a+b \cdot x$ .

Για την εύρεση της θεωρητικής καμπύλης  $Y=b \cdot x$  ή  $Y=a+b \cdot x$  εφαρμόζονται οι έξης τεχνικές.

α) Μέθοδος των μέσων όρων

Η αρχή πάνω στην οποία βασίζεται η μέθοδος των μέσων όρων είναι η έξης: Η καλ ύ τ ε ρ η ε ύ θ ε ῖ α γραμμή π ο ύ ζ η τ ο ὕ μ ε ε ἵ ν α ι α ὕ τ ή, π ο ύ κ ά ν ε ι τ ό ά θ ρ ο ι σ μ á ὅ λ ω ν τ ῶ ν θ ε - τ ι κ ῶ ν κ α ί ά ρ ν η τ ι κ ῶ ν ά π ο κ λ ί σ ε ω ν ἴ σ ο μ έ τ ό μ η ὀ έ ν. Για πολλές περιπτώσεις η μέθοδος αυτή είναι αρκετά ακριβής, αν και παρουσιάζει το μειονέκτημα, ότι θεωρεῖ κάθε πειραματικό σημείο με τό ἴδιο στατιστικό βάρος.

Όταν η έξίσωση είναι της μορφής  $Y=b \cdot x$  και εφαρμόσουμε την αρχή, πού αναφέραμε πιο πάνω, θά ἰσχύουν οι σχέσεις

$$\Sigma(y-Y) = \Sigma(y-b \cdot x) = 0 \quad (126)$$

$$\eta \quad \Sigma y - b \Sigma x = 0$$

$$b = \frac{\Sigma y}{\Sigma x} \quad (127)$$

Η σχέση (127) χρησιμοποιεῖται για τόν ὑπολογισμό της τιμής τοῦ  $b$ , πού είναι ὁ λόγος τοῦ ἀθροίσματος ὅλων τῶν πειραματικῶν τιμῶν τοῦ  $y$  καί τοῦ ἀθροίσματος ὅλων τῶν τιμῶν τοῦ  $x$ . Όταν η έξίσωση είναι της μορφής  $Y=a+b \cdot x$ , για τόν ὑπολογισμό τῶν  $a$  καί  $b$  μέ τή μέθοδο τῶν μέσων ὀρων χωρίζουμε τά πειραματικά δεδομένα σέ δύο ομάδες. Ὑπολογίζουμε τά ἀθροίσματα  $\Sigma' y$ ,  $\Sigma' x$  καί  $\Sigma'' y$ ,  $\Sigma'' x$  τῶν δύο ομάδων. Καταστρώνουμε τό σύστημα τῶν έξισώσεων (128), (129) τοῦ ὁποῦ οῦ η λύση μᾶς δίνει τά  $a$  καί  $b$

$$\Sigma' y = \Sigma' a + b \Sigma' x \quad (128)$$

$$\Sigma'' y = \Sigma'' a + b \Sigma'' x \quad (129)$$



“Αν οἱ δύο ομάδες περιέχουν  $n'$  καὶ  $n''$  ζεύγη πειραματικῶν τιμῶν, τότε τὰ ἀθροίσματα  $\Sigma'a$  καὶ  $\Sigma''a$  θὰ εἶναι ἀντίστοιχα ἴσα μὲ  $n'a$  καὶ  $n''a$ .

β) Μέθοδος τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων

Ἡ μέθοδος τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων γιὰ τὸν ὑπολογισμό τῶν συντελεστῶν  $a$  καὶ  $b$  στηρίζεται στὴν ἀκόλουθη ἀρχή: Ἡ καλύτερη γραμμὴ ποὺ ζητοῦμε εἶναι αὕτη, ποὺ κἀνει τὸ ἀθροίσμα τῶν τετραγώνων τῶν ἀποκλίσεων  $(y-y)$  ἐλάχιστο. Τὸ θεώρημα αὐτὸ ἀποδίδεται μαθηματικὰ σὰν

$$Q = \Sigma (y - Y)^2 \equiv \text{Ἐλάχιστο} \quad (130)$$

Ὅταν ἡ ζητούμενη ἐξίσωση εἶναι τῆς μορφῆς  $Y = b \cdot x$ , ἡ τιμὴ τῆς συνάρτησης  $Q$  ἐξαρτᾶται μόνο ἀπὸ τὴν τιμὴ τῆς  $b$ . Ἀντίθετα στὴν περίπτωση ποὺ ἡ ἐξίσωση εἶναι τῆς μορφῆς  $Y = a + b \cdot x$ , ἡ τιμὴ τῆς συνάρτησης  $Q$  ἐξαρτᾶται ἀπὸ τρεῖς τιμές καὶ τῶν δύο συντελεστῶν  $a$  καὶ  $b$ . Γιὰ νὰ γίνῃ ἐλάχιστη ἡ συνάρτηση  $Q$  πρέπει ἡ παράγωγος τῆς  $Q$  πρὸς  $b$  ἢ οἱ μερικές παράγωγοί τῆς πρὸς  $a$  καὶ  $b$  νὰ γίνουν μηδέν. Θὰ πρέπει λοιπὸν νὰ ἰσχύει:

$$\text{Γιὰ } Y = b \cdot x \quad \frac{dQ}{db} = \frac{d\Sigma (y - b \cdot x)^2}{db} = 0 \quad (131)$$

$$\begin{aligned} \eta \quad & 2\Sigma (-x)(y - b \cdot x) = 0 \\ & 2\Sigma (-xy) + 2\Sigma (b \cdot x^2) = 0 \end{aligned}$$

καὶ τελικὰ

$$b = \frac{\Sigma (xy)}{\Sigma x^2} \quad (132)$$

Γιὰ  $Y = a + b \cdot x$  πρέπει νὰ ἰσχύουν συγχρόνως

$$\frac{\partial Q}{\partial a} = \frac{\Sigma (y - a - b \cdot x)^2}{\partial a} = 0 \quad (133)$$

$$\text{καὶ} \quad \frac{\partial Q}{\partial b} = \frac{\Sigma (y - a - b \cdot x)^2}{\partial b} = 0 \quad (134)$$



Ἡ εὕρεση τῶν παραγῶγων στὶς σχέσεις (133) καὶ (134) μᾶς ὁδηγεῖ τελικὰ στὸ σύστημα

$$\Sigma(y - a - b \cdot x) = 0 \quad (135)$$

$$\Sigma x(y - a - b \cdot x) = 0 \quad (136)$$

ἢ στὸ ἀντίστοιχο

$$n \cdot a + b \Sigma x = \Sigma y \quad (137)$$

$$a \Sigma x + b \Sigma x^2 = \Sigma (x \cdot y), \quad (138)$$

ὅπου  $n$  = ἀριθμὸς πειραματικῶν ζευγῶν τιμῶν  $y$  καὶ  $x$ .

Ἡ λύση τοῦ συστήματος τῶν ἐξισώσεων (137) καὶ (138) μπορεῖ νὰ γίνῃ μετὰ τὴ μέθοδο τῶν ὀριζουσῶν καὶ βρίσκουμε γιὰ τὰ  $a$  καὶ  $b$  τίς σχέσεις

$$b = \frac{\Sigma(xy) - n \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\Sigma x^2 - n \cdot (\bar{x})^2} \quad (139)$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (140)$$

Ἡ τιμὴ τῶν  $b$  μπορεῖ νὰ ὑπολογιστεῖ καὶ ἀπὸ τίς ἐξισώσεις (141) καὶ (142), πού εἶναι ἰσοδύναμες μετὰ τὴν (139), ἀλλὰ διευκολύνουν τοὺς ὑπολογισμοὺς, ὅταν χρησιμοποιοῦμε ὑπολογιστικὴ μηχανή.

$$b = \frac{\Sigma(x \cdot y) - \frac{\Sigma x \cdot \Sigma y}{n}}{\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}} \quad (141)$$

$$b = \frac{\Sigma[(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y})]}{\Sigma(x - \bar{x})^2} \quad (142)$$

Γιὰ τὸν ὑπολογισμό τῶν  $a$  καὶ  $b$  μετὰ τὴ βοήθεια τῶν ἐξισώσεων (139) καὶ (140) πρέπει νὰ χρησιμοποιήσουμε τίς  $x$  καὶ  $y$ , πρὶν γίνῃ ὁποιαδήποτε προσπάθεια γιὰ στρογγύλεμα τῶν τιμῶν τους. Αὐτὸ φαίνεται ἀναγκαῖο, ἀν προσέξουμε τὴν ἐξίσωση (139), ὅπου καὶ στὸν ἀριθμητὴ καὶ στὸν παρονομαστὴ τοῦ κλάσματος οἱ δύο ὅροι εἶναι σχεδὸν ἴσοι καὶ θὰ πρέπει τὰ  $x$  καὶ



γ νά μπούν μέ όσο τό δυνατό περισσότερα δεκαδικά ψηφία γιά νά μπορούν νά υπολογιστούν οί διαφορές πού σχεδόν πλησιάζουν τό μηδέν. Συγχρόνως όμως πρέπει νά είμαστε προσεκτικοί στόν άριθμό τών σημαντικών ψηφίων, μέ τά όποία θά δώσουμε τίς τιμές τών α καί b. Γιά τήν αντικειμενική αντιμετώπιση αύτών τών προβλημάτων μπορούμε νά υπολογίσουμε τυπικές αποκλίσεις, πού αναφέρονται στίς τιμές τών μεγεθών α καί b. Οί έξιώσεις, πού δίνουν αυτές τίς τυπικές αποκλίσεις, είναι

$$s_b = \frac{s_0}{\sqrt{\sum x^2 - n \cdot \bar{x}^2}} \quad \text{καί} \quad s_a = s_b \cdot \sqrt{\frac{\sum x^2}{n}} \quad (143)$$

Τό μέγεθος  $s_0$  είναι ένα μέτρο τής διασποράς τών τιμών γύρω από τή θεωρητική καμπύλη δηλ. ή τυπική απόκλιση μεταξύ τών μετρούμενων  $y_i$  καί τών υπολογιζόμενων τιμών  $y_i$  καί δίνεται από τή σχέση

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-2}} \quad (144)$$

Οί βαθμοί έλευθερίας στήν περίπτωση αύτή είναι  $n-2$ , γιατί γιά τόν προσδιορισμό τής εύθείας χρειάζονται τουλάχιστον 2 σημεία ή χρειάζεται νά υπολογιστούν δύο μεγέθη, τά α καί b. Πρέπει νά τονιστεῖ, ότι τό μέγεθος  $s_0$  δέν είναι ταυτόσημο μέ τήν έπαναληπτικότητα τής μεθόδου, πού έκφράζει τό τυχαῖο σφάλμα στή λήψη μεμονομένων μετρήσεων.

Εἰδική περίπτωση εφαρμογῆς τής μεθόδου τών ελάχιστων τετραγώνων είναι ό υπολογισμός τοῦ μέσου όρου μιᾶς σειράς τιμών  $x_1, x_2, x_3, \dots$  στό ίδιο δείγμα. Στήν περίπτωση αύτή ή γενική έξίσωση τής εύθείας  $Y=a+b \cdot x$  γίνεται  $Y=a$ , γιατί ή άληθής τιμή τοῦ πληθυσμοῦ πρέπει νά είναι ανεξάρτητη από τό δείγμα ( $b=0$ ). Ἡ εφαρμογή τής αρχῆς τών ελάχιστων τετραγώνων γίνεται ὡς έξής:

$$\sum (a_i - Y)^2 \equiv \text{Ἐλάχιστο} \quad (145)$$

Ἡ σχέση (145) σημαίνει, ότι ό αριθμητικός μέσος όρος είναι αυτός, πού κάνει τό άθροισμα τών τετραγώνων τών αποκλί-



σεων τῶν μεμονομένων μετρήσεων ἀπ' αὐτόν ἐλάχιστο. Ἄν παρα-  
γώγισουμε τὴ σχέση (145) πρὸς  $\bar{Y}$  καὶ ἐξισώσουμε μὲ τὸ μηδέν,  
παίρνουμε

$$\frac{d\sum (a_i - \bar{Y})^2}{d\bar{Y}} = 0 \quad \text{ἢ} \quad 2\sum (a_i - \bar{Y}) = 0 \quad (146)$$

καὶ 
$$\bar{Y} = \frac{\sum a_i}{n}$$

Β) Ἀκρίβεια προσδιορισμοῦ μὲ χρήση καμπύλης ἀναφορᾶς - Τὸ  
ὄριο ἀνιχνευσιμότητας.

Ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς (Calibration Curve ἢ Working Curve),  
πού χρησιμοποιοῦμε συχνά στὴν ἀνάλυση, ὅταν κάνουμε χρῆση ὀ-  
χι ἀπολύτων ἀλλὰ σχετικῶν μεθόδων (Φασματοφωτομετρία Ἀπορ-  
ρόφησης, Φλογοφωτομετρία, Φασματοφωτομετρία Ἀτομικῆς Ἀπορ-  
ρόφησης, Ἀπόλυτη Ποτενσιομετρία, Κινητικὲς Μέθοδοι Ἀνάλυ-  
σης κ.λ.π.), ἔχει ἀπὸ ἀποψη ἀκρίβειας περιορισμένες δυνα-  
τότητες, οἱ ὁποῖες ἐξαρτῶνται ἀπὸ διάφορους παράγοντες. Σὲ  
κάθε προσδιορισμὸ ἀγνώστου δείγματος, πού γίνεται μὲ βάση  
τὴν καμπύλη ἀναφορᾶς, μπορεῖ νὰ δοθοῦν ὄρια ἐμπιστοσύνης. Ἐ-  
πίσης ὄρια ἐμπιστοσύνης μποροῦν νὰ δοθοῦν καὶ στὴν ἴδια τὴν  
καμπύλη ἀναφορᾶς καὶ γιὰ ὁλόκληρη τὴν περιοχὴ τῆς. Ἀπὸ μιὰ  
καμπύλη ἀναφορᾶς μποροῦμε ἐπίσης νὰ ὑπολογίσουμε μιὰ ἐκτίμη-  
ση γιὰ τὸ ὄριο ἀνιχνευσιμότητας, δηλ. τὸ κατώτερο ὄριο συγ-  
κέντρωσης πού μποροῦμε νὰ προσδιορίσουμε μὲ βάση τὴν ἐφαρ-  
μοζόμενη μέθοδο καὶ τὴν καμπύλη ἀναφορᾶς.

Ἄς ὑποθέσουμε, ὅτι μετρήσαμε ἀπὸ μιὰ φορὰ  $n$  πρότυπα  
δείγματα καὶ βρήκαμε μὲ τὴ μέθοδο τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων  
τὴν ἐξίσωση τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς

$$Y = a + b \cdot x \quad (147)$$

Ἀντικατάσταση τοῦ  $a$  μὲ τὸ ἴσο τοῦ  $a = \bar{Y} - b\bar{x}$  (ἐξίσωση 140)  
μᾶς ἐπιτρέπει νὰ γράψουμε τὴν τελικὴ ἐξίσωση, μὲ τὴν ὁποία  
ἀπὸ τὴν τιμὴ  $y_i$  μιᾶς ἰδιότητας τοῦ ἀγνώστου δείγματος ὑπο-  
λογίζουμε τὴν ἀγνωστὴ συγκέντρωση  $x_i$ .

$$x_i = \frac{y_i - \bar{Y}}{b} + \bar{x} \quad (148)$$



Τό τυχαίο σφάλμα στην τιμή του  $x_i$  θά εξαρτάται από το σφάλμα στο  $(y_i - \bar{y})$  και από τό σφάλμα του  $b$ . Τό σφάλμα στο  $\bar{x}$  υποτίθεται ότι είναι μηδέν, αφού ή καμπύλη αναφοράς έγινε με πρότυπα δείγματα. 'Αν μέ βάση τή σχέση (148) υπολογίσουμε τήν παραλλακτικότητα  $s_{x_i}^2$  εφαρμόζοντας τόν νόμο τής μετάδοσης τών σφαλμάτων (βλέπε σελ. 143 και πίνακα ΧΧ), βρίσκουμε

$$s_{x_i}^2 = \frac{s_{(y_i - \bar{y})}^2}{b^2} + \frac{(y_i - \bar{y})^2}{b^4} \cdot s_b^2, \quad (149)$$

όπου 
$$s_{(y_i - \bar{y})}^2 = \left(1 + \frac{1}{n}\right) s_0^2, \quad s_b^2 = \frac{s_0^2}{\sum x^2 - n\bar{x}^2} \quad (150)$$

Η τιμή του  $s_0^2$  υπολογίζεται από τή σχέση (144). Πρέπει νά προσθέσουμε, ότι για τήν πιο πάνω συζήτηση τά πρότυπα και τό άγνωστο δείγμα αναλύονται μέ τόν ίδιο αριθμό παραλλήλων προσδιορισμών. 'Αντικατάσταση τών σχέσεων (150) στην (149) μάς δίνει σάν τελική έξίσωση για τό σφάλμα στο  $x$

$$s_{x_i} = \frac{s_0}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_i - \bar{y})^2}{b^2 (\sum x^2 - n\bar{x}^2)}} \quad (151)$$

Η ποσότητα  $s_{x_i}$  τής έξίσωσης (151) μπορεί νά χρησιμοποιηθεί για τόν καθορισμό τών ορίων έμπιστοσύνης τής τιμής  $x_i$  του άγνώστου δείγματος, δηλ. όρια έμπιστοσύνης

$$x_i \pm t_{(p,v)} \cdot s_{x_i} \quad (152)$$

όπου  $t_{(p,v)}$  είναι ή τιμή του  $t$  για επίπεδο αξιοπιστίας  $p$  και βαθμούς έλευθερίας  $v=n-2$ .

'Αν ή ανάλυση τών προτύπων γίνει μιά φορά για τό καθένα, αλλά ή ανάλυση του άγνώστου γίνει  $m$  φορές, τό 1 στην υπό-οριζο ποσότητα τής σχέσης (151) γίνεται  $\frac{1}{m}$ .

Όπως φαίνεται από τή σχέση (151), τό σφάλμα στον προσδιορισμό του  $x_i$  εξαρτάται: 1) 'Από τήν κλίση  $b$  τής καμπύλης αναφοράς. 'Εμμεσα ή εξάρτηση αυτή ανάγεται στην εύαισθησία τής αναλυτικής μεθόδου. 2) 'Από τή διασπορά  $s_0$  τών σημείων σε σχέση μέ τήν θεωρητική γραμμή συμμετάβολης. 3) 'Από τόν αριθμό τών προτύπων δειγμάτων, πού χρησιμοποιήθηκαν για τήν

κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. 4) Από την κατανομή των τιμών των προτύπων δειγμάτων σε σχέση με το  $\bar{x}$ . 5) Από τη θέση της τιμής  $y_i$  σε σχέση με την  $\bar{y}$  και 6) Από τον αριθμό των παραλλήλων προσδιορισμών, που γίνονται στο άγνωστο δείγμα.

Τό συμπέρασμα λοιπόν είναι, ότι το  $s_{x_i}$  δεν είναι σταθερό, αλλά εξαρτάται από την τιμή του  $x_i$  και παίρνει την ελάχιστη τιμή, όταν  $y_i = \bar{y}$ , που είναι

$$s_{x_{i(\min)}} = \sqrt{\frac{n+m}{n \cdot m}} \cdot \frac{s_0}{b} \quad (152)$$

Στήν τελευταία περίπτωση τα όρια έμπιστοσύνης του  $x_i$  είναι

$$x_i \pm \frac{t_{(p,v)} s_0}{b} \sqrt{\frac{n+m}{n \cdot m}} \quad (153)$$

Τό σχήμα 34 δίνει μια εικόνα της μεταβολής των ορίων έμπιστοσύνης για ολόκληρη την περιοχή μιᾶς καμπύλης αναφοράς. Τά όρια αυτά υπολογίζονται από την εξίσωση

$$y_i = a + b \left[ x_i \pm \frac{t_{(p,v)} \cdot s_0}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_i - \bar{y})^2}{b^2 (\sum x^2 - n \bar{x}^2)}} \right] \quad (154)$$

πού είναι εξίσωση υπερβολής.

Η γραφική παράσταση του σχήματος 35 με τά όρια έμπιστοσύνης για την εύθεϊα συµμεταβολής είναι μεγάλης σημασίας για τόν αναλυτικό χημικό. Τά όρια έμπιστοσύνης στίς δύο πλευρές της εύθεϊας συµμεταβολής μπορούν νά χαραχτούν για διάφορα επίπεδα αξιοπιστίας, πού καθορίζονται από την τιμή του  $\alpha$  και του  $\beta$ . Τό επίπεδο αξιοπιστίας δίνεται στήν περίπτωση αυτή από τη σχέση  $1 - \alpha - \beta^*$ . Στο σχήμα 35 αυτό μεταφράζεται ως εξής: 100α% των αποτελεσμάτων θά βρίσκονται έξω από την περιοχή, πού καθορίζεται από τό κατώτερο όριο έμπιστοσύνης και την καμπύλη αναφοράς.

\* A. Hubaux and G. Vos, Decision and Detection Limits for Linear Calibration Curves, Anal. Chem., 42, 849-855 (1970).





κεκριμένη μέθοδο και ένα ώρισμένο αριθμό προτύπων δειγμάτων θα μεταβάλλονται τα  $y_{\text{κρίο.}}$  και  $x_0$  με την έκλογή των  $\alpha$  και  $\beta$ . Σε ένα άλλο πείραμα κατασκευής της καμπύλης αναφοράς είναι πιθανό παρά τη χρησιμοποίηση των ίδιων προτύπων δειγμάτων να πάρουμε τιμές σημάτων του  $y$ , που διαφέρουν από τα προηγούμενα, έπειδή υπάρχουν τα τυχαία σφάλματα. Έτσι η γραμμή συµμεταβολής και τα όρια έµπιστοσύνης δέν θα συµπέσουν στα δύο πειράματα και οι τιμές  $y_{\text{κρίο.}}$  και  $x_0$  θα βρεθούν διαφορετικές. Το  $x_0$  λοιπόν αποτελεί έκτίµηση µόνον του όριου ανιχνευσιµότητας.

Τά παρακάτω παραδείγµατα έξηγούν τόν τρόπο έφαρµογής των τεχνικών, που περιγράφηκαν μέχρι τώρα για την εϋρεση της κατάλληλης εϋθείας συµμεταβολής πειραµατικών δεδοµένων.

**Παράδειγµα 1:** Κατά τη διάρκεια πειράµατος για τόν προσδιορισµό του συντελεστή µοριακής απορρόφησης µιάς ουσίας σέ διάλυµα µετρήθηκαν 4 διαλύµατα διαφόρων συγκεντρώσεων και ο διαλύτης και βρέθηκαν τιμές απορρόφησης, που δίνονται στή δεύτερη στήλη του πιο κάτω πίνακα. Η όπτική διαδροµή στήν κυψελίδα είναι 1 cm. Νά βρεθεϊ η τιμή του συντελεστή µοριακής απορρόφησης  $\epsilon$ .

Πίνακας πειραµατικών τιµών

| Συγκέντρωση<br>$x (M \times 10^{-4})$ | Απορρόφηση<br>$y (A)$                | $y = b \cdot x$ | $(y - Y)$<br>$10^3$ |
|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|---------------------|
| 0,0                                   | 0,000                                | 0,000           | 0                   |
| 1,0                                   | 0,210                                | 0,201           | +9                  |
| 2,5                                   | 0,530                                | 0,502           | +28                 |
| 3,0                                   | 0,580                                | 0,603           | -23                 |
| 5,0                                   | 0,990                                | 1,005           | -15                 |
| <u><math>\Sigma x = 11,5</math></u>   | <u><math>\Sigma y = 2,310</math></u> | <u></u>         | <u>1</u>            |

**Λύση:** (Μέθοδος μέσων όρων)

$$\epsilon = - \frac{\Sigma y}{\Sigma x} = \frac{2,310}{11,5 \times 10^{-4}} = 2,01 \cdot 10^3 \text{ lit} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$



Ἡ ἐξίσωση πού δίνει τήν ἀπορρόφηση τῶν διαλυμάτων σέ συνάρτηση μέ τή συγκέντρωση θά εἶναι

$$Y=2,01 \cdot 10^3 \cdot x \quad (155)$$

Μέ τήν ἐξίσωση αὐτή ὑπολογίζονται οἱ θεωρητικές τιμές τῆς τρίτης στήλης τοῦ πίνακα καί μετά οἱ ἀποκλίσεις τῶν πειραματικῶν καί τῶν θεωρητικῶν τιμῶν τῆς τελευταίας στήλης. Ὅπως δείχνει ἡ τελευταία στήλη τοῦ πίνακα, τό ἀθροισμα τῶν ἀποκλίσεων εἶναι σχεδόν μηδέν (ἡ τιμή 1 ὀφείλεται σέ στρογγύλεμα τῶν ἀριθμῶν).

**Παράδειγμα 2:** Γιά τήν ἀνάπτυξη ἀναλυτικῆς μεθόδου φθορισμομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀνθρακενίου σ' ἓνα νέο διαλύτη μετρήθηκαν 6 δείγματα συγκεντρώσεων ἀπό 1 ppm μέχρι 6 ppm. Τά πειραματικά δεδομένα δίνει ὁ πῖό κάτω πίνακας. Νά βρεθεῖ ἡ ἐξίσωση, πού περιγράφει τά πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας

| Συγκέντρωση<br>ἀνθρακενίου<br>$x$ (ppm) | Ἑνδειξη<br>ὀργάνου<br>$y$ | $Y=a+b \cdot x$ | $(y-Y)$              |
|-----------------------------------------|---------------------------|-----------------|----------------------|
| 1                                       | 14,0                      | 15,44           | -1,44                |
| 2                                       | 21,0                      | 20,33           | +0,67                |
| 3                                       | 26,0                      | 25,22           | +0,78                |
| $\Sigma' x = 6$                         | $\Sigma' y = 61,0$        |                 |                      |
| 4                                       | 32,0                      | 30,11           | +1,89                |
| 5                                       | 34,0                      | 35,00           | -1,00                |
| 6                                       | 39,0                      | 39,89           | -0,89                |
| $\Sigma'' x = 15$                       | $\Sigma'' y = 105,0$      |                 | $\Sigma (y-Y) = 0,1$ |

Μέ βάση τίς τιμές τοῦ πῖό πάνω πίνακα καί τίς ἐξισώσεις (128) καί (129) καταστρώνουμε τό σύστημα

$$61,0=3 \cdot a+6 \cdot b$$

$$105,0=3 \cdot a+15 \cdot b$$

(156)

(157)



καί βρίσκουμε τίς τιμές  $a=10,55$ ,  $b=4,89$ . Ἡ ἐξίσωση, πού δίνει τό φθορισμό τῶν διαλυμάτων σέ συνάρτηση μέ τή συγκέντρωση, θά εἶναι

$$Y=10,55+4,89 \cdot x$$

**Παράδειγμα 3:** Μέ φασματοφωτόμετρο, πού διαβάζουμε ἀπορρόφηση μέ ἀκρίβεια στό τρίτο δεκαδικό ψηφίο, μετροῦμε ἔξη πρότυπα διαλύματα μέ κυψελίδα 1 cm. Οἱ τιμές συγκέντρωσης τῶν διαλυμάτων γιά τό συστατικό Q, πού ἀπορροφᾷ στό μ.κ. πού μετροῦμε καί οἱ ἀντίστοιχες ἀπορροφήσεις δίνονται στόν πῶς κάτω πίνακα. Ἡ ρύθμιση τοῦ 100% T τοῦ ὀργάνου ἐγίνε μέ  $H_2O$  καί ὄχι μέ τόν διαλύτη.

Πίνακας τιμῶν παραδείγματος

| Συγκέντρωση [Q]<br>(x) | Ἀπορρόφηση A<br>(y) | Παράγωγα μεγέθη χρήσιμα<br>γιά τοὺς ὑπολογισμούς |
|------------------------|---------------------|--------------------------------------------------|
| $1 \cdot 10^{-5}$      | 0,415               | $\Sigma x = 21 \cdot 10^{-5}$                    |
| $2 \cdot 10^{-5}$      | 0,516               | $\bar{x} = 3,5 \cdot 10^{-5}$                    |
| $3 \cdot 10^{-5}$      | 0,650               | $\bar{x}^2 = 12,25 \cdot 10^{-5}$                |
| $4 \cdot 10^{-5}$      | 0,756               | $\Sigma y = 4,186$                               |
| $5 \cdot 10^{-5}$      | 0,884               | $\bar{y} = 0,698$                                |
| $6 \cdot 10^{-5}$      | 0,965               | $\bar{y}^2 = 0,4872$                             |
|                        |                     | $\Sigma x^2 = 91 \cdot 10^{-10}$                 |
|                        |                     | $\Sigma y^2 = 2,574$                             |
|                        |                     | $\Sigma xy = 16,631 \cdot 10^{-5}$               |

Νά ὑπολογιστοῦν: 1) Ὁ συντελεστής μοριακῆς ἀπορρόφησης τοῦ συστατικοῦ Q. 2) Ἡ ἀπορρόφηση τοῦ διαλύτη γιά τό μ.κ. πού μετροῦμε. 3) Τά ὅρια ἐμπιστοσύνης γιά τὰ παραπάνω μεγέθη. 4) Ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση  $s_0$ , πού δείχνει τή διασπορά τῶν πειραματικῶν σημείων γύρω ἀπὸ τή θεωρητικὴ εὐθεΐα. 5) Ἡ συγκέντρωση ἀγνώστου διαλύματος πού περιέχει τό συστατικό Q. Τρεῖς μετρήσεις τοῦ ἀγνώστου ἔδωσαν τιμές ἀπορρόφησης  $A_1 = 0,715$ ,  $A_2 = 0,706$  καί  $A_3 = 0,709$ . 6) Τά ὅρια ἐμπιστοσύνης γιά τήν ἀγνώστη συγκέντρωση x. 7) Ἡ ἐξίσωση τῶν ὁρίων ἐμπιστοσύνης,



πού ισχύει για ολόκληρη την καμπύλη αναφοράς και 8) Τό όριο ανιχνευσιμότητας  $x_D$  της ουσίας Q με βάση την καμπύλη αναφοράς και την χρησιμοποιούμενη μέθοδο.

**Λύση:** 1) Με εφαρμογή των εξισώσεων (139) και (140), αφού λάβουμε υπ' όψη τα παράγωγα μεγέθη του πιο πάνω πίνακα, βρίσκουμε

$$b = \frac{16,631 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 3,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,698}{91 \cdot 10^{-10} - 6 \cdot 12,25 \cdot 10^{-10}} = 11,274 \cdot 10^3$$

τό  $b = \epsilon =$  μοριακός συντελεστής απορρόφησης.

$$2) \alpha = \bar{y} - b\bar{x} = 0,698 - 11,274 \cdot 10^3 \cdot 3,5 \cdot 10^{-5} = 0,303$$

Τό  $\alpha$  είναι η απορρόφηση του διαλύτη.

3) Για να βρούμε τα όρια έμπιστοσύνης για τα  $b$  και  $\alpha$  πρέπει να υπολογιστούν τα  $s_b$  και  $s_\alpha$ . 'Απ' τούς τύπους (144), (143), αφού πρώτα υπολογιστεί η παράσταση  $\Sigma (y - \bar{y})^2 = 7,42 \cdot 10^{-4}$  βρίσκουμε

$$s_0 = \sqrt{\frac{7,42 \cdot 10^{-4}}{6-2}} = 1,362 \cdot 10^{-2} \text{ (απάντηση στο έρώτημα 4)}$$

$$s_b = \frac{1,362 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{91 \cdot 10^{-10} - 6 \cdot 12,25 \cdot 10^{-10}}} = 0,325 \cdot 10^3$$

$$s_\alpha = 0,325 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{\frac{91 \cdot 10^{-10}}{6}} = 12,66 \cdot 10^{-3}$$

Τό διάστημα έμπιστοσύνης για τα  $s_b$  και  $s_\alpha$  και βεβαιότητα 95% θα είναι αντίστοιχα

$$\pm t_{(0,05,4)} \cdot s_b = \pm 2,78 \cdot 0,325 \cdot 10^3 = 0,904 \cdot 10^3$$

$$\pm t_{(0,05,4)} \cdot s_\alpha = \pm 2,78 \cdot 12,66 \cdot 10^{-3} = 0,035$$

Άρα τα  $b$  και  $\alpha$  θα δοθούν αντίστοιχα

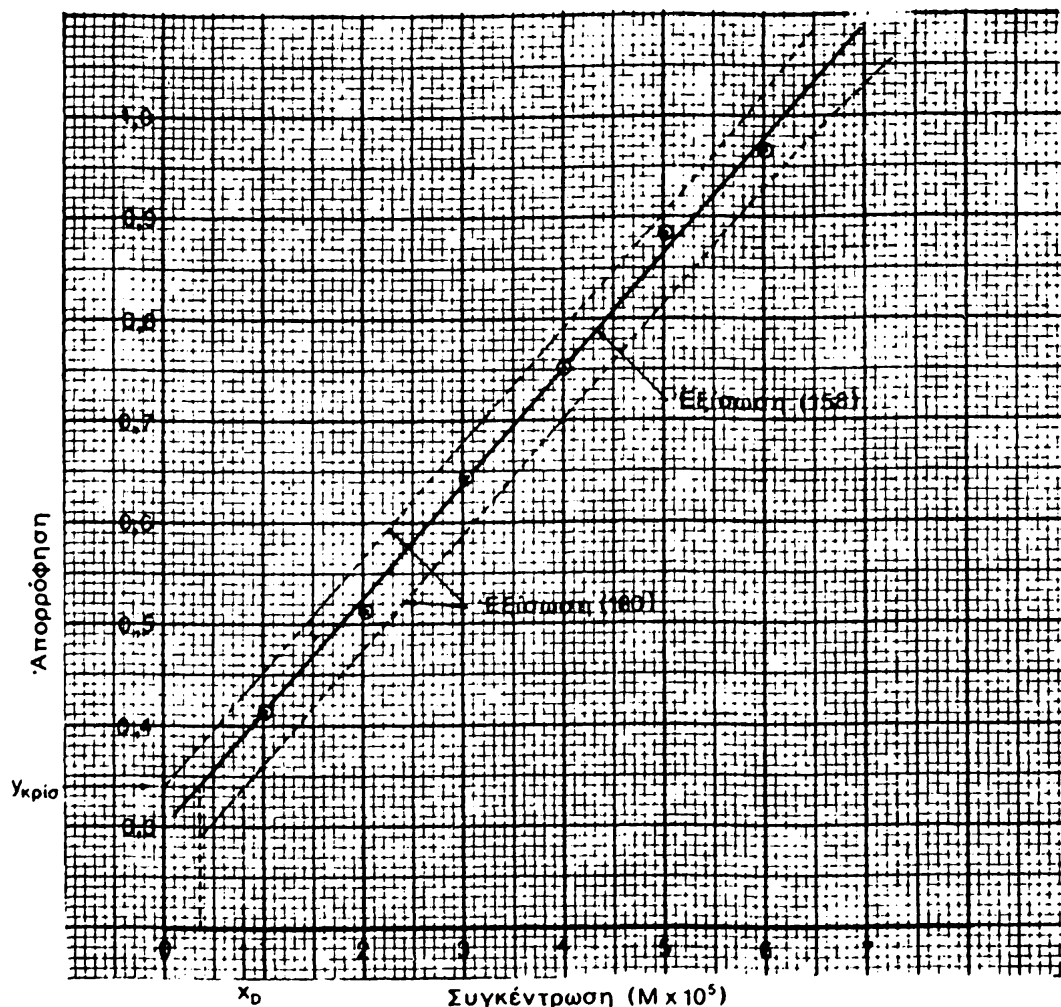
$$b = (11,274 \pm 0,904) \cdot 10^3$$

$$\alpha = 0,303 \pm 0,035$$



Ἡ ἐξίσωση τῆς εὐθείας, ποὺ περιγράφει τὰ πειραματικά δεδομένα στὸ σχῆμα 36, θὰ εἶναι

$$Y=0,303+11,274 \cdot 10^3 \cdot x \quad (158)$$



Σχ. 36. Πειραματικά σημεία καὶ θεωρητικὴ εὐθεῖα συμμεταβολῆς μετὰ ὅρια ἐμπιστοσύνης τῆς γιὰ τὸ παράδειγμα 3.

5) Ὁ μέσος ὅρος τῶν τριῶν τιμῶν ἀπορρόφησης δίνει  $\bar{A} = y_i = 0,710$ . Γιὰ  $Y=0,710$  στὴν ἐξίσωση (158) ὑπολογίζουμε  $x = 3,616 \cdot 10^{-5}$

6) Τὰ ὅρια ἐμπιστοσύνης γιὰ τὴ συγκέντρωση  $x$  μποροῦν νὰ ὑπολογιστοῦν, ἀφοῦ πρῶτα ὑπολογιστεῖ τὸ  $s_x$  ἀπὸ τὴ σχέση (151)



$$s_x = \frac{1,36 \cdot 10^{-2}}{11,274 \cdot 10^3} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{(0,710 - 0,698)^2}{(11,274 \cdot 10^3)^2 \cdot (91 - 6 \cdot 12,25) \cdot 10^{-10}}}$$

$$= 0,085 \cdot 10^{-5} \quad (159)$$

Τά όρια έμπιστοσύνης τοϋ  $x$  θα είναι

$$x \pm t_{(0,05,4)} \cdot s_x = (3,616 \pm 2,78 \cdot 0,085) \cdot 10^{-5}$$

$$= (3,616 \pm 0,236) \cdot 10^{-5}$$

7) Άν στήν έξίσωση (154) βάλουμε τίς τιμές τών διαφόρων μεγεθών, πού υπολογίσαμε, βρίσκουμε

$$y_i = 0,303 + 11,274 \cdot 10^3 [x_i \pm 7,12 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{0,26 + (y_i - 0,698)^2}] \quad (160)$$

Μέ βάση τήν έξίσωση (160) χαράζονται τά όρια έμπιστοσύνης στό σχήμα 36.

8) Τό όριο άνιχνευσιμότητας  $x_0$  είναι αυτό, πού άντιστοιχεῖ στό άνώτατο όριο έμπιστοσύνης τοϋ  $a$ , πού είναι

$$y_{\text{κρίσ.}} = a + t_{(0,05,4)} \cdot s_a$$

$$= 0,303 + 0,035$$

$$= 0,338$$

Γιά τήν τιμή  $y_{\text{κρίσ.}} = 0,338$  βρίσκουμε άπ' τήν εύθεῖα  $x = 0,35 \cdot 10^{-5}$  Μ. Έδῶ ὅμως πρέπει νά προστεθεῖ καί τό άνώτερο όριο έμπιστοσύνης γιά τήν τιμή  $0,35 \cdot 10^{-5}$  Μ, πού είναι  $0,44 \cdot 10^{-5}$  Μ. Ἡ μικρότερη συγκέντρωση λοιπόν πού μπορούμε νά διακρίνουμε άπ' τό μηδέν μέ βεβαιότητα 95% είναι  $x_0 = (0,35 + 0,44) \cdot 10^{-5} = 0,8 \cdot 10^{-5}$  Μ.

Ἡ άνάλυση συµµεταβολῆς µπορεῖ νά εφαρµοστεῖ μέ έπιτυχία γιά τόν προσδιορισµό πολύ χαµηλῶν συγκεντρώσεων μέ τή µέθοδο τῆς γνωστῆς ή σταθερῆς προσθήκης (Known ή Standard Addition Method). Ἡ μέθοδος αὐτή χρησιµοποιεῖται, όταν υπάρχουν προβλήματα παρεµποδίσων στή μέτρηση καί παράγοντες, πού έχουν σάν αποτέλεσµα τή διαφορετική άνταπόκριση τοϋ µεταλλέκτη ή τοϋ ὀργάνου μέ-

τρησης για τὰ πρότυπα καί τό άγνωστο δείγμα. Αυτό συμβαίνει π.χ., όταν τό άγνωστο δείγμα είναι λεώδες ή μεγάλου είδικού βάρους ή έχει άλλες φυσικές ιδιότητες, πού δέν μπορούμε νά δημιουργήσουμε στά πρότυπα δείγματα. Στη μέθοδο αυτή προσθέ-  
 τουμε αύξητικά στόν ίδιο όγκο του άγνώστου δείγματος μικρές γνώστες ποσότητες της ούσίας πού προσδιορίζουμε. Στίς πε-  
 ρισσότερες περιπτώσεις είναι αναγκαία καί ή κατασκευή ανά-  
 λογης καμπύλης συμμεταβολής μέ πρότυπα δείγματα (χωρίς τό άγνωστο δείγμα) για νά μπορέσουμε νά προσδιορίσουμε τό όριο άνιχνευσιμότητας της μεθόδου, όταν αυτό δέν είναι γνωστό.  
 Στην περίπτωση χρησιμοποίησης ποτενσιομετρικής μεθόδου ή γε-  
 νικώτερα, όταν υπάρχει λογαριθμική ανταπόκριση του όργάνου,  
 μπορεί νά χρησιμοποιηθεί για τή χάραξη της καμπύλης αναφο-  
 ρας χαρτί είδικής χάραξης (όπως π.χ. χαρτί χάραξης GRAN, βλέ-  
 πε σελ. 163). Σ' άλλες τίς περιπτώσεις ή τομή της προεκβολής  
 της εύθείας γραμμής μέ τόν άξονα τών συγκεντρώσεων (όριζόν-  
 τιο άξονα) μάς δίνει τήν τιμή της συγκέντρωσης της ούσίας,  
 πού προσδιορίζουμε στό άγνωστο δείγμα. Στην τιμή αυτή περι-  
 έχεται καί ή τιμή του όρίου άνιχνευσιμότητας του όργάνου  
 (ήλεκτρόδιο, φασματοφωτόμετρο κ.λ.π.)

**Παράδειγμα 4:** Για τόν προσδιορισμό της συγκέντρωσης  
 Zn σέ διάλυμα χρησιμοποιήθηκε ή μέθοδος φασματοφωτομετρίας  
 άτομικής απορρόφησης καί ή τεχνική της γνωστής προσθήκης.  
 Μετρήθηκε μιά σειρά προτύπων δειγμάτων για τόν έλεγχο του  
 όρίου άνιχνευσιμότητας του όργάνου καί μετά τό άγνωστο δείγ-  
 μα, άφοϋ σέ γνωστό όγκο του έγινε διαδοχικά προσθήκη γνω-  
 στών ποσοτήτων από πρότυπο διάλυμα Zn. Τά πειραματικά δε-  
 δομένα δείχνονται στόν πιο κάτω πίνακα\*.

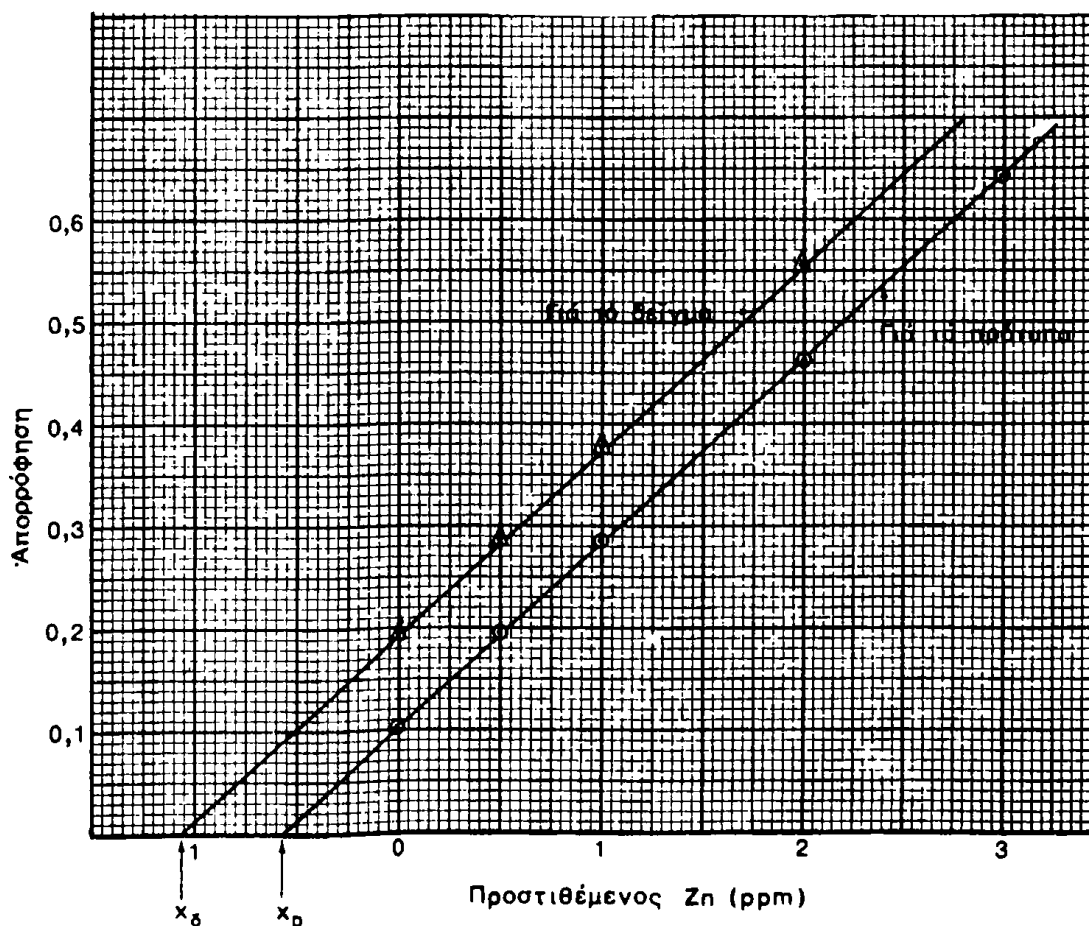
Η γραφική παράσταση τών τιμών του πίνακα δίνεται στό  
 σχήμα 37. Όπως φαίνεται στό σχήμα 37, οι τιμές  $x_8$  καί  $x_9$  εί-  
 ναι οι τιμές προεκβολής τών εύθειών συμμεταβολής για τό άγ-

\* I.L. Larsen, N.A. Hartman, and J.J. Wagner, Estimating Precision for the Method of Standard Additions, Anal. Chem., 45, 1511 (1973).



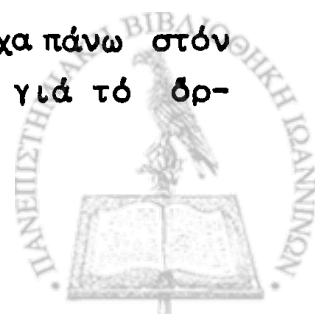
## Πίνακας τιμών Παραδείγματος

| Συγκέντρωση<br>προστιθεμένου Zn<br>$x$ , (ppm) | Ένδειξη όργάνου $y$ (απορρόφηση)              |                                              |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                                                | Για τὰ πρότυπα<br>(Μέσος όρος 7<br>μετρήσεων) | Για τό δείγμα<br>(μέσος όρος 7<br>μετρήσεων) |
| 0,0                                            | 0,103                                         | 0,196                                        |
| 0,5                                            | 0,196                                         | 0,289                                        |
| 1,0                                            | 0,288                                         | 0,382                                        |
| 2,0                                            | 0,466                                         | 0,555                                        |
| 3,0                                            | 0,649                                         | -                                            |



Σχ. 37. Προσδιορισμός συγκέντρωσης Zn σε άγνωστο δείγμα με τή μέθοδο τής σταθεράς προσθήκης. (Παράδειγμα 4).

γνωστο δείγμα και τὰ πρότυπα διαλύματα αντίστοιχα πάνω στον άξονα τών  $x$ . Η τιμή  $x_0$  είναι ή τιμή τοῦ τυφλοῦ γιά τό δρ-



γανο, δηλ. τό όριο άνιχνευσιμότητας, πού όφείλεται σέ παράγοντες τής μεθόδου, πού δέν έχουν σχέση μέ τήν ύπαρξη τοϋ Zn. 'Η τιμή  $x_\delta$  όφείλεται στόν Zn, πού ύπάρχει άρχικά στό άγνωστο δείγμα καί στήν τιμή  $x_0$ .

Οί καμπύλες συµµεταβολής γιά τά δύο πειράµατα είναι:

$$Y=0,102+0,183 \cdot x \quad (\text{γιά τά πρότυπα}) \quad (161)$$

$$\text{καί} \quad Y=0,199+0,179 \cdot x \quad (\text{γιά τό άγνωστο}) \quad (162)$$

Γιά  $Y=0$  βρίσκουμε άπό τίς έξισώσεις (161) καί (162) τίς τιμές  $x = 0,557$  ppm καί  $x = 1,11$  ppm. Οί τιμές τοϋ  $s_0$  γιά τίς δύο περιπτώσεις είναι  $s_0 = \pm 4,16 \cdot 10^{-3}$  (γιά τά πρότυπα) καί  $s_0 = \pm 3,81 \cdot 10^{-3}$  (γιά τό δείγμα). Τά όρια έµπιστοσύνης μέ βεβαιότητα 95% γιά τίς τιμές  $x_\delta$  καί  $x_0$  είναι  $(1,11 \pm 4,98 \times 10^{-2})$  καί  $(0,559 \pm 4,49 \cdot 10^{-2})$  αντίστοιχα. 'Από τό σχήµα 37 φαίνεται, ότι ή πραγµατική τιμή τής συγκέντρωσης Zn τοϋ άγνώστου δείγµατος θά είναι

$$x_{\text{άγν.}} = x_\delta - x_0 = 1,11 - 0,557 = 0,553 \text{ ppm Zn}$$

Τό σφάλµα γιά τήν τιμή τής συγκέντρωσης, πού ύπολογίσαμε πιο πάνω, θά είναι ή τυπική άπόκλιση τής διαφοράς  $(x_\delta - x_0)$  δηλ.

$$\begin{aligned} s_{x_{\text{άγν.}}} &= \sqrt{s_{x_\delta}^2 + s_{x_0}^2} \quad (163) \\ &= \sqrt{(4,98 \cdot 10^{-2})^2 + (4,49 \cdot 10^{-2})^2} \\ &= 6,70 \cdot 10^{-2} \text{ ppm} \end{aligned}$$

'Η τελική τιμή τοϋ άγνώστου θά δοθεί σαν

$$x_{\text{άγν.}} = (0,551 \pm 0,067) \text{ ppm Zn}$$

### Γ) Μη Γραµµική Συµµεταβολή

Σέ πολλές περιπτώσεις ή γραφική παράσταση αποτελεσµάτων δείχνει, ότι ή γραµµή συµµεταβολής πού ζητούµε δέν µπορεί νά είναι εύθεia. Τίς περισσότερες φορές αύτή περιγράφεται άπό µιά έξίσωση δευτέρου βαθµού τής γενικής µορφής



$$Y=a+bx+cx^2 \quad (164)$$

Ο υπολογισμός των συντελεστών  $a, b, c$  της εξίσωσης (164) με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων γίνεται με τη λύση του συστήματος των εξισώσεων

$$\begin{aligned} n \cdot a + b \cdot \Sigma x + c \cdot \Sigma x^2 &= \Sigma y \\ a \cdot \Sigma x + b \cdot \Sigma x^2 + c \cdot \Sigma x^3 &= \Sigma xy \\ a \cdot \Sigma x^2 + b \cdot \Sigma x^3 + c \cdot \Sigma x^4 &= \Sigma x^2 y \end{aligned} \quad (165)$$

Στήν πράξη για τούς υπολογισμούς καταστρώνουμε πίνακα τιμών. Όπως αυτός που δίνεται πιο κάτω. Οι δύο πρώτες στήλες του πίνακα είναι οι πειραματικές τιμές. Οι τιμές των υπολοίπων στηλών υπολογίζονται απ' τις πειραματικές. Τα άθροισμα κάθε στήλης του πίνακα είναι τα μεγέθη, που χρειάζονται για τη λύση του συστήματος των εξισώσεων (165).

| x              | y              | xy                             | x <sup>2</sup>              | x <sup>2</sup> y                           | x <sup>3</sup>              | x <sup>4</sup>              |
|----------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| x <sub>1</sub> | y <sub>1</sub> | x <sub>1</sub> y <sub>1</sub>  | x <sub>1</sub> <sup>2</sup> | x <sub>1</sub> <sup>2</sup> y <sub>1</sub> | x <sub>1</sub> <sup>3</sup> | x <sub>1</sub> <sup>4</sup> |
| .              | .              | .                              | .                           | .                                          | .                           | .                           |
| .              | .              | .                              | .                           | .                                          | .                           | .                           |
| .              | .              | .                              | .                           | .                                          | .                           | .                           |
| .              | .              | .                              | .                           | .                                          | .                           | .                           |
| x <sub>n</sub> | y <sub>n</sub> | x <sub>n</sub> ·y <sub>n</sub> | x <sub>n</sub> <sup>2</sup> | x <sub>n</sub> <sup>2</sup> y <sub>n</sub> | x <sub>n</sub> <sup>3</sup> | x <sub>n</sub> <sup>4</sup> |

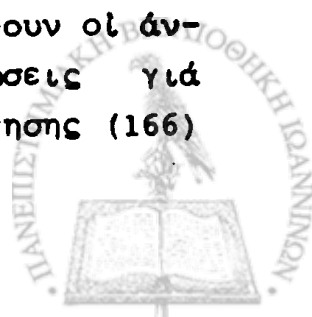
Μιά άλλη μη γραμμική συνάρτηση, που συναντούμε συχνά στη μελέτη φυσικών και χημικών φαινομένων, είναι η έκθετική

$$y=a \cdot b^x \quad (166)$$

Η έκθετική συνάρτηση μπορεί να μετατραπεί σε γραμμική με λογαρίθμησης της.

$$\log y = \log a + x \cdot \log b \quad (167)$$

Η σχέση (167) παίρνει τη μορφή  $Y=A+B \cdot x$ , όταν γίνουν οι αντικαταστάσεις  $Y=\log y$ ,  $A=\log a$  και  $B=\log b$ . Οι εξισώσεις για τόν υπολογισμό των συντελεστών  $a$  και  $b$  της συνάρτησης (166)



μέ τη μέθοδο τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων εἶναι

$$n \cdot \log a + (\Sigma x) \cdot \log b = \Sigma \log y$$

(168)

$$(\Sigma x) \cdot \log a + (\Sigma x^2) \cdot \log b = \Sigma (x \cdot \log y)$$

Ἀνάλογα μέ τίς παραπάνω περιπτώσεις μπορεῖ νά μετασχηματιστοῦν καί ἄλλες μή γραμμικές συναρτήσεις καί νά ὑπολογιστοῦν οἱ συντελεστές τους μέ τη μέθοδο τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων καταστρώνοντας συστήματα ἐξισώσεων ἀνάλογα μέ τό (168). Στόν πίνακα ΧΧΙΙ δίνουμε μερικά ἄλλα παραδείγματα μετασχηματισμοῦ μή γραμμικῶν συναρτήσεων σέ γραμμικές τοῦ τύπου  $Y=A+B \cdot x$ . Ἀπ'τίς γραμμικές ἐξισώσεις μποροῦμε νά ὑπολογίσουμε τοὺς συντελεστές τῶν ἀρχικῶν συναρτήσεων μέ τη μέθοδο τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων μέ τόν τρόπο πού ἐκθέσαμε στή σελ. 168.

Οἱ συναρτήσεις 2, 3 καί 4 τοῦ πίνακα ΧΧΙΙ δίνουν εὐθεῖα γραμμή, ὅταν παρασταθοῦν γραφικά σέ γραμμικό χαρτί (ὑπόδειγμα 1 στό τέλος τοῦ βιβλίου) μέ ἀξονα τεταγμένων (Y) ἀντίστοιχα  $\frac{1}{Y}$ ,  $\frac{x}{Y}$ ,  $\frac{1}{Y}$ . Στόν ἀξονα τετμημένων σημειώνονται οἱ τιμές τοῦ x.

Ἡ συνάρτηση 5 τοῦ πίνακα, πού λέγεται ἐκθετική, μπορεῖ νά δώσει γραμμική παράσταση, ἂν παρασταθεῖ σέ ἡμιλογαριθμικό χαρτί (βλέπε ὑπόδειγμα 2 στό τέλος τοῦ βιβλίου). Τό ἴδιο ἰσχύει καί γιά τίς συναρτήσεις 7 καί 8 τοῦ πίνακα ΧΧΙΙ.

Τέλος ἡ συνάρτηση 6 τοῦ πίνακα λέγεται γεωμετρική καί μπορεῖ νά δώσει εὐθεῖα γραμμή, ὅταν παρασταθεῖ γραφικά σέ πλήρες λογαριθμικό χαρτί (βλέπε ὑπόδειγμα 3).

Σάν παράδειγμα μαθηματικῆς ἐπεξεργασίας μή γραμμικῆς γραφικῆς παράστασης δίνουμε τήν περίπτωση τῶν ἐνζυματικῶν ἀντιδράσεων. Σέ μιὰ ἐνζυματική ἀντίδραση ἡ ταχύτητα τῆς ἀντίδρασης  $v$  δίνεται ἀπό τή σχέση

$$v = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad (169)$$

ὅπου  $V_{\max}$  = ἡ ὁριακή μεγίστη ταχύτητα τῆς ἀντίδρασης



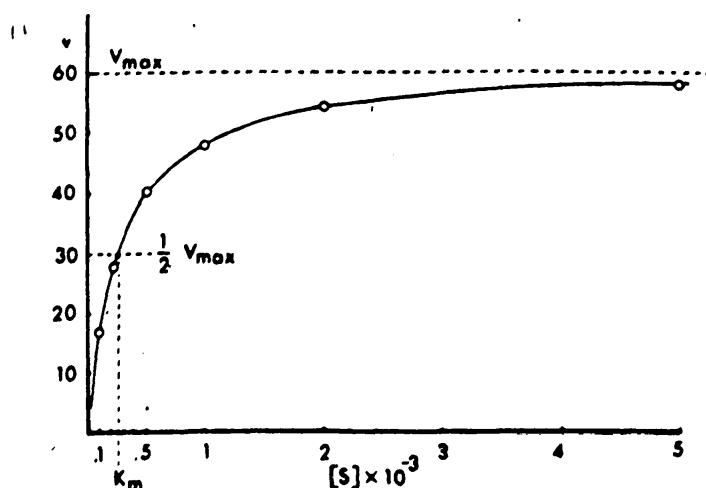
## ΠΙΝΑΚΑΣ XXII

Μετατροπή μή γραμμικών συναρτήσεων σε γραμμικές του τύπου  $Y=A+B \cdot X$ 

| A/A | Μή γραμμική συνάρτηση                                   | Γραμμική συνάρτηση<br>μέ μετασχηματισμό                 | A             | B                | Y             | X             |
|-----|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------|------------------|---------------|---------------|
| 1.  | $y=a+b \cdot x$<br>(εύθεϊα)                             | $y=a+b \cdot x$                                         | a             | b                | y             | x             |
| 2.  | $y=\frac{1}{a+b \cdot x}$<br>(υπερβολή)                 | $\frac{1}{y}=a+b \cdot x$                               | a             | b                | $\frac{1}{y}$ | x             |
| 3.  | $y=\frac{x}{a+b \cdot x}$                               | $\frac{x}{y}=a+b \cdot x$                               | a             | b                | $\frac{x}{y}$ | x             |
| 4.  | $y=\frac{a \cdot x}{b+x}$                               | $\frac{1}{y}=\frac{1}{a}+\frac{b}{a} \cdot \frac{1}{x}$ | $\frac{1}{a}$ | $\frac{b}{a}$    | $\frac{1}{y}$ | $\frac{1}{x}$ |
| 5.  | (Ή Ορθογώνια υπερβολή)<br>$y=a \cdot b^x$<br>(Έκθετική) | $\log y=\log a+x \log b$                                | $\log a$      | $\log b$         | $\log y$      | x             |
| 6.  | $y=a \cdot x^b$<br>(Υεωμετρική)                         | $\log y=\log a+b \cdot \log x$                          | $\log a$      | b                | $\log y$      | $\log x$      |
| 7.  | $y=10^{(a+b \cdot x)}$                                  | $\log y=a+b \cdot x$                                    | a             | b                | $\log y$      | x             |
| 8.  | $y=a \cdot e^{b \cdot x}$                               | $\log y=\log a+\log e \cdot b \cdot x$                  | $\log a$      | $b \cdot \log e$ | $\log y$      | x             |

$[S]$  = ή συγκέντρωση του υποστρώματος  
 καί  $K_m$  = ή σταθερά Michaelis, αριθμητικά ίση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος, που αντιστοιχεί σε ταχύτητα αντίδρασης  $u = \frac{1}{2} V_{\max}$ .

Η γραφική παράσταση του  $u$  σε συνάρτηση του  $[S]$  δίνεται στο σχήμα 38 καί όπως φαίνεται είναι καμπύλη γραμμή.



Σχ. 38. Γραφική παράσταση της σχέσης ταχύτητας μιᾶς ένζυματικής αντίδρασης καί της συγκέντρωσης του υποστρώματος

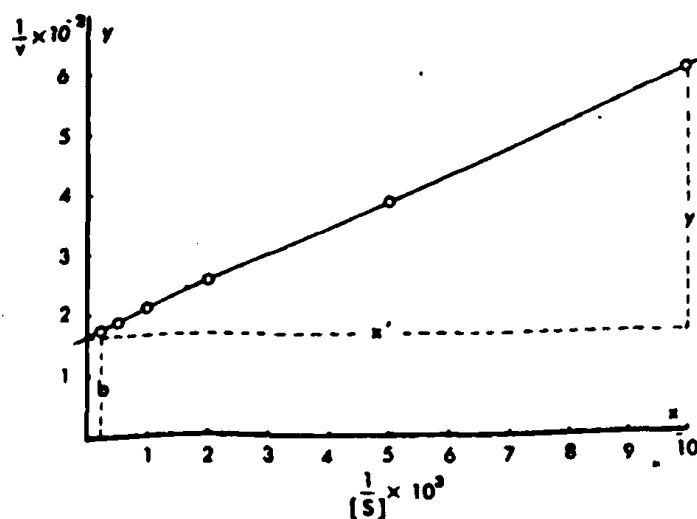
Όπως φαίνεται στο σχήμα 38, ή τιμή του  $V_{\max}$  δέν είναι εύκολο νά καθοριστεῖ, γιατί ή καμπύλη τείνει άσυμπτωτικά στην όριακή τιμή  $V_{\max}$ . Έτσι γίνεται δύσκολος καί γραφικός προσδιορισμός του  $K_m$ , έπειδή υπάρχει άκόμα καί μεγάλο σφάλμα άνάγνωσης στο διάγραμμα. Μετασχηματίζοντας τήν, έξέλιωση (169) σε έξέλιωση εύθείας γραμμής, παίρνουμε

$$\frac{1}{u} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]}, \quad (170)$$

πού είναι της μορφής  $Y=A+B \cdot x$  με  $Y = \frac{1}{u}$ ,  $A = \frac{1}{V_{\max}}$ ,  $B = \frac{K_m}{V_{\max}}$  καί  $x = \frac{1}{[S]}$ .

Η γραφική παράσταση των πειραματικών δεδομένων με βάση τήν έξέλιωση (170) δίνεται στο σχήμα 39. Η εύθεια συµμεταβολής υπολογίζεται με τή μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Για τό





Σχ. 39. Γραμμικός μετασχηματισμός της καμπύλης του σχήματος 38 για τον προσδιορισμό του  $K_m$ .

αριθμητικό μας παράδειγμα είναι

$$\frac{1}{v} = 1,66 \cdot 10^{-2} + 4,33 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{[S]} \quad (171)$$

Τό σημείο τομής της εύθειας με τον άξονα των τεταγμένων μας δίνει την τιμή  $\frac{1}{V_{max}} = 1,66 \cdot 10^{-2}$  ή  $V_{max} = 60$ . Γνωρίζοντας τό  $V_{max}$  μπορούμε από την κλίση της εύθειας νά υπολογίσουμε καί τό  $K_m$  από τή σχέση

$$K_m = 4,33 \cdot 10^{-6} \cdot V_{max} = 4,33 \cdot 10^{-6} \cdot 60 = 2,6 \cdot 10^{-4}$$

Ο τρόπος αυτός υπολογισμού είναι ακριβέστερος από τον γραφικό.

#### 4. Ανάλυση Συσχέτισης (Correlation Analysis)

Η ανάλυση συσχέτισης έχει σάν αντικείμενο μελέτης την εξάρτηση δύο τυχαίων μεταβλητών παραμέτρων. Ξεκινά από την προϋπόθεση, ότι οι δύο τυχαίες μεταβλητές  $x$  καί  $y$  ανήκουν σ' ένα πληθυσμό με διδιάστατη κατανομή με παραλλακτικότητες  $s_x^2$  καί  $s_y^2$ . Όταν η αναλυτική μέθοδος, με την οποία μετρούμε τις τιμές των  $x$  καί  $y$  είναι ακριβής καί με σχετικά καλή επαναληπτικότητα, είναι εύκολο νά διακρίνουμε σέ μιά γραφική πα-



ράσταση κάποια εξάρτηση μεταξύ των  $x$  και  $y$ . Όταν όμως τό τυχαίο σφάλμα είναι πολύ μεγάλο, ή εξάρτηση των  $x$  και  $y$  δέν φαίνεται καθαρά. Τά σημεία δέν δείχνουν μιά συνηθισμένη διασπορά γύρω από τήν εύθεϊα συµµεταβολής, αλλά σχηµατίζουν μιά πλατειά ταινία ή ένα νέφος. Τότε µιλουµε γιά *στοχαστική* ή *εξάρτηση* και τό μόνο πού µπορούµε νά πούµε είναι, ότι τά δύο µεγέθη *πιθανόν* νά συνδέονται µέ κάποια *σχέση*. Μεταξύ τής αύστηρά *συναρτησιακής* και τής *στοχαστικής* εξάρτησης δέν υπάρχουν πολλές φορές σαφή όρια. Αντίθετα µάλιστα άκόµα και στήν περίπτωση πολύ µεγάλων τυχαίων σφαλμάτων µπορεϊ κανείς νά βγάλει συµέρασμα, ότι μεταξύ των  $x$  και  $y$  υπάρχει κάποιος βαθμός εξάρτησης.

Σέ προηγούμενες παραγράφους αύτου του κεφαλαίου είδαµε, ότι ή γραµμική σχέση μεταξύ των  $y$  και  $x$  δίνεται από μιά εξίσωση  $y=a+b \cdot x$ . Στίς περιπτώσεις πού εξέτάσαμε μέχρι τώρα, θεωρούσαμε ότι ή τιμή του  $x$  είναι γνωστή χωρίς σφάλμα και ότι οί τιμές του  $y$  ανήκουν σέ μιά κανονική κατανομή. Αν ή εύθεϊα συµµεταβολής γραφεϊ σαν συνάρτηση του  $x$  από τό  $y$ , παίρνουμε

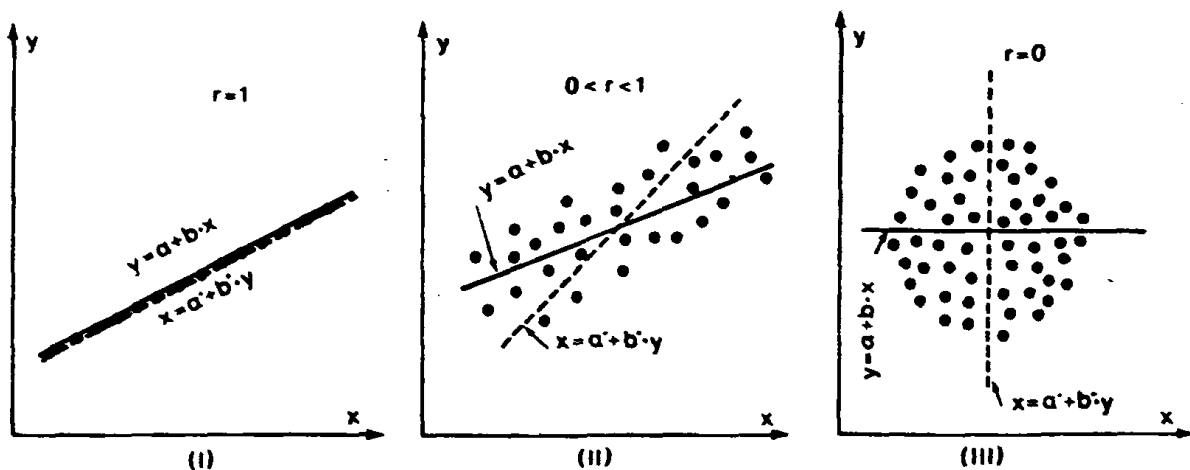
$$x = \frac{a}{b} - \frac{1}{b} y = a' + b' y \quad (172)$$

Μπορούµε µέ τή μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων νά βρούµε τίς τιμές των  $a'$  και  $b'$ , όπως κάναµε γιά τά  $a$  και  $b$ . Οί δύο εύθεϊες  $y=a+b \cdot x$  και  $x=a'+b' \cdot x$  τέµνονται σ'ένα σημείο µέ συντεταγµένες  $\bar{y}$ ,  $\bar{x}$ .

Όταν μεταξύ των  $x$  και  $y$  υπάρχει ισχυρή συναρτησιακή εξάρτηση, τότε οί δύο εύθεϊες συµµεταβολής συµπίπτουν. Όταν ή εξάρτηση είναι στοχαστική, τότε μεταξύ των εύθειών συµµεταβολής σχηµατίζεται μιά γωνία πού τό μέγεθος της δείχνει τό βαθμό εξάρτησης ή τό βαθμό συσχέτισης μεταξύ των  $x$  και  $y$ . Στήν περίπτωση πού οί δύο εύθεϊες είναι κάθετες μεταξύ τους και ή καθεµιά παράλληλη µέ έναν από τούς άξονες των συντεταγµένων, τότε λέµε, ότι τά µεγέθη  $x$  και  $y$  δέν συνδέονται ή ότι *µεταβάλλονται άνεξάρτητα* τό ένα από τό άλλο. Ο βαθμός



αυτός της εξάρτησης μεταξύ των  $x$  και  $y$  δίνεται με τό συντελεστή συσχέτισης  $\rho$ , πού παίρνει τρίς τιμές  $-1$  μέχρι  $+1$ . Τιμή  $\rho=+1$  σημαίνει συναρτησιακή εξάρτηση με μεταβολή των  $y$  και  $x$  πρὸς τήν ἴδια κατεύθυνση. Τιμή  $\rho=-1$  σημαίνει συναρτησιακή εξάρτηση με ἀρνητική κλίση της εὐθείας συμμεταβολῆς. Γιά μιὰ στοχαστική εξάρτηση ἡ τιμή τοῦ  $\rho$  βρίσκεται μεταξύ τοῦ  $0$  καί τοῦ  $+1$  ἢ  $-1$ . Ὅσο πιά μικρή εἶναι ἡ διασπορά των σημείων γύρω ἀπό τήν εὐθεία συμμεταβολῆς, τόσο ἡ εξάρτηση μεταξύ των  $x$  καί  $y$  εἶναι πιά ἰσχυρή. Ὄταν  $\rho=0$ , τότε δέν ὑπάρχει καμιά σχέση μεταξύ των  $x$  καί  $y$ . Ὅλες οἱ πιά πάνω περιπτώσεις ἐξάρτησης μεταξύ  $x$  καί  $y$  δίνονται στό σχῆμα 40.



Σχ. 40. Ἐξάρτηση τῆς γωνίας μεταξύ των εὐθειῶν  $y=a+b*x$  καί  $x=a'+b'*y$  ἀπό τήν τιμή τοῦ  $r$ . (I) Συναρτησιακή ἐξάρτηση, (II) Στοχαστική ἐξάρτηση, (III) καμιά ἐξάρτηση μεταξύ των  $x$  καί  $y$

Ὁ συντελεστής συσχέτισης, πού ὑπολογίζουμε πειραματικά ἀπό μιὰ σειρά ζευγῶν τιμῶν  $x$  καί  $y$ , συμβολίζεται με τό γράμμα  $r$  καί εἶναι μιὰ ἐκτίμηση τοῦ παραμετρικοῦ συντελεστῆ συσχέτισης  $\rho$ . Ἡ τιμή τοῦ  $r$  δίνεται ἀπό τή σχέση

$$r = \sqrt{b \cdot b'} \quad (173)$$

Ἡ σχέση (173) δείχνει, ὅτι ὁ συντελεστής συσχέτισης εἶναι ὁ γεωμετρικός μέσος ὁρος των δύο συντελεστῶν συμμεταβολῆς  $b$  καί  $b'$ .



Μιά άλλη σχέση, πού συνδέει τά  $r$  καί  $b$  ή  $b'$ , είναι

$$r = b \cdot \frac{s_x}{s_y} = b' \cdot \frac{s_y}{s_x} \quad (174)$$

Ἡ σχέση (174) δείχνει ἀκόμα, ὅτι τά  $r$  καί  $b$  ή  $b'$  ἔχουν τό ἴδιο πρόσημο, ἐπειδὴ τά  $s_x$  καί  $s_y$  εἶναι πάντα θετικοί ἀριθμοί. Ὄταν οἱ τυπικὲς ἀποκλίσεις τῶν δύο μεταβλητῶν  $s_x$  καί  $s_y$  εἶναι ἴσες, τότε ὁ συντελεστὴς συσχέτισης γίνεται ἴσος μὲ τὸν συντελεστὴ συμμεταβολῆς δηλ.  $r=b=b'$ .

Ἄν στὴ σχέση (173) ἀντικαταστήσουμε τά  $b$  καί  $b'$  μὲ τίς συναρτήσεις τους, ὅπως αὐτὲς βρίσκονται μὲ τὴ μέθοδο τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων, τότε παίρνουμε

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \cdot \sum (y - \bar{y})^2}} \quad (175)$$

Ὁ τύπος (175) μπορεῖ νά χρησιμοποιηθεῖ γιὰ τὸν ὑπολογισμό τοῦ  $r$  ἀπὸ τίς πειραματικὲς τιμές. Ὄταν ὅμως διαθέτουμε ὑπολογιστικὴ μηχανή εἶναι προτιμώτερη ἡ χρῆση τῶν τύπων (176) ή (177).

$$r = \frac{\sum xy - \frac{1}{n} \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{\left[ \sum x^2 - \frac{1}{n} (\sum x)^2 \right] \cdot \left[ \sum y^2 - \frac{1}{n} (\sum y)^2 \right]}} \quad (176)$$

$$r = \frac{n \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2] [n \sum y^2 - (\sum y)^2]}} \quad (177)$$

Ἐπειδὴ, ὅπως εἶπαμε, οἱ τιμές τῶν  $r$  πού βρίσκουμε πειραματικά εἶναι ἐκτιμήσεις τοῦ  $\rho$ , ὑπάρχει πολλές φορές τὸ ἐρώτημα: 1) Ἄν ἡ τιμὴ ἐνὸς συντελεστῆ συσχέτισης, πού εἶναι κοντὰ στοῦ μηδέν, διαφέρει ἀπ'αὐτό σημαντικά. 2) Ἄν δύο συντελεστὲς  $r_1$  καί  $r_2$ , πού ὑπολογίστηκαν σὲ δύο πειράματα, (π.χ. μετὰ ἀπὸ βελτίωση ή ἀλλαγὴ παραμέτρων μιᾶς μεθόδου) ἀπὸ  $n_1$  καί  $n_2$  ζεύγη τιμῶν, διαφέρουν μετὰξὺ τους σημαντικά ή ὀχι.

Γιὰ ν'ἀπαντήσουμε στὰ ἐρωτήματα αὐτά ἐφαρμόζουμε στατιστικὲς δοκιμές:

- 1) Σὲ περίπτωσι μὴ ὑπαρξὸς ἐξάρτησης μετὰξὺ  $x$  καί



γ ισχύει η σχέση  $r=\rho=0$ , όταν ο αριθμός των ζευγών τιμών είναι άπειρος ή πολύ μεγάλος. Για μικρό αριθμό ζευγών μπορεί να βρεθεί  $|r| > 0$  χωρίς η διαφορά του  $r$  από το μηδέν να είναι σημαντική. Η δοκιμή για την ύπαρξη σημαντικότητας γίνεται με τη σχέση

$$t_{\text{πειρ.}} = \sqrt{\frac{r^2 (n-2)}{1-r^2}} \quad (178)$$

Η τιμή  $t_{\text{πειρ.}}$  συγκρίνεται με την τιμή  $t_{(\rho, v)}$  της κατανομής  $-t$ . Αν  $t_{\text{πειρ.}} > t_{(\rho, v)}$ , τότε υπάρχει εξάρτηση μεταξύ των  $x$  και  $y$  και η μηδενική υπόθεση  $r=\rho=0$  απορρίπτεται. Οι βαθμοί ελευθερίας για την έκλογή του  $t_{(\rho, v)}$  είναι  $v=n-2$ . Ο έλεγχος αυτός γίνεται πιο εύκολα και με τη βοήθεια του πίνακα του παραρτήματος Δ. Οι τιμές του παραρτήματος Δ υπολογίστηκαν με βάση τον τύπο (178) και δίνουν για μία καθωρισμένη πιθανότητα σφάλματος και βαθμούς ελευθερίας  $v=n-2$  εκείνη την τιμή του  $r$ , για την οποία ακόμα ισχύει η μηδενική υπόθεση  $r=\rho=0$ .

2) Για ν'άπαντήσουμε στο δεύτερο ερώτημα διατυπώνουμε τη μηδενική υπόθεση  $H_0: r_1=r_2$ . Υπολογίζουμε την παράσταση

$$K_{\text{πειρ.}} = 1,1513 \sqrt{\frac{(n_1-3) \cdot (n_2-3)}{n_1+n_2-6}} \cdot \log \frac{(1+r_1)(1-r_2)}{(1-r_1)(1+r_2)} \quad (179)$$

Η τιμή  $K_{\text{πειρ.}}$  συγκρίνεται πάλι με τιμές του  $K_{(\rho, v)}$ , πού βρίσκονται σε στατιστικούς πίνακες για διάφορες στατιστικές βεβαιότητες. Αν  $K_{\text{πειρ.}} > K_{(\rho, v)}$ , τότε υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των  $r_1$  και  $r_2$ . Όταν τά  $n_1$  και  $n_2$  είναι μεγαλύτερα από 20, τότε η σύγκριση του  $K_{\text{πειρ.}}$  μπορεί να γίνει με τό 1,96, πού είναι η τιμή του  $t_{(\rho, v)}$  για 95% στατιστική βεβαιότητα και άπειρο αριθμό μετρήσεων.

**Παράδειγμα\***. Σε δείγματα νερού γίνονται γεωχημικές μελέτες και ενδιαφέρει να αποδείξουμε αν μεταξύ των συγ-

\* K. Dörffel, Beurteilung von Analysenverfahren und Ergebnissen, Z. Analyt. Chemie, 185, 1-98 (1962).



κεντρώσεων του Νατρίου και του Λιθίου, υπάρχει συσχέτιση. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας τιμών Παραδείγματος

| Δείγμα | Συγκέντρωση mg/lit |            | Παράγωγα μεγέθη                   |
|--------|--------------------|------------|-----------------------------------|
|        | Νατρίου (x)        | Λιθίου (y) |                                   |
| 1      | 55                 | 0,8        | $\Sigma x = 2574$                 |
| 2      | 92                 | 1,6        | $(\Sigma x)^2 = 6625476$          |
| 3      | 148                | 1,1        | $\Sigma x^2 = 908394$             |
| 4      | 371                | 1,8        | $\Sigma y = 17,0$                 |
| 5      | 67                 | 1,0        | $(\Sigma y)^2 = 289,0$            |
| 6      | 403                | 3,1        | $\Sigma y^2 = 34,20$              |
| 7      | 294                | 1,8        | $\Sigma xy = 5332,8$              |
| 8      | 547                | 2,7        |                                   |
| 9      | 356                | 2,1        | $\Sigma x \cdot \Sigma y = 43758$ |
| 10     | 241                | 1,0        | $n = 10$                          |

Η τιμή του  $r$  είναι

$$r = \frac{10 \cdot 5332,8 - 43758}{\sqrt{(10 \cdot 908394 - 6625476)(10 \cdot 34,20 - 289,0)}} =$$

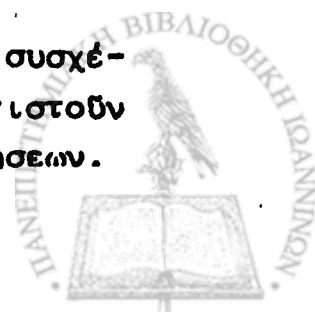
$$= 0,838$$

Για ν' αποδείξουμε αν η διαφορά του απ'τό μηδέν είναι σημαντική, υπολογίζουμε την παράσταση

$$t_{\text{πειρ.}} = \frac{0,838}{\sqrt{1 - 0,838^2}} \cdot \sqrt{10 - 2} = 4,35$$

Για 95% στατιστική βεβαιότητα και  $n=8$  βρίσκουμε απ'τους πίνακες (Παράρτημα Β)  $t_{(0,05,8)} = 2,31$ . Επειδή  $t_{\text{πειρ.}} > t_{(0,05,8)}$ , υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του Na και του Li στα δείγματα του νερού.

Με τον ίδιο τρόπο, που καθορίζονται συντελεστές συσχέτισης για μία εύθεια συµμεταβολής, μπορούν να υπολογιστούν και συντελεστές συσχέτισης άλλων μή γραμμικών συναρτήσεων.



α) Για παραβολική συνάρτηση της μορφής

$$y=a+b \cdot x+c x^2$$

ο συντελεστής συσχέτισης είναι

$$r^2 = \frac{b(n \Sigma xy - \Sigma x \cdot \Sigma y) + c(n \cdot \Sigma x^2 y - \Sigma x^2 \cdot \Sigma y)}{n \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2} \quad (180)$$

β) Για έκθετική συνάρτηση της μορφής

$$y=a \cdot e^{bx}$$

ο συντελεστής συσχέτισης είναι

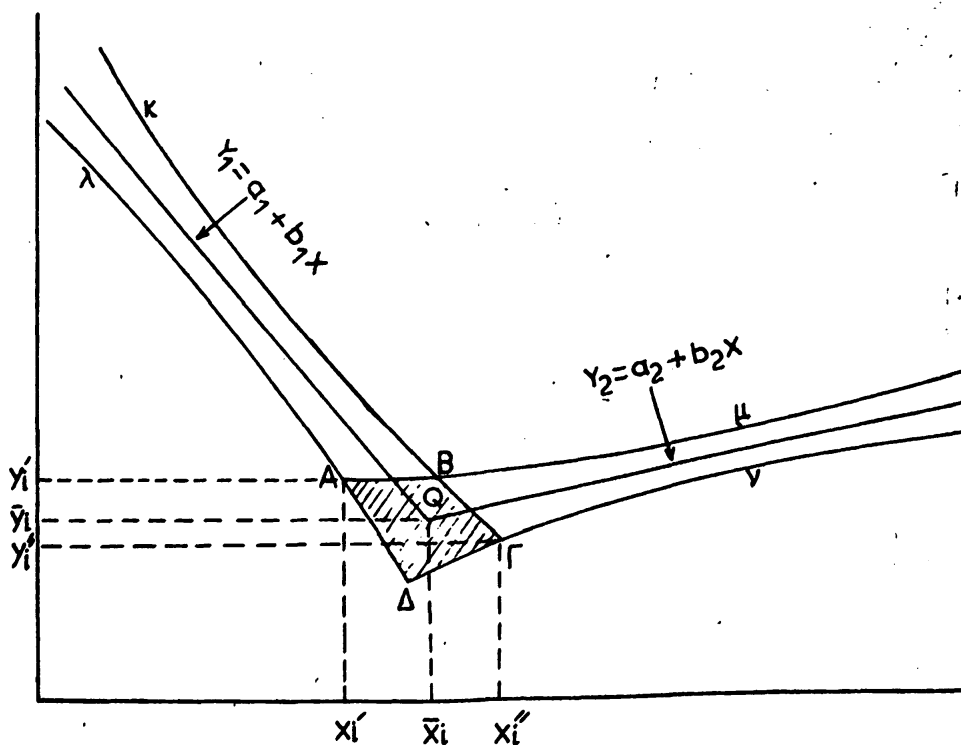
$$r = \frac{b[n \cdot \Sigma (x \cdot \ln y) - \Sigma x \cdot \Sigma \ln y]}{n \Sigma (\ln y)^2 - (\Sigma \ln y)^2} \quad (181)$$

Η ανάλυση συσχέτισης είναι πολύ χρήσιμη μέθοδος στη χημική ανάλυση. Περιπτώσεις που μπορεί η εφαρμογή της να οδηγήσει σε σωστές λύσεις και συμπεράσματα είναι: 1) Όταν θέλουμε να βρούμε εξάρτηση δύο μεταβλητών σ' ένα πείραμα. 2) Στόν έμμεσο προσδιορισμό διαφόρων συστατικών, που είναι δύσκολο να αναλυθούν, όταν είναι γνωστή η εξάρτησή τους από άλλα συστατικά στο δείγμα, που ο προσδιορισμός τους είναι πιο εύκολος ή πιο ακριβής. 3) Μετά την ανάπτυξη μιᾶς αναλυτικής μεθόδου, είναι αναγκαίο πολλές φορές να ξέρουμε, αν υπάρχει κάποιο συστηματικό ή τυχαίο σφάλμα, που εξαρτάται μέ κάποια συνάρτηση από τη συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου συστατικού. Η ανάλυση συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων και των σφαλμάτων, δηλ. ο υπολογισμός της εύθειας συµμεταβολής και της τιμής του συντελεστή συσχέτισης  $r$ , μπορεί να μᾶς δείξει, αν υπάρχει πραγματικά τέτοια εξάρτηση.



### 5. Σφάλμα διατομής δύο γραμμικών συμμεταβολών

Σε περίπτωση γραμμικών όγκομετρήσεων, όπως είναι οι άγωγιμομετρικές, άμπερομετρικές, θερμομετρικές και φωτομετρικές όγκομετρήσεις, τό μετρούμενο μέγεθος (άγωγιμότητα, ρεύμα, απορρόφηση κ.λ.π.) μεταβάλλεται γραμμικά μέ τήν πρόσθήκη του αντιδραστηρίου και μετά τό ισοδύναμο σημείο ή συνάρτηση αλλάζει κλίση. Οι καμπύλες όγκομέτρησης λαμβάνουν τήν μορφή του σχήματος 41.



Σχ. 41. Η σημασία του σημείου διατομής δύο εύθειών συμμεταβολής και ή περιοχή έμπιστοσύνης.

Τό ισοδύναμο σημείο προσδιορίζεται συνήθως γραφικά με πρό-  
έκταση τών δύο εύθύγραμμων τμημάτων.

Από τίσ δύο εξισώσεις τών εύθειών συμμεταβολής  $Y_1 = a_1 + b_1 x$   
καί  $Y_2 = a_2 + b_2 x$ , πού λαμβάνονται μέ τήν μέθοδο τών ελάχιστων  
τετραγώνων, μπορεί νά υπολογισθεῖ τό σημείο τομῆς πού έχει  
συντεταγμένες  $\bar{y}_i$  καί  $\bar{x}_i$ . Οἱ συντεταγμένες  $\bar{y}_i$  καί  $\bar{x}_i$  εὐρί-  
σκονται ἀπό τήν λύση τοῦ συστήματος

$$\bar{y}_i = a_1 + b_1 \bar{x}_i \quad (182)$$

$$\bar{y}_i = a_2 + b_2 \bar{x}_i \quad (183)$$

ὁπότε λαμβάνουμε

$$\bar{x}_i = \frac{|a_2 - a_1|}{|b_2 - b_1|} \quad \text{καί} \quad \bar{y}_i = \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{b_2 - b_1} \quad (184)$$

Ὅπως εἶδαμε στή σελίδα 173, κάθε γραμμή συμμεταβολῆς  
συνδέεται μέ δύο ὑπερβολικά τόξα ἐμπιστοσύνης, ὁπότε τό ση-  
μεῖο τομῆς  $Q(\bar{x}_i, \bar{y}_i)$  συνιστᾷ μία μέση τιμή μέ συγκεκριμένα  
ὅρια ἐμπιστοσύνης πού περιέχονται στήν γραμμοσκιασμένη πε-  
ριοχή. Δηλαδή, κάθε σημείο τῆς γραμμοσκιασμένης επιφάνειας  
εἶναι πιθανό νά εἶναι τό ισοδύναμο σημείο τῆς ὀγκομέτρησης.  
Ἡ τιμή  $\bar{x}_i$  εὐρίσκεται ἀπό τήν προβολή τῆς διατομῆς τών εὐ-  
θειῶν πάνω στόν ἄξονα τών  $x$  καί τά ὅρια ἐμπιστοσύνης  $x_i'$   
καί  $x_i''$  καθορίζονται ἀπό τήν προβολή πάνω στόν ἄξονα  $x$  τῆς  
ἐπιφάνειας πού σχηματίζουν τά σημεία τομῆς τών τεσσάρων ὑ-  
περβολικῶν τόξων  $\kappa, \lambda, \mu$  καί  $\nu$ .

Τό ἀναλυτικό πρόβλημα πού τίθεται σ' αὐτές τίς περιπτώ-  
σεις εἶναι ὁ καθορισμός τοῦ ὀρίου ἐμπιστοσύνης  $x_i' - x_i''$  μέ-  
σα στό ὁποῖο θά βρίσκεται ἡ ἀληθής τιμή τοῦ ισοδυνάμου ση-  
μείου. Γιά νά υπολογίσουμε τό ὄριο ἐμπιστοσύνης  $x_i' - x_i''$  ἀρ-  
κεῖ νά προσδιορίσουμε τίς συντεταγμένες τών σημείων  $A$  καί  
 $\Gamma$ . Τό σημείο  $A$  εἶναι ἡ τομή τών ὑπερβολικῶν τόξων  $\mu$  καί  $\lambda$ .  
Ἀντίθετα τό σημείο  $\Gamma$  εἶναι ἡ τομή τών ὑπερβολικῶν τόξων  $\kappa$ ,  
 $\nu$ . Οἱ εξισώσεις τών τόξων αὐτῶν μποροῦν νά εὑρεθοῦν μέ κα-  
τάλληλη ἐφαρμογή τῆς ἐξισώσεως (154).

Ὁ τρόπος ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου πού περιγράψαμε ἀνωτέρω  
γιά τόν προσδιορισμό τοῦ  $\bar{x}_i$  καί τών ὀρίων ἐμπιστοσύνης  $x_i'$



καί  $x_i$  θα έπεξηγηθεί μέ ένα παράδειγμα.

**Παράδειγμα:** 100,0 ml δείγματος πού περιέχει έγχρωμη ού-  
σία Ο σέ άγνωστη συγκέντρωση  $C_0$  όγκομετρείται μέ ένα έγχρωμο  
άντιδραστήριο Τ. Υποθέτουμε ότι τό σχηματιζόμενο προϊόν Π  
δέν άπορροφά στό μήκος κύματος πού γίνεται ή όγκομέτρηση. Ή  
χημική αντίδραση έκφράζεται μέ τήν έξίσωση



Μέχρι τό ίσοδύναμο σημείο τής όγκομέτρησης ή άπορρόφηση Α  
του μίγματος, δείγμα-προστιθέμενο άντιδραστήριο, έλαττοΰται  
καί μετά τό ίσοδύναμο σημείο αύξάνεται πάλι. Οι μοριακοί  
συντελεστές άπορροφήσεως γιά τήν ούσία Ο καί Τ είναι

$$\epsilon_O = 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \text{καί} \quad \epsilon_T = 5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

καί ή όπτική διαδρομή του δοχείου όγκομέτρησης είναι  $d = 10,0$   
cm. Ή συγκέντρωση του τιτλοδότη είναι  $C_T = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Ζητεί-  
ται νά εύρεθεΐ ή συγκέντρωση  $C_0$  καί νά καθορισθοΰν τά όρια  
μέσα στά όποΐα θα βρίσκεται ή τιμή τής  $C_0$  μέ πιθανότητα 95%.

Πίνακας Πειραματικών Τιμών

| Όγκος τιτλοδότη<br>ml<br>( $x_i$ ) | 1     | 3     | 5     | 7     | 9     |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Άπορρόφηση Α<br>( $y_i$ )          | 1,039 | 0,825 | 0,630 | 0,430 | 0,230 |

---

| Όγκος τιτλοδότη<br>( $x_i$ ) | 11    | 13    | 15    | 17    | 19    |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Άπορρόφηση Α<br>( $y_i$ )    | 0,180 | 0,277 | 0,372 | 0,493 | 0,570 |

Ή άπορρόφηση πού δίνεται στον πίνακα είναι διορθωμένη  
γιά τήν άραίωση, λόγω προσθήκης του τιτλοδότη Τ.

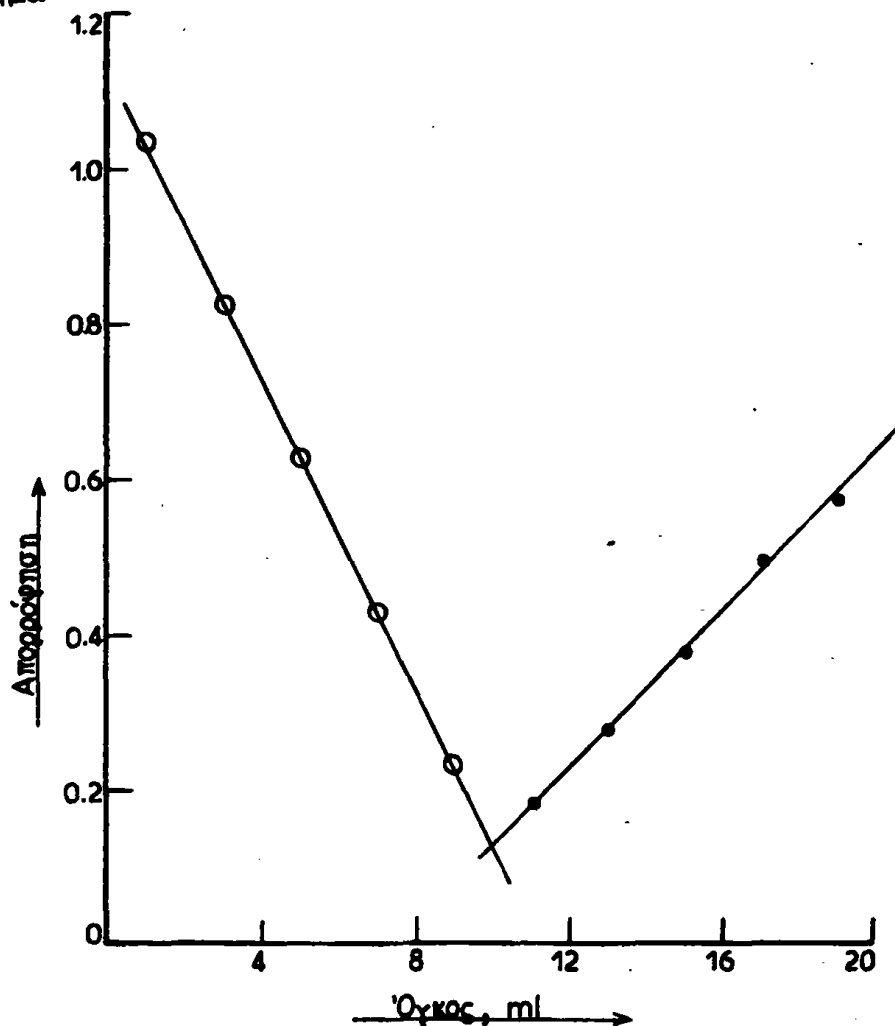
Πρίν προχωρήσουμε στην λύση του προβλήματος θα πρέπει  
έδω νά πούμε ότι ή σχέση (154) λόγω τής (148) μπορεί νά γρα-



φεύγει και ως

$$y_i = a + b \left[ x_i \pm \frac{t(p, v) \cdot s_0}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(\sum x^2 - n\bar{x}^2)}} \right] \quad (186)$$

Ἡ γραφικὴ παράσταση τῶν πειραματικῶν δεδομένων δίνεται στο σχῆμα 42.



Σχ. 42. Καμπύλη μιᾶς φωτομετρικῆς όγκομετρήσεως

Ὅπως φαίνεται ἀπὸ τὸ σχῆμα αὐτὸ τὸ ἰσοδύναμο σημεῖο τῆς φωτομετρικῆς όγκομετρήσεως θά βρίσκεται μεταξύ 9 καὶ 11 ml. Γιά τὰ δύο τμήματα τῆς καμπύλης όγκομετρήσεως ὑπολογίζονται ἀπὸ τὰ πειραματικά δεδομένα οἱ πίνακες τῶν σελίδων 199 καὶ 200

Γιά τὴν ἐξίσωση συμμεταβολῆς  $y_1 = a_1 - b_1 x_1$  τοῦ πρώτου τμήματος τῆς όγκομετρήσεως ὑπολογίζονται, μετὴν βοήθεια τοῦ πίνακα τῆς σελίδας 199, ἀκόμη:



α. Πίνακας αποτελεσμάτων και παραγώγων μεγεθών πρό του ισοδυναμίου σημείου.

| (1)             | (2)                 | (3)               | (4)                           | (5)                  | (6)               | (7)       | (8)   | (9)                          |
|-----------------|---------------------|-------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|-----------|-------|------------------------------|
| $x_i$<br>ml     | $x_i^2$             | $x_i - \bar{x}_1$ | $(x_i - \bar{x}_1)^2$         | Απορρόφ.<br>$y_i$    | $y_i - \bar{y}_1$ | $x_i y_i$ | $y_i$ | $y_i - y_i$                  |
| 1               | 1                   | -4                | 16                            | 1,039                | 0,4081            | 1,039     | 1,034 | 0,005                        |
| 3               | 9                   | -2                | 4                             | 0,825                | 0,1941            | 2,475     | 0,832 | 0,007                        |
| 5               | 25                  | 0                 | 0                             | 0,630                | 0,0009            | 3,150     | 0,631 | 0,001                        |
| 7               | 49                  | +2                | 4                             | 0,430                | -0,2009           | 3,010     | 0,430 | 0,000                        |
| 9               | 81                  | +4                | 16                            | 0,280                | -0,4009           | 2,070     | 0,229 | 0,001                        |
| $\bar{x}_1 = 5$ | $\Sigma x^2 = 1.65$ |                   | $\Sigma (x - \bar{x})^2 = 40$ | $\bar{y}_1 = 0,6309$ |                   |           |       | $\Sigma (y_i - y_i) = 0,014$ |

$$b_1 = -0,1006, \alpha_1 = 1,1342, s_a = 46,74 \cdot 10^{-4}, s_b = 7,9 \cdot 10^{-4}, s_o = 4,96 \cdot 10^{-3}$$



$$b_1 = \frac{\sum(xy) - n \cdot \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sum x^2 - n(\bar{x})^2} = \frac{11,744 - 15,77}{165 - 125} = -0,1006$$

$$a_1 = \bar{y} - b\bar{x} = 0,6309 + (0,10065 \cdot 5) = 1,13415$$

Το πρώτο τμήμα της καμπύλης περιγράφεται από την εξίσωση

$$Y_1 = 1,13420 - 0,1006 \cdot x \quad (187)$$

Για τó τμήμα αυτό της καμπύλης όγκομετρήσεως υπολογίζονται ακόμη τά μεγέθη:

$$s_o = 4,96 \cdot 10^{-3}, \quad s_b = 7,9 \cdot 10^{-4} \quad s_a = 46,74 \cdot 10^{-4}$$

μέ εφαρμογή των τύπων (143) και (144). Η στήλη (8) του πίνακα υπολογίζεται μέ την βοήθεια της εξισώσεως (187) και ή στήλη (9) από τίς τιμές των στηλών (8) και (5) του ίδιου πίνακα.

Μέ τόν ίδιο τρόπο και μέ την βοήθεια του πίνακα της σελ. 201 πού δίνει υπολογισμένα παράγωγα μεγέθη από τά πειραματικά δεδομένα, βρίσκουμε τά αντίστοιχα μεγέθη για τó δεύτερο τμήμα της καμπύλης όγκομετρήσεως.

Για τήν εξίσωση  $Y_2 = a_2 + b_2 x$  του δευτέρου τμήματος της καμπύλης όγκομετρήσεως θά έχουμε:

$$Y_2 = -0,3686 + 0,0498 \cdot x \quad (188)$$

Από τή σχέση (184) βρίσκουμε τίς τιμές του  $\bar{x}_i$  και  $\bar{y}_i$  πού αντιστοιχοῦν στό ίσοδύναμο σημείο χρησιμοποιώντας και τίς τιμές των  $a_1, a_2, b_1$  και  $b_2$  πού βρέθηκαν πιο πάνω.

$$\bar{x}_i = \frac{|a_2 - a_1|}{|b_2 - b_1|} = \frac{|-0,3686 - 1,1342|}{|0,0498 - (-0,1006)|} = 9,99 \text{ ml}$$

$$\bar{y}_i = \frac{a_1 b_2 - a_2 b_1}{b_2 - b_1} = \frac{1,1342 \cdot 0,0498 - |-0,3686 \cdot (-0,1006)|}{0,0498 - (-0,1006)} =$$

$$= \frac{0,05648 - 0,0371}{0,1504} = 0,1288$$



β. Πίνακας αποτελεσμάτων και παραγών μεγεθών μετά τό ισοδύναμο σημείο.

| (1)              | (2)                   | (3)               | (4)                               | (5)                  | (6)               | (7)       | (8)   | (9)                                     |
|------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------|-----------|-------|-----------------------------------------|
| $x_i$<br>ml      | $x_i^2$               | $x_i - \bar{x}_1$ | $(x_i - \bar{x}_1)^2$             | Απορρόφ.<br>$y_i$    | $y_i - \bar{y}_2$ | $x_i y_i$ | $y_i$ | $y_i - \bar{y}_i$                       |
| 11               | 121                   | -4                | 16                                | 0,180                | -0,1984           | 1,98      | 0,179 | 0,001                                   |
| 13               | 169                   | -2                | 4                                 | 0,277                | -0,1014           | 3,601     | 0,279 | 0,002                                   |
| 15               | 225                   | 0                 | 0                                 | 0,372                | -0,0054           | 5,58      | 0,378 | 0,006                                   |
| 17               | 289                   | 2                 | 4                                 | 0,493                | +0,1146           | 8,381     | 0,478 | 0,015                                   |
| 19               | 361                   | 4                 | 16                                | 0,570                | +0,1916           | 10,83     | 0,578 | 0,008                                   |
| $\bar{x}_2 = 15$ | $\Sigma x_i^2 = 1165$ |                   | $\Sigma (x_i - \bar{x}_1)^2 = 40$ | $\bar{y}_2 = 0,3784$ |                   |           |       | $\Sigma (y_i - \bar{y}_i) =$<br>= 0,032 |

$$b_2 = 0,0498, \alpha_2 = -0,3686, s_a = 2,5 \cdot 10^{-2}, s_b = 1,66 \cdot 10^{-3}, s_o = 10,5 \cdot 10^{-3}$$



Γιά νά ὑπολογίσουμε τό κατώτερο  $x_i'$  καί ἀνώτερο  $x_i''$  ὄριο, μέσα στό ὁποῖο θά βρίσκεται ἡ τιμή  $\bar{x}_1$  ὑπολογίζουμε τήν τετμημένη τῶν σημείων Α καί Γ. Τά τόξα λ καί μ τέμνονται στό σημεῖο Α καί τά τόξα κ καί ν στό σημεῖο Γ.

Μέ χρήση τῆς ἐξισώσεως (186) καί τῶν τιμῶν πού βρήκαμε πιο πάνω γιά τα  $a_1, a_2, b_1, b_2$  κ.λ.π. μπορούμε νά γράψουμε τίς ἐξισώσεις τῶν ὑπερβολικῶν τόξων πού σχετίζονται μέ τίς εὐθεῖες συμμεταβολῆς,  $Y_1 = a_1 + b_1 \cdot x$  καί  $Y_2 = a_2 + b_2 \cdot x$ . Ἡ τιμή τοῦ  $t(p, v)$  γιά  $p=0,05$  καί  $v=3$  εἶναι 2,353. Ὁ ἀριθμός τῶν σημείων σέ κάθε εὐθεία εἶναι  $n=5$ .

Οἱ ἐξισώσεις τῶν τόξων λ, μ, κ καί ν δίνονται ἀντίστοιχα ἀπό τίς σχέσεις (189), (190), (191) καί (192).

$$Y_1 = 1,1342 - 0,1006 \cdot x_i - 2,353 \cdot 4,96 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{5} + \frac{(x_i - 5)^2}{40}} \quad (189)$$

$$Y_2 = -0,3686 + 0,0498 \cdot x_i + 2,353 \cdot 10,5 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{5} + \frac{(x_i - 15)^2}{40}} \quad (190)$$

$$Y_1 = 1,1342 - 0,1006 \cdot x_i + 2,353 \cdot 4,96 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{5} + \frac{(x_i - 5)^2}{40}} \quad (191)$$

$$Y_2 = -0,3686 + 0,0498 \cdot x_i - 2,353 \cdot 10,5 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{5} + \frac{(x_i - 15)^2}{40}} \quad (192)$$

Οἱ ἐξισώσεις (189) καί (190) γιά  $Y_i' = Y_1 = Y_2$  καί  $x_i = x_i'$  μᾶς δίνουν τίς συντεταγμένες τοῦ σημείου Α. Οἱ ἐξισώσεις (191) καί (192) γιά  $Y_i'' = Y_1 = Y_2$  καί  $x_i = x_i''$  μᾶς ἐπιτρέπουν νά ὑπολογίσουμε τίς συντεταγμένες τοῦ σημείου Γ.

Οἱ εὐρισκόμενες τιμές εἶναι  $x_i' = 9,66$  ml καί  $x_i'' = 10,32$  ml. Ἀπαντώντας στό ἀρχικό ἐρώτημα τοῦ προβλήματος ὑπολογίζουμε τήν συγκέντρωση τῆς οὐσίας Ο στό ἀρχικό δείγμα καί βρίσκουμε

$$C_o = \frac{9,99 \cdot C_T}{100,0} = \frac{9,99 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4}}{100} = 9,99 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Τά ὄρια ἀξιοπιστίας εἶναι

$$C_o' = \frac{9,66 \cdot 10^{-4}}{100} = 9,66 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \text{καί} \quad C_o'' = \frac{10,32 \cdot 10^{-4}}{100} = 1,032 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$



Ἡ μεθοδολογία πού δόθηκε στήν παράγραφο αὐτή καί ἐφαρμόσθηκε στήν περίπτωση μιᾶς φωτομετρικῆς ὀγκομετρήσεως βρίσκει ἐφαρμογή σέ κάθε φυσικό ἢ χημικό φαινόμενο κατά τό ὁποῖο μελετᾶται ἓνα μέγεθος πού ἀκολουθεῖ μιᾶ συνάρτηση μέ σημεῖο καμπῆς (σημεῖα λ ἀλλαγῆς φάσεων, εὐτηκτικά σημεῖα, ἀγωγιμομετρικές ὀγκομετρήσεις κλπ.) δηλ. ἀλλαγῆς τοῦ ρυθμοῦ μεταβολῆς του σέ συνάρτηση μιᾶς μεταβλητῆς παραμέτρου. Φαινόμενα τῶν ὁποίων ἡ γραφική παράσταση εἶναι σιγμοειδῆς ὅπως π.χ. οἱ καμπύλες ποτενσιομετρικῶν ὀγκομετρήσεων, ὀγκομετρήσεων καθιζήσεως, ὀγκομετρήσεων ὀξειδοαναγωγῆς κλπ. μποροῦν νά ἐπεξεργασθοῦν μέ τήν μεθοδολογία αὐτή ἀφοῦ προηγουμένως μετασχηματισθοῦν σέ δύο εὐθεῖες συµμεταβολῆς μέ διαφορετικές κλίσεις.

Τέτοια παραδείγματα μετασχηματισμοῦ δόθηκαν στίς σελίδες 159-161 ὅπου καμπύλες ὀγκομετρήσεως διαφόρων τύπων, μετατρέπονται σέ διαγράμματα Gran.



## Κεφάλαιο XII

# Σφάλματα καί πηγές σφαλμάτων κατά τίς μετρήσεις ραδιενέργειας

### 1. Γενικά

Τα πυρηνικά φαινόμενα, όπως είναι η πυρηνική διάσπαση ή η έκπομπή σωματιδίων από ένα στόχο πού έχει ακτινοβοληθεῖ, συμβαίνουν τυχαῖα. Ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ραδιενέργεια  $R$  ἐνός δείγματος σε χρόνο  $t$  δίνεται ἀπό τήν σχέση,

$$R_t = \frac{dN_t}{dt} = -\lambda N_t \quad (193)$$

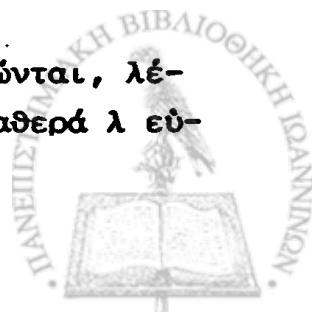
Ἡ σχέση αὐτή συμφωνεῖ μέ τίς παρατηρήσεις ὅτι ἡ ραδιενέργεια εἶναι πυρηνικό φαινόμενο (εκπομπή ἐνός σωματιδίου ἀπό ἕναν ἀτομικό πυρήνα), ὅτι εἶναι ἀνάλογη μέ τόν ρυθμό μειώσεως τοῦ ἀριθμοῦ  $N_t$  τῶν ὑποψηφίων νά διασπασθοῦν πυρήνων καί ὅτι ὁ ρυθμός μειώσεως ἀκολουθεῖ ἐκθετική συνάρτηση,

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (194)$$

$N_0$  = ὁ ἀριθμός τῶν ὑποψηφίων νά διασπασθοῦν πυρήνων σέ χρόνο  $t = 0$

$\lambda$  = ἡ σταθερά ραδιενεργοῦ διασπάσεως πού σχετίζεται μέ τήν πιθανότητα ἐνός πυρήνα νά διασπασθεῖ.

Ὁ χρόνος  $t_{\frac{1}{2}}$ , στον ὁποῖο μισά ἀπό τά άτομα διασπώνται, λέγεται ἡμιπερίοδος ζωῆς. Ἡ σχέση τοῦ  $t_{\frac{1}{2}}$  μέ τήν σταθερά  $\lambda$  εὐ-



ρίσκεται όταν στην εξίσωση (194) αντικαταστήσουμε  $N_t = N_0/2$  και  $t = t_{1/2}$ ,

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \quad (195)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (196)$$

Ως μονάδα της ραδιενέργειας λαμβάνεται το dpm ή dps πού είναι ο αριθμός των πραγματικών διασπάσεων στο πρώτο λεπτό ή στο δευτερόλεπτο αντίστοιχα. (dpm = disintegrations per minute).

Η μονάδα dps λέγεται και Becquerel (Bq). Μία μεγαλύτερη μονάδα μέτρησης της ραδιενέργειας R είναι το Curie (Ci). Ένα Ci ίσοῦται με  $3,7 \times 10^{10}$  dps (Bq). Επίσης χρησιμοποιούνται συχνά και οι μονάδες  $1 \text{ mCi} = 3,7 \times 10^7$  dps και  $1 \mu\text{Ci} = 3,7 \times 10^4$  dps.

Στό σημείο αυτό και σύμφωνα μ'αυτά πού θά έκτεθοῦν πιο κάτω, θά πρέπει νά αντιδιαστείλουμε τίς έννοιες ρυθμός διασπάσεων (disintegration rate) και ρυθμός ώθήσεων (counting rate).

Ο ρυθμός ώθήσεων πού καταγράφουμε (άπαρριθμοῦμε) σέ μία διάταξη μέτρησης ραδιενέργειας δεν ταυτίζεται πάντοτε μέ τον πραγματικό αριθμό των πυρηνικών συμβάντων. Ο ρυθμός ώθήσεων είναι ένα σύνολο ηλεκτρικών σημάτων πού παράγει ο ανιχνευτής και καταγράφει ο άπαρριθμητής, αποτελοῦν μέτρο τοῦ πραγματικοῦ ρυθμοῦ διασπάσεων, αλλά πού μπορεῖ νά είναι λιγώτερα ή περισσότερα από τίς πυρηνικές διασπάσεις. Τό αποτέλεσμα αυτό έκφράζεται σέ ώθήσεις ανά πρώτο λεπτό cpm (counts per minute) ή ώθήσεις ανά δευτερόλεπτο cps (counts per second).

## 2. Παράγοντες πού επηρεάζουν μία μέτρηση ραδιενέργειας

Η τυχαία φύση τοῦ φαινομένου της πυρηνικής διάσπασης έχει σάν συνέπεια τήν αναγκαιότητα συλλογής μεγάλου αριθμοῦ πυρηνικών συμβάντων προκειμένου νά ὑπολογισθεῖ με ακρίβεια ἡ ραδιενέργεια ενός δείγματος. Κατά τήν μέτρηση της ραδιενέργειας πρέπει νά λαμβάνονται ὑπόψη οἱ ἑξῆς παράγοντες πού



ὑπεισέρχονται στή μέτρηση: i) Τό σωματίδιο ἢ κβάντο πού ἐκπέμπεται ἀπό τό δεῖγμα δέν φθάνει πάντοτε στόν δραστικό χῶρο τοῦ ἀνιχνευτή λόγω πιθανῆς ἀπορροφήσεώς του ἀπό τό παράθυρο τοῦ ἀνιχνευτή ἢ ἀκόμη καί ἀπό τό στρώμα τοῦ ἀέρα πού μεσολαβεῖ στήν διαδρομή του πρὸς αὐτόν. ii) Ὁ ἀνιχνευτής δέν ἔχει συντελεστή ἀποδόσεως 1. Αὐτό σημαίνει ὅτι γιά κάθε σωματίδιο πού ἐκπέμπεται ἀπό τό δεῖγμα δέν δίνει ὅπωςδήποτε μιὰ καί μόνον ἠλεκτρική ῥοή. Μερικά σωματίδια εἶναι δυνατόν νά μὴν καταγραφοῦν ἀπὸ τὸν ἀνιχνευτή καὶ ἄλλα νά δώσουν περισσότερες ἀπὸ μιὰ ῥοῆσεις, λόγω παραλλήλων δευτεροταγῶν φαινομένων. iii) Τό [διο τό δεῖγμα αὐτοαπορροφεῖ ἓνα ποσοστὸ τῶν ἐκπεμπομένων σωματιδίων ἢ κβάντων πρὶν αὐτὰ φθάσουν στόν δραστικό χῶρο τοῦ ἀνιχνευτή. Αὐτό συμβαίνει ἐπειδὴ κάθε δεῖγμα ἔχει ἓνα πεπερασμένο πάχος. iv) Λόγω τῆς γεωμετρικῆς διάταξεως δείγματος-ἀνιχνευτή, φθάνουν σ' αὐτόν μόνον ἐκεῖνα τὰ σωματίδια πού περιέχονται μέσα σέ μιὰ ὠρισμένη στερεὰ γωνία, πού μπορεῖ νά εἶναι μικρότερη ἀπὸ 4π. v) Σέ περίπτωση ἰσχυρῶν ραδιενεργῶν δειγμάτων ὁ ἀνιχνευτής δέν μπορεῖ νά διακρίνει ξεχωριστὰ ὅλα τὰ πυρηνικά συμβάντα γιατί αὐτὰ φθάνουν μέ ρυθμὸ πολὺ μεγαλύτερο ἀπ' ὅτι ἐπιτρέπει ἡ διακριτικὴ ικανότητά του. Ὑπάρχουν δηλαδή ἀπώλειες ῥοῆσεων λόγω συμπτώσεων. vi) Στατιστικοὶ νόμοι ἐπιτρέπουν τὴν πρόβλεψη τοῦ μεγέθους τῆς ἀπόκλισης γύρω ἀπὸ τὴν ἀληθῆ τιμὴ τῆς ραδιενέργειας καθὼς καί τὴν πιθανότητα νά παρατηρηθεῖ μιὰ δεδομένη ἀπόκλιση ἀπὸ τὴν ἀληθῆ τιμή.

Συμπεραίνουμε λοιπὸν ὅτι ὁ ρυθμὸς ῥοῆσεων πού καταγράφονται ἀπὸ μιὰ μετρητικὴ διάταξη ραδιενεργείας δέν εἶναι πάντοτε ἴσος μέ τὸν πραγματικὸ ρυθμὸ διασπάσεων τῶν ραδιενεργῶν πυρήνων ἐνός δείγματος. Ἄν παραστήσουμε με  $I$  τὸν ἀριθμὸ ῥοῆσεων στήν μονάδα τοῦ χρόνου καί με  $R$  τὴν ραδιενέργεια τοῦ δείγματος, δηλ. τὸν πραγματικὸ ἀριθμὸ τῶν διασπάσεων στήν μονάδα τοῦ χρόνου, τότε μεταξὺ αὐτῶν τῶν δύο μεγεθῶν ὑπάρχει ἡ παρακάτω σχέση:

$$I = n \cdot R + U$$



όπου  $n$  είναι ένας συντελεστής που περιλαμβάνει όλους τους παράγοντες που προαναφέρθηκαν και που υπεισέρχονται στην μέτρηση.  $U$  είναι τό υπόστρωμα (background), δηλ. παράσιτες ώθήσεις που καταγράφονται από τόν μετρητή και που δέν έχουν καμιά σχέση μέ τό μετρούμενο δείγμα. Συνήθως είναι ηλεκτρονικοί θόρυβοι ή ώθήσεις που όφείλονται στην κοσμική ακτινοβολία που φθάνει στόν εύαίσθητο χώρο του άνιχνευτή.

Ό συντελεστής  $n$  είναι συνήθως μικρότερος από τήν μονάδα και μπορεί να υπολογισθεϊ από τή σχέση

$$n = n_D (1-\alpha) \cdot (1-s) \cdot (1-r) \cdot g \quad (198)$$

όπου οί παράγοντες  $n_D$ ,  $(1-\alpha)$ ,  $(1-s)$ ,  $(1-r)$ ,  $g$  έχουν σχέση μέ τίς "άτέλειες" που εισάγονται κατά τή μέτρηση.

$n_D$  = συντελεστής τών ώθήσεων που δίνει ό άνιχνευτής γιά κάθε σωματίδιο ή κβάντο.

$\alpha$  = Τό ποσοστό απορρόφησης τής ακτινοβολίας από τό παράθυρο του άνιχνευτή.

$s$  = Τό ποσοστό αύτοαπορρόφησης τής μετρούμενης ακτινοβολίας από τό δείγμα (λόγω του πεπερασμένου πάχους του).

$r$  = ό νεκρός χρόνος του άνιχνευτή, δηλ. ό χρόνος που χρειάζεται να επανέλθει στην κανονική του κατάσταση μετά τήν μέτρηση ενός σωματιδίου ή ενός κβάντου. Όσο πιο μικρός είναι ο χρόνος αυτός, τόσο οί άπώλειες λόγω συμπτώσεων είναι μικρότερες.

$g$  = ό γεωμετρικός παράγων που έξαρτάται από τήν γεωμετρική διάταξη του άνιχνευτή σε σχέση μέ τό δείγμα (βλέπε σχήμα 43).

Γιά άνιχνευτές Geiger-Müller και άνιχνευτές σπινθηρισμού μέ κρύσταλλο ή τιμή του  $g$  είναι περίπου 0,1. Γιά έναν άνιχνευτή Ιονισμού  $2\pi$  το  $g \approx 0,5$ , ενώ για άνιχνευτές  $4\pi$ , για άνιχνευτές υγρών φθοριστών και για κρυστάλλους NaI του τύπου πηγαδιού το  $g \approx 1$ .

Ό γεωμετρικός παράγων  $g$  μπορεί να προσδιορισθεϊ μέ μέτρηση γνωστών προτύπων δειγμάτων.

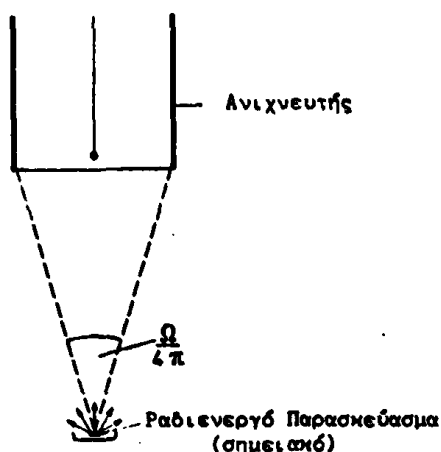


Ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστή αὐτοαπορρόφησης  $s$  ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ εἶδος τῆς μετρούμενης ἀκτινοβολίας. Γιά  $\gamma$ -ἀκτινοβολία ἰσχύει  $s \approx 0$ . Γιά  $\beta$ -ἀκτινοβολία ἔχει σημασία τὸ πάχος τοῦ παρασκευάσματος καὶ γιά πολὺ λεπτά παρασκευάσματα ἡ τιμὴ τοῦ  $s$  τείνει πάλι πρὸς τὸ μηδέν. Γιά  $\beta$ -ἀκτινοβολία χαμηλῆς ἐνέργειας καὶ γιά  $\alpha$ -ἀκτινοβολία, ἀκόμα καὶ γιά λεπτά παρασκευάσματα, τὸ σφάλμα ἀπὸ αὐτοαπορρόφηση τῆς ἀκτινοβολίας γίνεται σημαντικὰ μεγάλο.

Ὁ διορθωτικὸς συντελεστὴς  $r$  (νεκρὸς χρόνος τοῦ ἀνιχνευτῆ) παίζει σημαντικὸ ρόλο στοὺς ἀνιχνευτὲς Geiger-Muller, οἱ ὁποῖοι εἶναι σχετικὰ ἀργοὶ ἀνιχνευτὲς. Στούς ἄλλους ἀνιχνευτὲς τὸ σφάλμα αὐτὸ εἶναι σημαντικὸ μόνο γιά δείγματα πολὺ ὑψηλῆς ραδιενέργειας. Ἡ διόρθωση γιά τὴν ἀπώλεια ὠθήσεων λόγῳ τοῦ  $r$  μπορεῖ νά γίνῃ γραφικὰ ἀπὸ διαγράμματα, ἢ ὑπολογιστικὰ μέ τὴν σχέση,

$$I = \frac{I'}{1 - I' \cdot r} \quad (199)$$

( $r$  = ὁ νεκρὸς χρόνος σέ μονάδες χρόνου πού μετρίεται καὶ τὸ  $I'$ . Το  $I'$  εἶναι ὁ μετρούμενος ρυθμὸς ὠθήσεων καὶ  $I$  ὁ ρυθμὸς ὠθήσεων ἀν δέν ὑπῆρχαν ἀπώλειες λόγῳ νεκροῦ χρόνου).



Σχ. 43. Γεωμετρικὴ διάταξη δείγματος-ἀνιχνευτῆ

Γιά νά διορθώσουμε τίς ἀπώλειες λόγῳ συμπτώσεων, ὅταν ἡ ραδιενέργεια τοῦ δείγματος εἶναι ὑψηλὴ, ὑπάρχουν δύο μέθοδοι προσδιορισμοῦ τοῦ  $r$ :

α) Ἡ κατασκευή μιᾶς καμπύλης ἀναφορᾶς μέ σειρά δειγμάτων πού παίρνουμε μέ ἀραίωση τοῦ ἰσχυροῦ δείγματος ἢ μέ μιὰ σειρά προτύπων δειγμάτων γνωστῆς ραδιενέργειας.



β) Ἡ μέτρηση δύο δειγμάτων πρῶτα χωριστά καὶ κατόπιν καὶ τῶν δύο μαζί. Στὴν δεύτερη περίπτωση ὁ νεκρὸς χρόνος τοῦ ἀνιχνευτῆ ἢ ὁ χρόνος διάκρισης δύο ὠθήσεων  $r$  δίνεται ἀπὸ τὴν σχέση,

$$r = \frac{I_1 + I_2 - I_{1,2} - U}{2 I_1 I_2} \quad (200)$$

ὅπου  $I_1$  καὶ  $I_2$  εἶναι οἱ ρυθμοὶ ὠθήσεων μὲ τὸ ὑπόστρωμα γιὰ τὰ δείγματα 1 καὶ 2 ἀντίστοιχα καὶ  $I_{1,2}$  εἶναι ὁ ρυθμὸς ὠθήσεων τῶν δύο δειγμάτων μαζί καὶ μὲ τὸ ὑπόστρωμα  $U$ .

Ὁ ρυθμὸς ὠθήσεων γιὰ τὸ ὑπόστρωμα  $U$  προσδιορίζεται μὲ ξεχωριστό πείραμα.

Στὴν περίπτωση σχετικῶν μετρήσεων, ὅποτε τὸ ἄγνωστο καὶ τὸ πρότυπο δείγμα μετροῦνται μὲ τὴν ἴδια μετρητικὴ διάταξη καὶ στίς ἴδιες συνθήκες, οἱ τιμές τῶν παραγόντων  $\eta_D$ ,  $g$  καὶ  $a$  παραμένουν οἱ ἴδιες. Ὄταν συγκρίνονται δείγματα μὲ ραδιενέργεια  $\alpha$ - καὶ  $\beta$ - πρέπει νὰ λαμβάνεται σοβαρά ὑπ' ὄψη ἡ διαφορετικὴ τιμὴ τοῦ  $s$  γιὰ τίς δύο ἀκτινοβολίες. Στὴν περίπτωση ἀπολύτων μετρήσεων, οἱ τιμές ὅλων τῶν παραγόντων πού εἰσέρχονται στὴν σχέση (198), πρέπει νὰ εἶναι γνωστὲς μὲ ἀκρίβεια. Γιὰ τὴν ἀκρίβεια τοῦ ἀποτελέσματος μεγάλη σημασία ἔχει καὶ τὸ στατιστικὸ σφάλμα γιὰ τὸ ὁποῖο θὰ μιλήσουμε πιὸ κάτω.

### 3. Στατιστικὸ σφάλμα τῶν μετρήσεων ραδιενέργειας

Ἐπειδὴ ἡ ραδιενεργὸς διάσπαση εἶναι ἓνα τυχαῖο φαινόμενο (δηλ. δὲν γνωρίζουμε ἀκριβῶς πότε ἓνας συγκεκριμένος πυρήνας θὰ διασπασθεῖ, ἀλλὰ μόνο τὴν πιθανότητα νὰ συμβεῖ αὐτό), οἱ ρυθμοὶ διασπάσεων θὰ δείχνουν τίς διακυμάνσεις πού προβλέπονται ἀπὸ τὴν στατιστικὴ τοῦ φαινομένου.

Ὁ τυχαῖος χαρακτήρας τῆς ραδιενεργοῦ ἐκπομπῆς ἀποδείχθηκε ἀπὸ παρατηρήσεις τῶν διακυμάνσεων τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σωματιδίων πού ἐκπέμπονται ἀπὸ μίαν ραδιενεργὴ πηγή σὲ ἓνα καθωρισμένο χρονικὸ διάστημα. Ἄν  $\mu$  εἶναι ὁ ἀναμενόμενος ἀριθμὸς τῶν διασπάσεων, ἡ πιθανότητα νὰ παρατηρήσουμε  $X$  διασπάσεις ὑπολογίζεται ἀπὸ τὴν σχέση πού περιγράφει τὴν κατανομὴ Poisson



γιά τυχαία φαινόμενα

$$P_{(\mu, n)} = \frac{\mu^x e^{-\mu}}{x!} \quad (201)$$

Μιά τέτοια κατανομή για  $\mu = 6,5$  δίνεται στο σχήμα 7 και τον πίνακα II της σελίδας 25.

Στήν πραγματικότητα οι πυρηνικές διασπάσεις ακολουθούν μία διωνυμική κατανομή, όπου ο αριθμός των πυρήνων που πρόκειται να διασπασθούν είναι πάρα πολύ μεγάλος και η πιθανότητα να συμβεί αυτό είναι πολύ μικρή.

Η τυπική απόκλιση για μία διωνυμική κατανομή δίνεται από την σχέση

$$\sigma = \sqrt{n \cdot p \cdot q} \quad (202)$$

Στήν περίπτωση των πυρηνικών διασπάσεων το  $n$  είναι ο αριθμός  $N_0$  των υποψηφίων να διασπασθούν πυρήνων,  $p$  είναι η πιθανότητα να διασπασθεί και  $q$  η πιθανότητα να μην διασπασθεί ένας συγκεκριμένος πυρήνας.

Προφανώς ισχύει:

$$p = \frac{M}{N_0} = \frac{N_0 - N_t}{N_0} = 1 - e^{-\lambda t} \quad (203)$$

$$\text{και} \quad q = 1 - p = 1 - (1 - e^{-\lambda t}) = e^{-\lambda t} \quad (204)$$

Το  $M$  είναι ο αριθμός των πυρήνων που έχουν διασπασθεί στον χρόνο  $t$ .

Με τις κατάλληλες αντικαταστάσεις η σχέση (202) γίνεται,

$$\sigma_M = \sqrt{N_0 (1 - e^{-\lambda t}) \cdot e^{-\lambda t}} = \sqrt{M \cdot e^{-\lambda t}} \quad (205)$$

Στήν πράξη το  $\lambda t$  είναι συνήθως μικρό (ο χρόνος μέτρησης είναι μικρός σε σχέση με την ημιπερίοδο ζωής) και σαν συνέπεια ο παράγων  $e^{-\lambda t} \rightarrow 1$ , όταν  $\lambda t \rightarrow 0$ .

Η σχέση (205) γράφεται τελικά



$$\sigma_M = \sqrt{M} \quad (206)$$

και δίνει την δυνατότητα υπολογισμού της τυπικής αποκλίσεως από τον ίδιο τον αριθμό των συμβάντων που έχουν απαριθμηθεί. Βλέπουμε έδω ένα παράδειγμα μιᾶς πολύ ενδιαφέρουσας ιδιότητας της διωνυμικής κατανομῆς που επαληθεύεται καί στην κατανομή Poisson. Ἡ ιδιότητα αὐτή ἀφορᾷ τὴν ἀπλή σχέση μεταξύ τῆς ἀληθοῦς τιμῆς καί τῆς ἀληθοῦς παραλλακτικότητας  $\sigma^2$  γιὰ τίς κατανομές αὐτές. Συνέπεια αὐτοῦ τοῦ γεγονότος εἶναι ὅτι μιὰ καί μόνο μέτρηση ραδιενέργειας μᾶς δίνει μιὰ ἐκτίμηση γιὰ τὴν ἀληθὴ τιμὴ  $\mu$  ( $\mu = M/t$ ) καί τὴν τυπικὴ ἀπόκλιση  $\sigma_\mu$  ( $\sigma_\mu = \sqrt{M}/t$ ). Αὐτό δέν συμβαίνει σέ φαινόμενα πού ὑπακούουν στὴν συνήθη κατανομή Gauss. Για παράδειγμα ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση μιᾶς ἀνάγνωσης ἀναλογικῶν ὀργάνων, ὅπως ἑνός θερμομέτρου, μιᾶς προχοῖδας, ἑνός κανόνα γιὰ μέτρηση μηκῶν, ἑνός βολτομέτρου κλπ., δέν μπορεῖ νὰ ἐκτιμηθεῖ μόνο μέ μιὰ μέτρηση καί ὅπωςδήποτε δέν εἶναι ἴση μέ τὴν τετραγωνικὴ ρίζα τῆς τιμῆς τοῦ μεγέθους πού μετροῦμε.

Τό ἐρώτημα πού τίθεται στὴν συνέχεια εἶναι ποιά θά εἶναι τὸ ἀποτέλεσμα γιὰ τὸν υπολογισμό τῆς τυπικῆς ἀπόκλισης  $\sigma$  σ' ἓνα πείραμα, στὸ ὁποῖο ὁ χρόνος μέτρησης  $t$  εἶναι σχετικὰ μεγάλος συγκρινόμενος μέ τὴν ἡμιπερίοδο ζωῆς  $t_{1/2}$ . Εἶναι εὐκολο νὰ συμπεράνουμε ὅτι, ὅταν  $\lambda t \rightarrow \infty$  τὸ  $e^{-\lambda t} \rightarrow 0$  καί ὅτι τὸ ὄριο τοῦ  $\sigma = \sqrt{\mu e^{-\lambda t}}$  θά εἶναι τὸ μηδέν. Ἡ φυσικὴ σημασία τοῦ ἀποτελέσματος αὐτοῦ εἶναι προφανής. Ἄν ξεκινήσουμε μέ  $N_0$  ἄτομα καί περιμένουμε τόσο χρόνο γιὰ νὰ διασπασθοῦν ὅλοι οἱ πυρῆνες, τότε ὁ ἀριθμὸς τῶν διασπάσεων πού θά ἀπαριθμήσουμε θά εἶναι  $N_0$  καί δέν θά ὑπάρχει διακύμανση στὴν τιμὴ αὐτή.

Ἡ σχέση (206) μᾶς φανερώνει ὅτι οἱ ρυθμοὶ διασπάσεως πού προσδιορίζουμε ὅταν μετροῦμε ραδιενεργὰ δείγματα εἶναι τόσο πιὸ ἀκριβεῖς, ὅσο πιὸ μεγάλος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν "συμβάντων" πού ἀπαριθμοῦμε γιὰ νὰ τοὺς υπολογίσουμε. Ἐτσι γιὰ ἀριθμὸ ὠθήσεων  $M = 100$  πού ἀπαριθμοῦνται σ' ἓνα λεπτὸ, ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση θά εἶναι  $\sigma = \sqrt{100} = 10$  ὠθήσεις καί τὸ ἀποτέλεσμα θά δοθεῖ ὡς  $I = 100 \pm 10$  cpm (ὑποτίθεται ὅτι  $U = 0$ ).



Για αριθμό ώθησεων  $M = 10000$ , σε χρόνο  $t = 100 \text{ min}$ , η τυπική απόκλιση για τό αποτέλεσμα θα είναι  $\sigma_M = \sqrt{10000} = 100$  ώθησεις και ο ρυθμός διασπάσεως θα γραφεί  $I = (10000 \pm 100)/100 = 100 \pm 1 \text{ cpm}$  ( $I = M/t$ ). Για τήν τυπική απόκλιση του ρυθμού ώθησεων  $I$  ισχύει

$$\sigma_I = \frac{\sqrt{M}}{t} = \frac{\sqrt{I \cdot t}}{t} = \sqrt{\frac{I}{t}} \quad (207)$$

Η σχέση (207) φανερώνει ότι τό σφάλμα για τόν προσδιορισμό του  $I$  γίνεται τόσο μικρότερο όσο πιο μεγάλος είναι ο χρόνος τής μέτρησης  $t$  και ότι μπορεί νά ελαττωθεῖ ἀπεριόριστα.

Επειδή και ο ρυθμός τών ώθησεων του υποστρώματος  $U$  υπόκειται επίσης σέ στατιστικές διακυμάνσεις θα πρέπει πάντοτε και τό σφάλμα από τήν μέτρηση του υποστρώματος νά λαμβάνεται υπ'όψη.

Επειδή η πραγματική τιμή τής ραδιενέργειας υπολογίζεται από τήν σχέση  $R = I - U$  (δταν το  $n = 1$  στην εξίσωση 198), η τυπική απόκλιση για τήν μέτρηση του  $R$  θα δίνεται από τήν σχέση

$$\sigma_R = \sqrt{\sigma_I^2 + \sigma_U^2} \quad (208)$$

Η τυπική απόκλιση του υποστρώματος υπολογίζεται από τήν σχέση  $\sigma_U = \sqrt{U/t}$ , όπου  $t$  είναι ο χρόνος μέτρησης του υποστρώματος και  $U$  είναι ο αριθμός τών ώθησεων, πού οφείλονται στό υπόστρωμα, στην μονάδα του χρόνου.

Τό υπόστρωμα αποκτᾷ σημαντικότητα κατά τίς μετρήσεις ραδιενέργειας, δταν ο λόγος  $I/U$  είναι μικρότερος του 20, διότι τότε είναι δύσκολο νά μετρήσουμε ἕνα δείγμα μέ ἀκρίβεια, δταν ο ρυθμός διασπάσεως είναι μόλις λίγο μεγαλύτερος από τόν ρυθμό του υποστρώματος. Στην περίπτωση αὐτή μπορούμε νά προκαθορίσουμε τόν λόγο τών χρόνων μετρήσεως του υποστρώματος,  $t_U$  και του δείγματος  $t_I$  από την σχέση

$$\frac{t_U}{t_I} = \sqrt{\frac{U}{I}} \quad (209)$$



Τά μεγέθη  $U$  και  $I$  προσδιορίζονται με προκαταρκτικά πειράματα.

#### 4. Παραδείγματα

1<sup>ο</sup> Παράδειγμα: Μέτρηση δείγματος για 10 min έδωσε 1600 διασπάσεις συνολικά. Τό υπόστρωμα μετρήθηκε για 15 min και καταγράφηκαν συνολικά 450 ώθήσεις. Νά βρεθεί η ραδιενέργεια  $R$  του δείγματος σε dpm (διασπάσεις ανά ένα min).

$$I = \frac{1600}{10} = 160 \text{ cpm} \quad \sigma_I = \frac{1600}{10} = 4 \text{ cpm}$$

$$U = \frac{450}{15} = 30 \text{ cpm} \quad \sigma_U = \frac{450}{15} = 1,41 \text{ cpm}$$

$$R = I - U = (160 - 30) \text{ dpm} = 130 \text{ dpm}$$

$$\sigma_R = \sqrt{\sigma_I^2 + \sigma_U^2} = \sqrt{4^2 + (1,2)^2} = 4,2. \text{ Τό αποτέλεσμα θα δοθεί ως}$$

$$R = (130 \pm 4,2) \text{ dpm}$$

2<sup>ο</sup> Παράδειγμα: Ραδιενεργό δείγμα μετριέται με ανιχνευτή που έχει νεκρό χρόνο  $\tau = 200 \text{ } \mu\text{sec}$ . Όταν μετρήσουμε τόν ρυθμό διασπάσεως του δείγματος βρίσκουμε  $I' = 30000 \text{ cpm}$ . Ποιό είναι τό ποσοστό απωλειών λόγω συμπτώσεων;

Από την έκδοση (199) έχουμε:

$$I = \frac{I'}{1 - I' \cdot \tau} = \frac{30000}{1 - 30000 \cdot \frac{200 \cdot 10^{-6}}{60}}$$

$$I = 33333 \text{ cpm}$$

$$\text{ποσοστό απωλειών} = \frac{I - I'}{I} \times 100 = \frac{33333 - 30000}{33333} \times 100 \approx 10\%.$$



### ΔΥΜΕΝΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Υποτίθεται ότι πρόκειται να χαράξετε μία γραμμή ακριβώς δέκα εκατοστών με έναν κανόνα που δείχνει εκατοστά του μέτρου. Πώς θα εκφρασθεί το μήκος της γραμμής, ως (α) 10 cm (β) 10.0cm, (γ) 10.00cm ή (δ) 10.000cm;

Απάντηση: Ως 10.0cm διότι η ακρίβεια που μας δίνει ο χάρακας είναι εκατοστά. Το πρώτο αβέβαιο σημαντικό ψηφίο θα είναι τά δέκατα του εκατοστοῦ.

2. Η πυκνότητα του ὕδατος σε  $\text{g.ml}^{-3}$  για διάφορες θερμοκρασίες είναι:

0°C 0,999841

4°C 0,999973

10°C 0,999700

20°C 0,998203

30°C 0,995646

Νά απαντηθοῦν οἱ ἐρωτήσεις:

- i) Η πυκνότητα του ὕδατος στους 4°C είναι 1,00, 1,000, 1,0000 ή 1,00000  $\text{g.ml}^{-1}$ ;
- ii) Η δήλωση: "Σέ συνήθεις θερμοκρασίες δωματίου το ὕδωρ ἔχει πυκνότητα 1,00000  $\text{g.ml}^{-1}$  είναι σωστή; Ἄν ὄχι διορθώστε τήν δήλωση κόβοντας ή προσθέτοντας σημαντικά ψηφία.

Απαντήσεις: i) 1,0000  $\text{g.ml}^{-1}$  διότι στρογγύλεμμα στό τέταρτο δεκαδικό ψηφίο διαφοροποιεῖ τίς πυκνότητες στίς διάφορες θερμοκρασίες. Στρογγύλεμμα στό πέμπτο δεκαδικό ψηφίο θά ἔδινε τιμή πυκνότητας 0,99997 καί ὄχι 1,00000. ii) Ἄν θέλουμε νά δώσουμε μία τιμή χαρακτηριστική για ὁλόκληρη τήν περιοχή θερμοκρασιῶν 0-30°C το στρογγύλεμμα μέ μία φορά στό δεύτερο δεκαδικό ψηφίο δίνει τήν ἴδια τιμή, 1,00, για ὅλες τίς θερμοκρασίες.

3. Η συγκέντρωση της χοληστερίνης στόν ὀρό ὕγιους ἀτόμου κυμαίνεται μεταξύ 180 καί 280  $\text{mg/ml}$ . Σ' ἓνα δείγμα ὀροῦ



άσθενους προσδιορίζεται ή χοληστερίνη μέ τήν μέθοδο Burchart-Liebermann ή όποία έχει τυπική απόκλιση  $\sigma = 25 \text{ mg/ml}$ . Πώς θα στρογγυλευθεϊ ένα αποτέλεσμα  $287,8 \text{ mg/100 ml}$  δείγματος όρρου πού προσδιορίσθηκε μέ τήν μέθοδο αύτή;

Απάντηση: Πρώτα υπολογίζεται τό μέγιστο πλάτος  $\delta_{\max}$  του διαστήματος στρογγυλεύματος. Είναι  $\delta_{\max} = 0,6 \cdot \sigma = 25 \text{ mg/100ml} = 15 \text{ mg/100ml}$ . Τό έπιτρεπτό διάστημα στρογγυλεύματος  $\delta$  θα είναι 10 ή 15. Τό αποτέλεσμα θα δοθεϊ ως  $X = 290 \text{ mg/100 ml}$ .

4. Είναι γνωστό ότι στην παραγωγή ενός φαρμάκου το 10% τών φιαλιδίων συσκευασίας του δέν είναι στεγανά. 1) Νά βρεθοϋν οι πιθανότητες, σέ ένα δείγμα 20 φιαλιδίων, νά έχουμε 0, 1, 2, ..., 20 έλαττωματικά. 2) "Αν πάρουμε 100 δείγματα τών 20 φιαλιδίων πόσα από τά 100 δείγματα περιμένουμε νά περιέχουν 0, 1, 2, ..., 20 έλαττωματικά φιαλίδια; 3) Νά βρεθεϊ ό μέσος όρος τών έλαττωματικών φιαλιδίων ανά δείγμα τών 100 καί ή τυπική απόκλιση του άριθμού τών έλαττωματικών σ'ένα δείγμα. 4) Κατασκευάστε το ιστόγραμμα καί φέρετε τά όρια 3σ πάνω σ'αυτό.

Απαντήσεις: Έδω έχουμε προφανώς  $p = 0,1$ ,  $q = 0,9$  καί  $n = 20$ .

Σύμφωνα μέ τόν τύπο (2) τής σελ. 16 υπολογίζουμε τίς τιμές τών πιθανοτήτων  $P_{20}(x)$  για διάφορες τιμές του  $X$  από 0 μέχρι 20 καί παίρνουμε τόν πίνακα

| $X$         | 0      | 1      | 2      | 3                     | 4      | 5      | 6      |
|-------------|--------|--------|--------|-----------------------|--------|--------|--------|
| $P_{20}(x)$ | 0,1215 | 0,2700 | 0,2850 | 0,1900                | 0,0897 | 0,0319 | 0,0089 |
| $X$         | 7      | 8      | 9      |                       |        |        |        |
| $P_{20}(x)$ | 0,0020 | 0,0004 | 0,0001 | ..... σύνολο (0,9995) |        |        |        |

Η παράθεση τιμών  $P_{20}(x)$  για τιμές του  $X > 9$  είναι άνευ σημασίας γιατί οι πιθανότητες είναι πολύ μικρές.

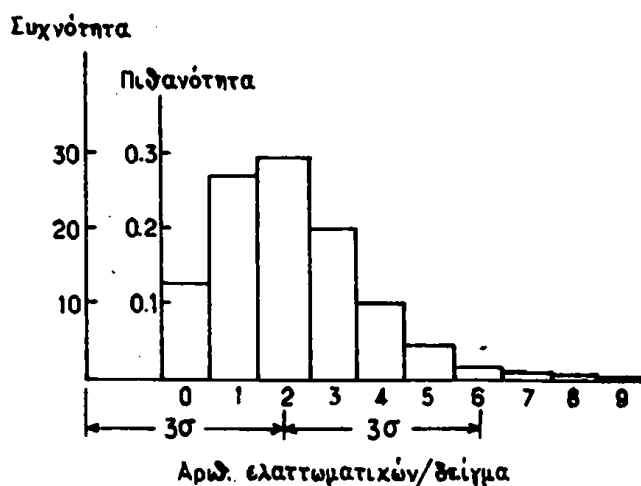
2) Για νά βροϋμε πόσα από τά 100 δείγματα τών 20 φιαλιδίων



περιέχουν 0, 1, 2, 3 .... 20 έλαττωματικά, πολλαπλασιάζουμε τις πιθανότητες  $P_n(x)$  του πίνακα επί 100. Έτσι βρίσκουμε ότι: 12 δείγματα θα βρεθούν με μηδέν έλαττωματικά φιαλίδια, 27 δείγματα με 1 έλαττωματικό φιαλίδιο, 29 δείγματα με 2 έλαττωματικά κλπ.

3) Ο άναμενόμενος αριθμός έλαττωματικών φιαλιδίων είναι  $\mu = n.p = 20.01 = 2$  και η τυπική απόκλιση  $\sigma = \sqrt{n.p.q} = \sqrt{20.0,9.0,1} = 1,34$ .

4) Τό σχήμα δείχνει ότι η κατανομή είναι ασύμμετρη έπειδή  $p < q$ .



Σχ. 44. Ασύμμετρη διωνυμική κατανομή για  $n = 20$ ,  $p = 0,1$  και  $q = 0,9$

5). Η δεύτερη στήλη του κατωτέρω πίνακα δίνει τα αποτελέσματα 8 παράλληλων προσδιορισμών θείου σέ οργανική ένωση.

ΠΙΝΑΚΑΣ πειραματικών δεδομένων

| (1)<br>Προσδιορισμός         | (2)<br>$x_i, S\%$ | (3)<br>$(\bar{X} - x_i)$ | (4)<br>$(\bar{X} - x_i)^2$ |
|------------------------------|-------------------|--------------------------|----------------------------|
| 1                            | 19,87             | 0,08                     | 0,0064                     |
| 2                            | 19,89             | 0,06                     | 0,0036                     |
| 3                            | 19,93             | 0,02                     | 0,0004                     |
| 4                            | 19,94             | 0,01                     | 0,0001                     |
| 5                            | 19,96             | -0,01                    | 0,0001                     |
| 6                            | 19,99             | -0,04                    | 0,0016                     |
| 7                            | 20,00             | -0,05                    | 0,0025                     |
| 8                            | 20,02             | -0,07                    | 0,0049                     |
| $\Sigma (\bar{X} - x_i)^2 =$ |                   |                          | 0,0196                     |



Νά υπολογισθεῖ ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση τοῦ μέσου ὄρου  $S_{\bar{x}}$  μέ δύο μεθόδους: α) Μέ βάση τόν τύπο

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

καί β) Μέ βάση τό εὖρος  $R$  καί τόν συντελεστή  $C_n$  τοῦ πίνακα τῆς σελίδος 59.

Ἀπαντήσεις: α) βρίσκεται ὁ μέσος ὄρος  $\bar{X}$ ,  $\bar{X} = \frac{\sum x_i}{8} = 19,95$

Συμπληρώνονται οἱ στήλες (3) καί (4) τοῦ πίνακα καί υπολογίζεται ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση  $S_{\bar{x}}$  ἀπό τόν τύπο

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X} - x_i)^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{0,0196}{8 \cdot 7}} = 0,0187$$

β) υπολογίζεται ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση ἀπό τήν σχέση  $S = C_n R$ , ὅπου  $R = 20,02 - 19,87 = 0,15$ . Ἡ τιμὴ  $C_n$  εἶναι 0,338 (βλέπε πίνακα VII, σελ. 59).

$$S = 0,338 \cdot 0,15 = 0,0507 \quad \text{καί} \quad S_{\bar{x}} = \frac{0,0507}{\sqrt{8}} = 0,0179$$

Ἡ σύμπτωση τῶν τιμῶν εἶναι ικανοποιητικὴ. Ἄν οἱ δύο τιμές 0,0187 καί 0,0179 στρογγυλευτοῦν στό δεύτερο δεκαδικό ψηφίο δίνουν καί οἱ δύο 0,02.

6) Κατά τή δοκιμὴ μιᾶς νέας καταλυτικῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ βαναδίου μετρήθηκε 10 φορές τό ἴδιο πρότυπο δείγμα πού περιεῖχε  $\mu = 0,180$  ppb βαναδίου. Τά ἀποτελέσματα πού συγκεντρώθηκαν εἶναι: 0,19, 0,18, 0,17, 0,26, 0,21, 0,20, 0,21, 0,21, 0,18, 0,19 ppb. α) Νά εξετασθεῖ ἂν ἡ τιμὴ 0,26 ppb ἀπορρίπτεται μέ βάση τό κριτήριο 2,5  $\sigma$  καί το κριτήριο  $Q$ , γιὰ ἀξιοπιστία 95%. β) Νά υπολογισθεῖ ὁ μέσος ὄρος  $\bar{X}$ , ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση  $S$  καί ἡ τυπικὴ ἀπόκλιση τοῦ μέσου ὄρου  $S_{\bar{x}}$  καί γ) Νά ἐξετασθεῖ ἂν ἡ μέθοδος ἔχει συστηματικὸ σφάλμα.

Ἀπαντήσεις:

α) Κριτήριο 2,5  $\sigma$ : Ἀπὸ τις 9 μετρήσεις (ἡ  $x_{\text{αμφ.}} = 0,26$  δεν λαμβάνεται ὑπ'ὄψη) υπολογίζεται πρῶτα ὁ μέσος ὄρος  $\bar{X} = 0,193$  καί ἡ μέση ἀπόκλιση  $\bar{\sigma} = 0,0125$ . Ἰσχύει,  $|\bar{X} - x_{\text{αμφ.}}| = 0,067 > 2,5 \cdot 0,0125 = 0,031$ . Ἐπομένως ἡ τιμὴ 0,26 ἀπορρίπτεται μέ



το κριτήριο 2,5 d.

$$\text{Κριτήριο } Q \quad Q_{\text{πειρ.}} = \frac{0,26-0,21}{0,26-0,17} = 0,556 > 0,48 \quad (Q_{0,05,10})$$

Ἡ τιμή 0,26 ppb ἀπορρίπτεται καί μέ το κριτήριο

β) Ὁ μέσος ὅρος γιά τις 9 ὑπόλοιπες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε στο (α) μέρος τοῦ προβλήματος καί εἶναι  $\bar{X} = 0,193$ . Ἡ τυπική ἀπόκλιση εἶναι  $S = 0,015$  καί ἡ τυπική ἀπόκλιση τοῦ μέσου ὅρου εἶναι  $S_{\bar{X}} = \frac{0,015}{9} = 0,003$ .

γ) θά ἐξετασθεῖ ἂν

$$\frac{|\mu - \bar{X}|}{S_{\bar{X}}} > t_{(0,05, 8)}$$

$$\frac{|0,180-0,193|}{0,003} = \frac{0,013}{0,003} = 4,33 > 2,306$$

Ἐπομένως ἡ μέθοδος ἔχει θετικό συστηματικό σφάλμα.

Παρατήρηση: Ἐπειδή ἡ ἀληθής τιμή τοῦ δείγματος εἶναι γνωστή, θά μπορούσε νά ἐξετασθεῖ ἡ στατιστική σημαντικότητα τῆς διαφορᾶς  $\mu - X_{\text{αμφ.}}$  μέ βάση τή δοκιμή  $t$  (σελ. 98, ἐξίσωση 69) ἀντί νά ἐφαρμοσθοῦν τά κριτήρια ἀπόρριψης τῆς τιμῆς 0,26 ppb

$$\text{Πράγματι} \quad \frac{(0,18-0,26)}{0,003} = \frac{0,08}{0,003} >> 2,306$$

7) Ὁ πίνακας πού ἀκολουθεῖ δίνει τά ἀποτελέσματα κουλομετρικοῦ προσδιορισμοῦ ἀρσενικοῦ σέ ἑννέα πρότυπα δείγματα γεωργικοῦ φαρμάκου (στήλη 3). Στήν στήλη (2) δίνονται οἱ γνωστές τιμές τῶν προτύπων.

Νά διερευνηθεῖ ἡ υπόθεση ὑπαρξῆς συστηματικοῦ σφάλματος γιά τήν περιοχή συγκεντρώσεως τῶν προτύπων. Ποιά εἶναι ἡ ἐπαναληπτικότητα τῆς μεθόδου;

Ἀπάντηση: Εἶναι προφανές ὅτι ἂν δέν ὑπάρχει συστηματικό σφάλμα τότε στήν συνάρτηση  $y_i = a + bx_i$ , το  $a$  καί  $b$  πρέπει νά ἔχουν τίς τιμές 0 καί 1 ἀντίστοιχα.

Ἀπό τά ζεύγη τῶν τιμῶν τοῦ πίνακα καί μέ χρήση τῶν τύπων (139) καί (140) βρίσκονται οἱ πειραματικές τιμές τῶν  $a$  καί  $b$ ,



## ΠΙΝΑΚΑΣ πειραματικών δεδομένων

| (1)           | (2)                    | (3)                      | (4)                     |
|---------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|
|               |                        | <u>Συγκέντρωση As, %</u> |                         |
| <u>Δείγμα</u> | <u>Στό πρότυπο, Xi</u> | <u>Εύρεθείσα, yi</u>     | <u>Υπολογισθείσα Yi</u> |
| 1             | 6,8                    | 6,9                      | 6,74                    |
| 2             | 4,5                    | 4,5                      | 4,48                    |
| 3             | 7,5                    | 7,5                      | 7,42                    |
| 4             | 3,5                    | 3,4                      | 3,51                    |
| 5             | 1,5                    | 1,5                      | 1,55                    |
| 6             | 3,9                    | 3,7                      | 3,90                    |
| 7             | 8,5                    | 8,3                      | 8,40                    |
| 8             | 1,1                    | 1,2                      | 1,16                    |
| 9             | 1,4                    | 1,6                      | 1,45                    |

$a' = 8,19 \cdot 10^{-2}$  και  $b' = 0,97836$ . Έτσι από την σχέση

$$Y = 8,19 \cdot 10^{-2} + 0,97836 \cdot X$$

μπορούμε να υπολογίζουμε τις τιμές που περιμένουμε να βρούμε πειραματικά για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων προτύπων.

Στήν στήλη (4) του πίνακα υπολογίζονται οι τιμές  $Y_i$ .

Από τα ζεύγη των τιμών των στηλών (3) και (4) του πίνακα και με χρήση του τύπου (144) υπολογίζεται η τυπική απόκλιση  $S_0$  και στη συνέχεια με τους τύπους (143) οι τυπικές αποκλίσεις  $S_a$  και  $S_b$ .

Οι τιμές που βρίσκονται είναι:  $S_0 = 1,32 \cdot 10^{-1}$ ,  $S_b = 1,68 \cdot 10^{-2}$  και  $S_a = 8,45 \cdot 10^{-2}$

Για να διαπιστώσουμε ύπαρξη συστηματικού σφάλματος κάνουμε δοκιμή -t να δούμε αν οι αποκλίσεις των  $a' = 8,19 \cdot 10^{-2}$  από το 0,000000 και του  $b' = 0,97836$  από την μονάδα είναι σημαντικές:

$$t_{\text{πειρ.}} = \frac{0-a'}{S_a} = \frac{8,19 \cdot 10^{-2}}{8,45 \cdot 10^{-2}} = 0,969 < 2,37 = t_{0,05, 7}$$

$$\text{και } t_{\text{πειρ.}} = \frac{1-b'}{S_b} = \frac{1-0,97836}{1,68 \cdot 10^{-2}} = 1,29 < 2,37 = t_{0,05, 7}$$



Οι πιο πάνω συγκρίσεις του  $t_{\text{πειρ.}}$  και  $t(p, n)$  δείχνουν ότι η υπόθεση απουσίας συστηματικού σφάλματος ισχύει, διότι οι διαφορές του  $a'$  και  $b'$  από τό 0 και 1 αντίστοιχα, δεν είναι σημαντικές.

8) Κατά μία πρότυπη φωτομετρική μέθοδο ανάλυσης σιδήρου και μία τροποποιημένη, με σκοπό την βελτίωση της ακρίβειας και επαναληπτικότητας της, πάρθηκαν τὰ αποτελέσματα του πιο κάτω πίνακα σέ πρότυπο δείγμα σιδήρου συγκεντρώσεως 0,0200 % Fe.

|                                 |        |        |        |       |
|---------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| Πρότυπη μέθοδος $(X_1)_i$       | 0,019, | 0,023, | 0,022, | 0,015 |
|                                 | 0,017, | 0,016, | 0,022, | 0,017 |
|                                 | 0,019, | 0,017, | 0,019, | 0,020 |
|                                 | 0,019, | 0,019, | 0,019, | 0,015 |
|                                 | 0,021, | 0,020, | 0,022, | 0,024 |
| Τροποποιημένη μέθοδος $(X_2)_i$ | 0,019, | 0,019, | 0,023, | 0,020 |
|                                 | 0,020, | 0,020, | 0,025, | 0,023 |
|                                 | 0,019, | 0,019, | 0,020, | 0,021 |
|                                 | 0,020, | 0,017, | 0,023, | 0,023 |
|                                 | 0,020, | 0,020, | 0,021, | 0,017 |

Ζητείται: α) Νά εξετασθεῖ ἂν ἡ διαφορά στους μέσους ὁρους  $\bar{X}_1$  και  $\bar{X}_2$  και στις τυπικές αποκλίσεις  $S_1$  και  $S_2$  είναι σημαντικές και β) ἂν ἡ τροποποιημένη μέθοδος είναι ἀκριβής και ἂν διαφέρει στήν ἀκρίβεια σημαντικά ἔναντι τῆς προτύπου.

Ἀπάντηση: α) Οἱ μέσοι ὁροι και οἱ τυπικές αποκλίσεις τῶν δύο σειρῶν ὑπολογίζονται μέ βάση τούς τύπους (16) και (39) και βρίσκονται  $\bar{X}_1 = 0,0192$ ,  $\bar{X}_2 = 0,0205$ ,  $S_1 = 0,0026$ ,  $S_2 = 0,0022$ . Γιά νά βροῦμε ἂν οἱ διαφορές στις τυπικές αποκλίσεις και στους μέσους ὁρους είναι στατιστικά σημαντικές ἐφαρμόζουμε στατιστικές δοκιμές -F και -t. Μέ τήν βοήθεια τῶν τύπων (74) και  $F = S_1^2/S_2^2$  βρίσκουμε πειραματικές τιμές γιά τό t και F και τίς συγκρίνουμε μέ αὐτές τῶν στατιστικῶν πινάκων.

$$t_{\text{πειρ.}} = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{n - 1}}} = \frac{0,0192 - 0,0205}{\sqrt{\frac{(0,0026)^2 + (0,0022)^2}{20 - 1}}} = 1,66$$



β) Στην δεύτερη περίπτωση, το βάρος β υπολογίζεται από τη σχέση  $\beta = \frac{B \cdot V'}{V}$ , όπου  $B = 2,0000 \text{ g}$ ,  $V' = 250,0 \text{ ml}$ ,  $V = 250 \text{ ml}$

Εφαρμόζοντας την αρχή της προσθετικότητας των σφαλμάτων έχουμε

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\beta}{\beta}\right)^2 &= \left(\frac{dB}{B}\right)^2 + \left(\frac{dV}{V}\right)^2 + \left(\frac{dV'}{V'}\right)^2 \\ &= \left(\frac{2,82 \times 10^{-4}}{2}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{25}\right)^2 \\ &= 1,41 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-6} \text{ και} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{d\beta}{\beta}\right) = 2,24 \times 10^{-3} \text{ ή } \left(\frac{d\beta}{\beta}\right) \times 100 = 0,224 \%$$

Συμπέρασμα: Η πρώτη μέθοδος είναι πιο ακριβής.

9) Η μάζα συστατικού άγνωστου δείγματος που προσδιορίζεται με κουλομετρική όγκομέτρηση υπολογίζεται τελικά από την σχέση:

$$m = \frac{i \cdot t}{F} \cdot \frac{M}{n}$$

Όπου  $m$  = η μάζα του συστατικού στο δείγμα (gr)

$i$  = η ένταση του σταθερού ρεύματος (Amps, A)

$t$  = ο χρόνος της όγκομετρήσεως (s)

$F$  = η σταθερά του Faraday,  $F = 96486,7 \text{ c/eq}$

$M$  = Τό τυπικό (μοριακό) βάρος της ουσίας

$n$  = αριθμός των ηλεκτρονίων, τά οποία συμμετέχουν στην αντίδραση ( $\text{eq.mol}^{-1}$ )

Βάρος  $B = 0,2560 \text{ g}$  φυτοφαρμάκου που περιέχει διαλυτό άλας αρσενικού διαλυτοποιούνται κατάλληλα και τό διάλυμα αραιώνεται μέχρις

$V = 100,0 \text{ ml}$ . Ο κουλομετρικός προσδιορισμός γίνεται  $V' = 30,00 \text{ ml}$  του διαλύματος, με ηλεκτρικά παραγόμενο ρεύμα με σταθερή ένταση ρεύματος  $i = 0,0250 \text{ A}$  για χρόνο  $t = 4,05 \text{ min}$ . Για σφάλματα που συνοδεύουν την όλη πορεία εργασίας είναι ζυγίσεως :



$= 0,0001 \text{ g.}$ , μέτρηση ρεύματος:  $\pm 0,0003 \text{ A}$ , χρόνου:  $\pm 0,02 \text{ min}$   
ανάγνωση όγκου:  $\pm 0,05 \text{ ml}$ . Η σταθερά Faraday  $96486,7 \text{ C} \cdot \text{eq}^{-1}$ , το  
 άτομ. βάρος του As  $74,9216 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$  και ο αριθμός  $n = 2 \text{ eq} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 θά ληφθούν ως τέλει αριθμοί. Νά υπολογισθεί η εκατοστιαία  
 περιεκτικότητα του φαρμάκου σε άρσενικό (As) και τό συνολικό  
 σφάλμα πού συνδέεται μ'αυτήν.

Απάντηση: Αν  $m$  είναι η μάζα του άρσενικού στον όγκο των  
 $V'$  ml, η εκατοστιαία περιεκτικότητα του δείγματος σε As θά  
 είναι:

$$R = \frac{m \times \frac{V}{V'}}{B} \times 100$$

Επειδή  $m = \frac{i \cdot t}{F} \cdot \frac{M}{n}$  ο πιο πάνω τύπος γράφεται

$$R = \frac{i \cdot t \cdot V \cdot M}{B \cdot F \cdot V' \cdot n} \times 100$$

$$= \frac{0,0250 \cdot (4,05 \times 60) \cdot 74,9216 \cdot 100,0}{0,2560 \cdot 96486,7 \cdot 30,00 \cdot 2} \times 100 = 3,07\%$$

Τό σφάλμα  $S_R$  του  $R$  υπολογίζεται ως εξής:

$$S_R^2 = \left(\frac{\partial R}{\partial i}\right)^2 \cdot S_i^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial t}\right)^2 \cdot S_t^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial V}\right)^2 \cdot S_V^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial B}\right)^2 \cdot S_B^2 +$$

$$\left(\frac{\partial R}{\partial V'}\right)^2 \cdot S_{V'}^2 \quad \text{ή}$$

$$\left(\frac{S_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{S_i}{i}\right)^2 + \left(\frac{S_t}{t}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{S_{V'}}{V'}\right)^2 + \left(\frac{S_B}{B}\right)^2$$

$$\left(\frac{S_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{0,0003}{0,0250}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{4,05}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{30}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{0,2560}\right)^2$$

$$= 1,44 \cdot 10^{-4} + 2,44 \cdot 10^{-5} + 25 \cdot 10^{-8} + 2,78 \cdot 10^{-6} + 1,53 \cdot 10^{-7}$$

$$1,72 \cdot 10^{-4}$$

$$S_R = 0,04 \%$$

$$\text{Άρα } R = 3,07 \pm 0,04\%$$



$$F_{\text{πειρ.}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{(0,0026)^2}{(0,0022)^2} = 1,40$$

Οι τιμές τῶν στατιστικῶν πινάκων εἶναι  $t_{(0,5, 38)} = 2,024$  καί  $F_{0,05, (19,19)} = 2,19$ .

Ἐπειδὴ  $t_{\text{πειρ.}} = 1,66 < t_{(0,05, 38)} = 2,024$  καί  $F_{\text{πειρ.}} = 1,40 < F_{0,05, (19,19)} = 2,19$  οἱ μέσοι ὁροὶ καί οἱ τυπικὲς ἀποκλίσεις δέν διαφέρουν σημαντικά. β) Συγκρίνοντας τίς δύο τιμές  $\bar{X}_1$  καί  $\bar{X}_2$  μέ τήν ἀληθῆ τιμὴ  $\mu = 0,0200$  βλέπουμε ὅτι καί οἱ δύο μέθοδοι εἶναι ἀκριβεῖς

$$\frac{|0,0200 - 0,0192|}{0,0026} \sqrt{20} = 1,38 < 1,66$$

$$\frac{|0,0200 - 0,0205|}{0,0022} \sqrt{20} = 1,02 < 1,66$$

10) Γιά τήν λήψη 200 mg δείγματος γιά ἀνάλυση ἐφαρμόζονται 2 μέθοδοι: α) Ζύγιση 200 mg ἐκ διαφορᾶς βάρους δύο ζυγίσεων καί β) Ζύγιση δύο γραμμαρίων τοῦ στερεοῦ δείγματος, διάλυση σέ ὀγκομετρικὴ φιάλη τῶν 250 ml καί λήψη ὀγκων 25 ml μέ σιφώνιο ἐλευθέρως ροῆς τῶν 25 ml. Σέ πιά ἀπὸ τίς δύο μεθόδους δειγματοληψίας τό σχετικὸ σφάλμα εἶναι μικρότερο; Δίνονται: 1) Τό σφάλμα ζυγίσεως  $2 \times 10^{-4}$  g, 11) Τὰ σφάλματα ἀναγνώσεως τῆς ὀγκομετρικῆς φιάλης καί τοῦ σιφωνίου ἀντίστοιχα 0,250 ml καί 0,050 ml.

Ἀπαντήσεις: α) Στὴν πρώτη περίπτωση τὸ βάρος β ὑπολογίζεται ὡς διαφορά δύο βαρῶν  $B_1$  καί  $B_2$  τό καθένα ἀπὸ τὰ ὁποῖα προσδιορίζεται μέ σφάλμα  $\sigma = 2 \times 10^{-4}$  g

Ἐπομένως τὸ σχετικὸ σφάλμα εἶναι

$$\sigma_{\text{σχετ.}} = \frac{\sigma_{\text{ολικό}}}{\beta} \times 100$$

Ἰσχύει ὁμῶς:  $\sigma_{\text{ολικ.}} = \sqrt{\sigma^2 + \sigma^2} = \sigma \sqrt{2} = 1,41 \times 2 \times 10^{-4} = 2,82 \times 10^{-4}$  g

$$\text{καί } \sigma_{\text{σχετ.}} = \frac{2,82 \times 10^{-4}}{0,2} \times 100 = 0,141 \%$$





## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### A. BIBΛΙΑ

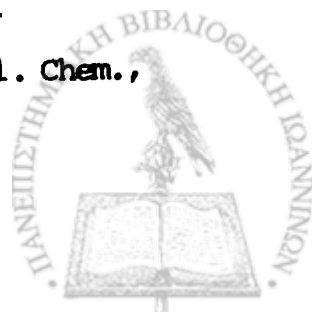
1. F. DANIELS, Mathematical Preparation for Physical Chemistry. McGraw-Hill Book Co., 1928.
2. E. BRIGHT WILSON, An Introduction to Scientific Research. McGraw-Hill Book Co., 1952.
3. G.W. SNEDECOR, Statistical Methods. The Iowa State College Press, Ames. Iowa, 1957.
4. W.I. YOUDEN, Statistical Methods for Chemists. J. Wiley & Sons, New York, 1961.
5. M.R. SPIEGEL, Theory and Problems of Statistics. Shaum's Outline Series, McGraw-Hill book Co., 1961.
6. A. PANTONY, A Chemist's Introduction to Statistics, Theory of Error and Design of Experiment, Lecture Series No. 2. Royal Institute of Chemistry, London, 1961.
7. G.A. FENYÖ, Mathematik für Chemiker. Akademische Verlagsgesellschaft, 1962.
8. V.V. NALIMOV, The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis. Pergamon Press, 1963.
9. K. DOERFFEL, Beurteilung von Analysenverfahren und Ergebnissen, Springer-Verlag, 1965.
10. J.N. BUTLER and D.G. BOBROW, The Calculus of Chemistry. W.A. Benjamin, 1965.
11. C.J. BROOKES, I.G. BETTELEY and S.M. LOXTON, Mathematics and Statistics for Chemists. Wiley, 1966.
12. E.M. PUGH and G.H. WINSLOW, The analysis of Physical Measurements. Addison-Wesley, 1966.



13. D.S. LORDAHL, Modern Statistics for Behavioral Sciences. The Ronald Press Company, 1967.
14. R.A. FISHER, Statistical Methods for Research Workers. Oliver and Boyd, 1967.
15. H. ARKIN and R.R. COLTON, Statistical Methods. Barnes & Noble, Inc., 1968.
16. J.F. RACTLIFFE, Elements of Mathematical Statistics. Oxford University Press, 1968.
17. Θ.Ν. ΚΑΚΟΥΛΑΟΥ, Μαθήματα Θεωρίας Πιθανοτήτων. 'Αθήναι 1969.
18. R.R. SOKAL and F.I. ROHLF, Biometry. W.H. Freeman and Company, 1969.
19. L. SACHS, Statistische Auswertungsmethoden. Springer-Verlag, 1969.
20. K. ECKSCHLAGER, Errors Measurement and Results in Chemical Analysis. Van Nostrand Reinhold Company, 1969.
21. N.C. BARFORD, Kleine Einführung in die Statistische Analyse von Messergebnissen. Akademische Verlagsgesellschaft, 1970.
22. C.L. PERRIN, Mathematics for Chemists. Wiley-Interscience, 1970.
23. E.L. BAUER, A Statistical Manual for Chemists. Academic Press, 1971.
24. Δ. ΤΡΙΧΟΠΟΥΛΟΥ, Στοιχεία 'Ιατρικής Στατιστικής. 'Αθήναι, 1971.
25. R.N. BARNETT, Clinical Laboratory Statistics. Little, Brown and Company, 1972.
26. Θ.Ν. ΚΑΚΟΥΛΑΟΥ, Στατιστική, θεωρία και εφαρμογές, 'Αθήναι, 1974
27. P. BOOSTER und E.J. van KAMPEN, Auswertung von Messergebnissen im Labor. Unschau Verlag, 1975.
28. Τ.Ι. ΚΑΛΒΟΥΡΙΑΔΗ, Βασικά 'Αρχαί 'Αριθμητικής 'Αναλύσεως. Ένωσις 'Ελλήνων Χημικών, 'Αθήνα, 1976.

**B. ΑΡΘΡΑ ΠΟΥ ΚΑΝΟΥΝ ΚΡΙΤΙΚΗ ΚΑΙ ΑΝΑΣΚΟΠΙΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΧΕΤΙΚΩΝ ΜΕ ΤΟ ΘΕΜΑ.**

1. G. WERNIMONT, Statistics applied to analysis, Anal.Chem., 21, 115-120, (1949).  
 "Άρθρο ανασκόπησης εργασιών, που έγιναν από τό 1941-1948, πάνω σέ εφαρμογές μεθόδων στατιστικής έπεξεργασίας, στήν αναλυτική χημεία.
2. R.J. HADER and W.J. YOU DEN, Experimental Statistics, Anal. Chem., 24, 120-124, (1952).  
 "Άρθρο ανασκόπησης διαφόρων εργασιών, που έγιναν από τό 1948 μέχρι τό 1951, πάνω σέ εφαρμογές μεθόδων στατιστικής έπεξεργασίας πειραματικών δεδομένων καί ιδιαίτερα 'Αναλυτικών δεδομένων.
3. J. MANDEL and F.J. LINNIG, Statistical Methods in Chemistry, Anal. Chem., Anal. Reviews, 28, 770-777, (1956).  
 "Άρθρο ανασκόπησης σέ εργασίες, που δημοσιεύτηκαν στό χρονικό διάστημα 1951-1955 καί που αναφέρονται σέ μαθηματική-στατιστική έπεξεργασία αναλυτικών δεδομένων.
4. J. MANDEL, F.J. LINNING, Statistical Methods in Chemistry, Anal. Chem., 30, 739-747, (1958).  
 "Άρθρο ανασκόπησης εργασιών που αναφέρονται στό θέμα "στατιστικές μέθοδοι στή χημεία". Δίνονται 289 παραπομπές.
5. B.N. NELSON, Statistical Methods in Chemistry, Anal.Chem., 32, 161R-168R, (1960).  
 Τό άρθρο αναφέρει καί ανασκοπεϊ όλες τίς σχετικές μέ τό θέμα εργασίες, από τό προηγούμενο άρθρο ανασκόπησης στό Anal. Chem., μέχρι τόν Σεπτέμβρη τοϋ 1959.
6. B.N. NELSON, Statistical Methods in Chemistry, Anal. Chem., 34, 294R-309R, (1962).



7. B.N. NELSON, Statistical Methods in Chemistry, Anal. Chem., 36, 344R-346R, (1964).

Άρθρο με παραπομπή 145 εργασιών που αναφέρονται σε θέματα εφαρμογής στατιστικών μεθόδων στη Χημεία και σ' άλλες επιστήμες. Καλύπτει δημοσιεύσεις της περιόδου 1962-1963.

8. H.M. HILL and R.H. BROWN, Statistical Methods in Chemistry, Anal. Chem., 40, 376-379R, (1968).

Άρθρο ανασκόπησης εργασιών, που έγιναν στο διάστημα 1965-1968. Τό άρθρο δίνει έμφαση σε εργασίες που δίνουν παραδείγματα σωστής εφαρμογής στατιστικών μεθόδων στην επιστημονική έρευνα.

9. L.A. CURRIE, J.J. FILLIBEN, and J.R. DeVOE, Statistical and Mathematical Methods in Analytical Chemistry, Anal. Chem., 44, 497R-512R (1972).

Τό άρθρο κάνει ανασκόπηση όλων των εργασιών που δημοσιεύτηκαν στην περίοδο 1967-1971. Δίνονται 571 παραπομπές.

10. P.S. SHOENFELD and J.R. DeVOE, Statistical and Mathematical Methods in Analytical Chemistry, Anal. Chem., 48, 403R-411R, (1976).

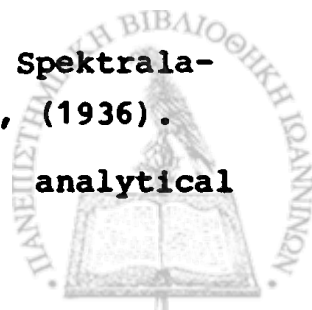
Άρθρο που κάνει ανασκόπηση και κριτική εργασιών, που δημοσιεύτηκαν στην περίοδο 1971-1976. Οι κρίνόμενες εργασίες χωρίζονται σε κατηγορίες εφαρμογών στατιστικών και αριθμητικών μεθόδων στην Αναλυτική Χημεία. Δίνονται 180 παραπομπές.

Γ. ΠΡΩΤΟΤΥΠΑ ΑΡΘΡΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΟ ΘΕΜΑ ΠΟΥ ΔΗΜΟΣΙΕΥΟΝΤΑΙ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. H. KAISER, Grundriss der Fehlertheorie, Z. Techn. Phys., 17, 219-226 (1936).

2. H. KAISER, Die Genauigkeit bei quantitativen Spektralanalysen, Z. Techn. Phys., 17, 227-239, (1936).

3. R. MORAN, Determination of the precision of analytical

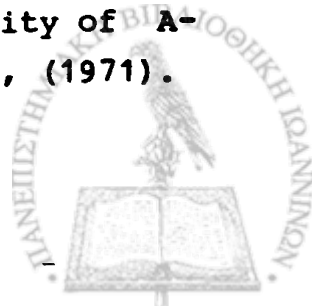


control methods, Industr. and Eng. Chem. Analyt., 15 (6), 361-364, (1943).

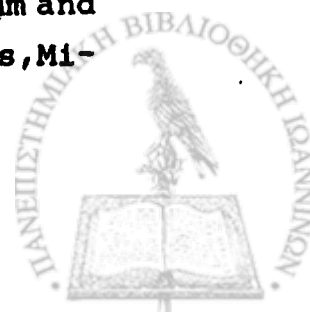
4. G.S. BLYAKHER, Application of mathematical Statistics to the Investigation of Results of Chemical Analysis, Zavodskaya Laboratoriya, 13, 1482-1485, (1947).
5. W.J. YOUDEN, Technique for Testing the Accuracy of Analytical Data, Anal. Chem., 19, 946-955 (1947).
6. J.A. MITCHEL, Control of the Accuracy and Precision of Industrial Tests and Analyses, Anal. Chem., 19, 961-967, (1947).
7. W.J. YOUDEN, Multiple Factor Experiments in Analytical Chemistry, Anal. Chem., 20, 1136-1140, (1948).
8. J.H. DAVIDSON, Statistical Tests of Significance, Anal. Chem. 20, 1132-1135, (1948).
9. W.G. SCHLECHT, The probable Error of a Chemical Analysis, Geol. Sur. Bull., No. 992, 57-69 (1949).
10. R.B. DEAN and W.J. DIXON, Simplified Statistics for Small Numbers of Observations, Anal. Chem. 23, 636-638, (1951).
11. J.E. BARNEY, The meaning of "Sensitivity in Trace Analysis", Talanta, 14, 1363-1366, (1967).
12. P.C. JURS and T.L. ISENHOUR, Binomial Distribution Statistics Applied to Minimizing Activation Analysis Counting Errors, Anal. Chem., 39, 1388-1394, (1967).
13. P.A. ST. JOHN, W.J. MCCARTHY and J.D. WINEFORDNER, A Statistical Method for Evaluation of Limiting Detectable Sample Concentrations, Anal. Chem., 39, 1495-1497, (1967).
14. E.F. MCFARREN, R.J. LISHKA and J.H. PARKER, Criterion for Judging Acceptability of Analytical Methods, Anal. Chem., 42, 349-365, (1970).



15. A. HUBAUX and G. YOS. Decision and Detection Limits for Linear Calibration Curves, *Anal. Chem.* 42, 849 - 855, (1970).
16. H. ZITTER und C. GOD, Zur Anwendung Charakteristischer Grenzwerte des Chemischen Nachweises, *Microchimica Acta*, 1255-1263, (1970).
17. J. BRIL, Influence Économique de la Précision lors de Controles Industriels, *Revue de Statistique Applique*, Vol. XVIII (3), 71-85, (1970).
18. R. GABRIELS, A General Method for Calculating the Detection Limit in Chemical Analysis, *Anal. Chem.*, 42, 1439-1440, (1970).
19. T.P. KOHMAN, Least-Squares Fitting of Data with Large Errors, *J. Chem. Educ.*, 47, 657-658, (1970).
20. K.J. JOHNSON Numerical Methods in Chemistry, *J. Chem. Educ.*, 47, 819-820, (1970).
21. A.L. WILSON, The Performance-Characteristics of Analytical Methods - I, *Talanta*, 17, 21-29, (1970).
22. A.L. WILSON, The Performance-Characteristics of Analytical Methods-II, *Talanta*, 17, 31-44, (1970).
23. J. MANDEL and R.C. PAULE, Interlaboratory Evaluation of a Material with Unequal Numbers of Replicates, *Anal. Chem.*, 42, 1194-1197 (1970).
24. A.H. REED, R.J. HENRY and W.B. MASON, Influence of Statistical Method Used on the Resulting Estimate of Normal Range, *Clin. Chem.*, 17, 275-284, (1971)
25. A.A. BUGAEVSKII and A.B. BLANK, Estimating the Errors of Indirectly Measured Values, *Z. Analiticheskoi Khimii*, 26, 11-16, (1971).
26. T.J. FARRELL, Criteria for Judging Acceptability of Analytical Methods, *Anal. Chem.*, 43, 156, (1971).



27. H. NEUER, Mathematische Grundlagen der Mehrkomponentenanalyse, Z. Anal. Chem., 253, 337-343, (1971).
28. J. BRIL, Wirtschaftliche Bedeutung der Fehlerfunktionen bei der Analyse von reinen Substanzen, Z. Anal. Chem., 253, 343-346, (1971).
29. H. ZITTER und CH. GOD, Ermittlung, Auswertung und Ursachen von Fehlern bei Betriebsanalysen, Z. Anal. Chem., 255, 1-9, (1971).
30. R. KAISER, Systematische Fehler in der Analyse, A. Anal. Chem., 256, 1-6, (1971).
31. K. ECKSCHLAGER, Criterion for Judging the Acceptability of Analytical Methods, Anal. Chem., 44, 878-879, (1972).
32. K. HEYDORN and K. NØRGARD, Analysis of Precision of Activation Analysis Methods, Intern. Conf. Modern Trends in Activ. Analysis, Saclay 2-6 Oct. (1972).
33. C. GENTY, Application of a Statistical Method to Isotopic Analysis, Anal. Chem., 45, 505-511, (1973).
34. I.L. LARSEN, N.A. HARTMANN and J.J. WAGNER, Estimating Precision for the Method of Standard Addition, Anal. Chem., 45, 1511-1513, (1973).
35. A.L. WILSON, The Performance Characteristics of Analytical Methods - III, Talanta, 20, 725-732, (1973).
36. P.F. RUSCH and J.P. LELIEUR, Analytical Moments of Skewed Gaussian Distribution Functions, Anal. Chem., 45, 1541-1543, (1973).
37. R.J. OLCOTT, Confidence Limits on the Product of Two Uncertain Numbers, Anal. Chem., 45, 1737-1743, (1973).
38. F. HOLZER and M. HOHENEGGER, Determination of Sodium and Potassium Concentrations in Nanolitre Samples, Microchimica Acta, 711-716, (1974).



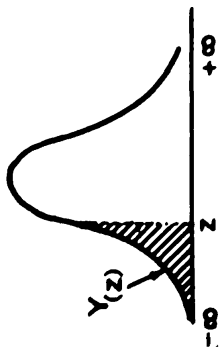
39. J.O. WESTGARD, R.N. CAREY and S. WOLD, Criteria for Judging Precision and Accuracy in Method Development and Evaluation, Clin. Chem., 20, 825 - 833, (1974).
40. A.L. WILSON, Performance Characteristics of Analytical Methods-IV, Talanta, 21, 1109-1121, (1974).
41. H.L. YOUNG and V.H. BROWN, Selection of Optimum Ranges for Photometric Analysis, Anal. Chem. 48, 1152-1158, (1976).
42. L.M. SCHWARTZ, Nonlinear Calibration Curves, Anal. Chem., 48, 2287-2289, (1976).
43. D.J. LEGGET, Numerical Analysis of Multicomponent Spectra, Anal. Chem., 49, 276-280, (1977).
44. W.W. YAU, Characterizing Skewed Chromatographic Band Broadening, Anal. Chem., 49, 395-397, (1977).
45. D. MIDGLEY, Criterion for Judging the Acceptability of Analytical Methods, Anal. Chem., 49, 510-512, (1977).
46. S.R. GOODE, Computerized Curve-Fitting to Determine the Equivalence Point in Spectrophotometric Titrations, Anal. Chem., 49, 1408-1412, (1977).



# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**

**(Πίνακες & Υποδείγματα Χάρτου)**





$$\text{Τιμές της συνάρτησης } Y_{(z)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\frac{z^2}{2}} \cdot dz$$

α) Για  $-2,09 < z \leq 0$ 

| -z  | 0       | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       |
|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0.0 | 0.5000  | 0.4960  | 0.4920  | 0.4880  | 0.4840  | 0.4801  | 0.4761  | 0.4721  | 0.4681  | 0.4641  |
| 0.1 | 0.4602  | 0.4562  | 0.4522  | 0.4483  | 0.4443  | 0.4404  | 0.4364  | 0.4325  | 0.4286  | 0.4247  |
| 0.2 | 0.4207  | 0.4168  | 0.4129  | 0.4090  | 0.4052  | 0.4013  | 0.3974  | 0.3936  | 0.3897  | 0.3859  |
| 0.3 | 0.3821  | 0.3783  | 0.3745  | 0.3707  | 0.3669  | 0.3632  | 0.3594  | 0.3557  | 0.3520  | 0.3483  |
| 0.4 | 0.3446  | 0.3409  | 0.3372  | 0.3336  | 0.3300  | 0.3264  | 0.3228  | 0.3192  | 0.3156  | 0.3221  |
| 0.5 | 0.3085  | 0.3050  | 0.3015  | 0.2981  | 0.2946  | 0.2912  | 0.2877  | 0.2843  | 0.2810  | 0.2776  |
| 0.6 | 0.2743  | 0.2709  | 0.2676  | 0.2643  | 0.2611  | 0.2578  | 0.2546  | 0.2514  | 0.2483  | 0.2451  |
| 0.7 | 0.2420  | 0.2389  | 0.2358  | 0.2327  | 0.2297  | 0.2266  | 0.2236  | 0.2206  | 0.2177  | 0.2148  |
| 0.8 | 0.2119  | 0.2090  | 0.2061  | 0.2033  | 0.2005  | 0.1977  | 0.1949  | 0.1922  | 0.1894  | 0.1867  |
| 0.9 | 0.1841  | 0.1814  | 0.1788  | 0.1762  | 0.1736  | 0.1711  | 0.1685  | 0.1660  | 0.1635  | 0.1611  |
| 1.0 | 0.1587  | 0.1562  | 0.1539  | 0.1515  | 0.1492  | 0.1469  | 0.1446  | 0.1423  | 0.1401  | 0.1379  |
| 1.1 | 0.1357  | 0.1335  | 0.1314  | 0.1292  | 0.1271  | 0.1251  | 0.1230  | 0.1210  | 0.1190  | 0.1170  |
| 1.2 | 0.1151  | 0.1131  | 0.1122  | 0.1093  | 0.1075  | 0.1056  | 0.1038  | 0.1020  | 0.1003  | 0.09853 |
| 1.3 | 0.09680 | 0.09510 | 0.09342 | 0.09176 | 0.09012 | 0.08851 | 0.08691 | 0.08534 | 0.08379 | 0.08226 |
| 1.4 | 0.08076 | 0.07927 | 0.07780 | 0.07636 | 0.07493 | 0.07353 | 0.07215 | 0.07078 | 0.06944 | 0.06811 |
| 1.5 | 0.06681 | 0.06552 | 0.06426 | 0.06301 | 0.06178 | 0.06057 | 0.05938 | 0.05821 | 0.05705 | 0.05592 |
| 1.6 | 0.05480 | 0.05370 | 0.05262 | 0.05155 | 0.05050 | 0.04947 | 0.04846 | 0.04746 | 0.04648 | 0.04551 |
| 1.7 | 0.04457 | 0.04363 | 0.04272 | 0.04182 | 0.04093 | 0.04006 | 0.03920 | 0.03836 | 0.03754 | 0.03673 |
| 1.8 | 0.03593 | 0.03515 | 0.03438 | 0.03362 | 0.03288 | 0.03216 | 0.03144 | 0.03074 | 0.03005 | 0.02938 |
| 1.9 | 0.02872 | 0.02807 | 0.02743 | 0.02680 | 0.02619 | 0.02559 | 0.02500 | 0.02442 | 0.02385 | 0.02330 |
| 2.0 | 0.02275 | 0.02222 | 0.02169 | 0.02118 | 0.02068 | 0.02018 | 0.01970 | 0.01923 | 0.01876 | 0.01831 |

Παράδειγμα:  $Y_{(-1,63)} = 0,05155$

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α (συνέχεια)

β) Για  $-4,99 \leq z \leq -2,1$ 

| -z  | 0        | 1         | 2          | 3          | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          |
|-----|----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 2.1 | 0.01786  | 0.01743   | 0.01700    | 0.01659    | 0.01618    | 0.01578    | 0.01539    | 0.01500    | 0.01463    | 0.01426    |
| 2.2 | 0.01390  | 0.01355   | 0.01321    | 0.01287    | 0.01255    | 0.01222    | 0.01191    | 0.01160    | 0.01130    | 0.01101    |
| 2.3 | 0.01072  | 0.01044   | 0.01017    | 0.009903   | 0.009642   | 0.009387   | 0.009137   | 0.008894   | 0.008656   | 0.008424   |
| 2.4 | 0.008198 | 0.007976  | 0.007760   | 0.007549   | 0.007344   | 0.007143   | 0.006947   | 0.006756   | 0.006569   | 0.006387   |
| 2.5 | 0.006210 | 0.006037  | 0.005868   | 0.005703   | 0.005543   | 0.005386   | 0.005234   | 0.005085   | 0.004940   | 0.004799   |
| 2.6 | 0.004661 | 0.004527  | 0.004396   | 0.004269   | 0.004145   | 0.004025   | 0.003907   | 0.003793   | 0.003681   | 0.003573   |
| 2.7 | 0.003467 | 0.003364  | 0.003264   | 0.003167   | 0.003072   | 0.002980   | 0.002890   | 0.002803   | 0.002718   | 0.002635   |
| 2.8 | 0.002555 | 0.002477  | 0.002401   | 0.002327   | 0.002256   | 0.002186   | 0.002118   | 0.002052   | 0.001988   | 0.001926   |
| 2.9 | 0.001866 | 0.001807  | 0.001750   | 0.001695   | 0.001641   | 0.001589   | 0.001538   | 0.001489   | 0.001441   | 0.001395   |
| 3.0 | 0.001350 | 0.001306  | 0.001264   | 0.001223   | 0.001183   | 0.001144   | 0.001107   | 0.001070   | 0.001035   | 0.001001   |
| 3.1 | 0.000976 | 0.0009354 | 0.0009043  | 0.0008740  | 0.0008447  | 0.0008164  | 0.0007888  | 0.0007622  | 0.0007364  | 0.0007114  |
| 3.2 | 0.000871 | 0.000837  | 0.00080410 | 0.00076190 | 0.00072976 | 0.00069770 | 0.00066571 | 0.00063377 | 0.00060190 | 0.00057009 |
| 3.3 | 0.004834 | 0.004665  | 0.004501   | 0.004342   | 0.004180   | 0.004041   | 0.003897   | 0.003758   | 0.003624   | 0.003493   |
| 3.4 | 0.003369 | 0.003248  | 0.003131   | 0.003018   | 0.002909   | 0.002803   | 0.002701   | 0.002602   | 0.002507   | 0.002415   |
| 3.5 | 0.002326 | 0.002241  | 0.002158   | 0.002078   | 0.002001   | 0.001926   | 0.001854   | 0.001785   | 0.001718   | 0.001653   |
| 3.6 | 0.001591 | 0.001531  | 0.001473   | 0.001417   | 0.001363   | 0.001311   | 0.001261   | 0.001213   | 0.001166   | 0.001121   |
| 3.7 | 0.001078 | 0.001036  | 0.0009961  | 0.0009574  | 0.0009201  | 0.0008842  | 0.0008496  | 0.0008162  | 0.0007841  | 0.0007532  |
| 3.8 | 0.007235 | 0.006948  | 0.006673   | 0.006407   | 0.006152   | 0.005906   | 0.005669   | 0.005442   | 0.005223   | 0.005012   |
| 3.9 | 0.004810 | 0.004615  | 0.004427   | 0.004247   | 0.004074   | 0.003908   | 0.003747   | 0.003591   | 0.003440   | 0.003304   |
| 4.0 | 0.003167 | 0.003036  | 0.002910   | 0.002789   | 0.002673   | 0.002561   | 0.002454   | 0.002351   | 0.002252   | 0.002157   |
| 4.1 | 0.002066 | 0.001978  | 0.001894   | 0.001814   | 0.001737   | 0.001662   | 0.001591   | 0.001523   | 0.001458   | 0.001395   |
| 4.2 | 0.001335 | 0.001277  | 0.001222   | 0.001168   | 0.001118   | 0.001069   | 0.001022   | 0.000979   | 0.0009345  | 0.0008934  |
| 4.3 | 0.008540 | 0.008163  | 0.007791   | 0.007455   | 0.007124   | 0.006807   | 0.006503   | 0.006212   | 0.005934   | 0.005668   |
| 4.4 | 0.005413 | 0.005169  | 0.004935   | 0.004712   | 0.004498   | 0.004294   | 0.004098   | 0.003911   | 0.003732   | 0.003561   |
| 4.5 | 0.003398 | 0.003241  | 0.003092   | 0.002949   | 0.002813   | 0.002682   | 0.002558   | 0.002439   | 0.002325   | 0.002216   |
| 4.6 | 0.002112 | 0.002013  | 0.001919   | 0.001828   | 0.001742   | 0.001660   | 0.001581   | 0.001506   | 0.001434   | 0.001366   |
| 4.7 | 0.001301 | 0.001239  | 0.001179   | 0.001123   | 0.001069   | 0.001017   | 0.0009680  | 0.0009211  | 0.0008765  | 0.0008339  |
| 4.8 | 0.007933 | 0.007547  | 0.007178   | 0.006827   | 0.006492   | 0.006173   | 0.005869   | 0.005580   | 0.005304   | 0.005042   |
| 4.9 | 0.004792 | 0.004554  | 0.004327   | 0.004111   | 0.003906   | 0.003711   | 0.003525   | 0.003348   | 0.003179   | 0.003019   |

Παράδειγμα.  $Y_{(-4,22)} = 0, 0^4 1222 = 0, 00001222$

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α (συνέχεια)

γ) Για  $0 \leq z \leq 2,39$ 

| z   | 0       | 1       | 2       | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        |
|-----|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0.0 | 0.5000  | 0.5040  | 0.5080  | 0.5120   | 0.5160   | 0.5199   | 0.5239   | 0.5279   | 0.5319   | 0.5359   |
| 0.1 | 0.5398  | 0.5438  | 0.5478  | 0.5517   | 0.5557   | 0.5596   | 0.5636   | 0.5675   | 0.5714   | 0.5753   |
| 0.2 | 0.5793  | 0.5832  | 0.5871  | 0.5910   | 0.5948   | 0.5987   | 0.6026   | 0.6064   | 0.6103   | 0.6141   |
| 0.3 | 0.6179  | 0.6217  | 0.6255  | 0.6293   | 0.6331   | 0.6368   | 0.6406   | 0.6443   | 0.6480   | 0.6517   |
| 0.4 | 0.6554  | 0.6591  | 0.6628  | 0.6664   | 0.6700   | 0.6736   | 0.6772   | 0.6808   | 0.6844   | 0.6879   |
| 0.5 | 0.6915  | 0.6950  | 0.6985  | 0.7019   | 0.7054   | 0.7088   | 0.7123   | 0.7157   | 0.7190   | 0.7224   |
| 0.6 | 0.7257  | 0.7291  | 0.7324  | 0.7357   | 0.7389   | 0.7422   | 0.7454   | 0.7486   | 0.7517   | 0.7549   |
| 0.7 | 0.7580  | 0.7611  | 0.7642  | 0.7673   | 0.7703   | 0.7734   | 0.7764   | 0.7794   | 0.7823   | 0.7852   |
| 0.8 | 0.7881  | 0.7910  | 0.7939  | 0.7967   | 0.7995   | 0.8023   | 0.8051   | 0.8078   | 0.8106   | 0.8133   |
| 0.9 | 0.8159  | 0.8186  | 0.8212  | 0.8238   | 0.8264   | 0.8289   | 0.8315   | 0.8340   | 0.8365   | 0.8389   |
| 1.0 | 0.8413  | 0.8438  | 0.8461  | 0.8485   | 0.8508   | 0.8531   | 0.8554   | 0.8577   | 0.8599   | 0.8621   |
| 1.1 | 0.8643  | 0.8665  | 0.8686  | 0.8708   | 0.8729   | 0.8749   | 0.8770   | 0.8790   | 0.8810   | 0.8830   |
| 1.2 | 0.8849  | 0.8869  | 0.8888  | 0.8907   | 0.8925   | 0.8944   | 0.8962   | 0.8980   | 0.8997   | 0.90147  |
| 1.3 | 0.90320 | 0.90490 | 0.90658 | 0.90824  | 0.90988  | 0.91149  | 0.91309  | 0.91466  | 0.91621  | 0.91774  |
| 1.4 | 0.91924 | 0.92073 | 0.92220 | 0.92364  | 0.92507  | 0.92647  | 0.92785  | 0.92922  | 0.93056  | 0.93189  |
| 1.5 | 0.93319 | 0.93448 | 0.93574 | 0.93699  | 0.93822  | 0.93943  | 0.94062  | 0.94179  | 0.94295  | 0.94408  |
| 1.6 | 0.94520 | 0.94630 | 0.94738 | 0.94845  | 0.94950  | 0.95053  | 0.95154  | 0.95254  | 0.95353  | 0.95449  |
| 1.7 | 0.95543 | 0.95637 | 0.95728 | 0.95818  | 0.95907  | 0.95994  | 0.96080  | 0.96164  | 0.96246  | 0.96327  |
| 1.8 | 0.96407 | 0.96485 | 0.96562 | 0.96638  | 0.96712  | 0.96784  | 0.96856  | 0.96926  | 0.96995  | 0.97062  |
| 1.9 | 0.97128 | 0.97193 | 0.97257 | 0.97320  | 0.97381  | 0.97441  | 0.97500  | 0.97558  | 0.97615  | 0.97670  |
| 2.0 | 0.97725 | 0.97778 | 0.97831 | 0.97882  | 0.97932  | 0.97982  | 0.98030  | 0.98077  | 0.98124  | 0.98169  |
| 2.1 | 0.98214 | 0.98257 | 0.98300 | 0.98341  | 0.98382  | 0.98422  | 0.98461  | 0.98500  | 0.98537  | 0.98574  |
| 2.2 | 0.98610 | 0.98645 | 0.98679 | 0.98713  | 0.98745  | 0.98778  | 0.98809  | 0.98840  | 0.98870  | 0.98899  |
| 2.3 | 0.98928 | 0.98956 | 0.98983 | 0.990097 | 0.990358 | 0.990613 | 0.990863 | 0.991106 | 0.991344 | 0.991576 |

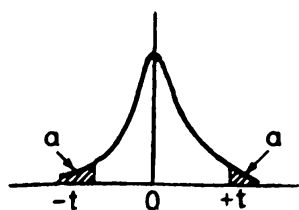
Παράδειγμα.  $Y_{(0,78)} = 0,7823$ 

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α (συνέχεια)

δ) Γρά  $2, 4 \leq z \leq 4, 99$ 

| z   | 0                    | 1                    | 2                    | 3                    | 4                    | 5                     | 6                     | 7                     | 8                     | 9                     |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 2.4 | 0.9 <sup>1802</sup>  | 0.9 <sup>2024</sup>  | 0.9 <sup>2240</sup>  | 0.9 <sup>2451</sup>  | 0.9 <sup>2656</sup>  | 0.9 <sup>2857</sup>   | 0.9 <sup>3053</sup>   | 0.9 <sup>3244</sup>   | 0.9 <sup>3431</sup>   | 0.9 <sup>3613</sup>   |
| 2.5 | 0.9 <sup>3790</sup>  | 0.9 <sup>3963</sup>  | 0.9 <sup>4132</sup>  | 0.9 <sup>4297</sup>  | 0.9 <sup>4457</sup>  | 0.9 <sup>4614</sup>   | 0.9 <sup>4766</sup>   | 0.9 <sup>4915</sup>   | 0.9 <sup>5060</sup>   | 0.9 <sup>5201</sup>   |
| 2.6 | 0.9 <sup>5339</sup>  | 0.9 <sup>5473</sup>  | 0.9 <sup>5604</sup>  | 0.9 <sup>5731</sup>  | 0.9 <sup>5855</sup>  | 0.9 <sup>5975</sup>   | 0.9 <sup>6093</sup>   | 0.9 <sup>6207</sup>   | 0.9 <sup>6319</sup>   | 0.9 <sup>6427</sup>   |
| 2.7 | 0.9 <sup>6533</sup>  | 0.9 <sup>6636</sup>  | 0.9 <sup>6736</sup>  | 0.9 <sup>6833</sup>  | 0.9 <sup>6928</sup>  | 0.9 <sup>7020</sup>   | 0.9 <sup>7110</sup>   | 0.9 <sup>7197</sup>   | 0.9 <sup>7282</sup>   | 0.9 <sup>7365</sup>   |
| 2.8 | 0.9 <sup>7445</sup>  | 0.9 <sup>7523</sup>  | 0.9 <sup>7599</sup>  | 0.9 <sup>7673</sup>  | 0.9 <sup>7744</sup>  | 0.9 <sup>7814</sup>   | 0.9 <sup>7882</sup>   | 0.9 <sup>7948</sup>   | 0.9 <sup>8012</sup>   | 0.9 <sup>8074</sup>   |
| 2.9 | 0.9 <sup>8134</sup>  | 0.9 <sup>8193</sup>  | 0.9 <sup>8250</sup>  | 0.9 <sup>8305</sup>  | 0.9 <sup>8359</sup>  | 0.9 <sup>8411</sup>   | 0.9 <sup>8462</sup>   | 0.9 <sup>8511</sup>   | 0.9 <sup>8559</sup>   | 0.9 <sup>8605</sup>   |
| 3.0 | 0.9 <sup>8650</sup>  | 0.9 <sup>8694</sup>  | 0.9 <sup>8736</sup>  | 0.9 <sup>8777</sup>  | 0.9 <sup>8817</sup>  | 0.9 <sup>8856</sup>   | 0.9 <sup>8893</sup>   | 0.9 <sup>8930</sup>   | 0.9 <sup>8965</sup>   | 0.9 <sup>8999</sup>   |
| 3.1 | 0.9 <sup>90324</sup> | 0.9 <sup>90646</sup> | 0.9 <sup>90957</sup> | 0.9 <sup>91260</sup> | 0.9 <sup>91553</sup> | 0.9 <sup>91836</sup>  | 0.9 <sup>92112</sup>  | 0.9 <sup>92378</sup>  | 0.9 <sup>92636</sup>  | 0.9 <sup>92886</sup>  |
| 3.2 | 0.9 <sup>93129</sup> | 0.9 <sup>93363</sup> | 0.9 <sup>93590</sup> | 0.9 <sup>93810</sup> | 0.9 <sup>94024</sup> | 0.9 <sup>94230</sup>  | 0.9 <sup>94429</sup>  | 0.9 <sup>94623</sup>  | 0.9 <sup>94810</sup>  | 0.9 <sup>94991</sup>  |
| 3.3 | 0.9 <sup>95166</sup> | 0.9 <sup>95335</sup> | 0.9 <sup>95499</sup> | 0.9 <sup>95658</sup> | 0.9 <sup>95811</sup> | 0.9 <sup>95959</sup>  | 0.9 <sup>96103</sup>  | 0.9 <sup>96242</sup>  | 0.9 <sup>96376</sup>  | 0.9 <sup>96505</sup>  |
| 3.4 | 0.9 <sup>96631</sup> | 0.9 <sup>96752</sup> | 0.9 <sup>96869</sup> | 0.9 <sup>96982</sup> | 0.9 <sup>97091</sup> | 0.9 <sup>97197</sup>  | 0.9 <sup>97299</sup>  | 0.9 <sup>97398</sup>  | 0.9 <sup>97493</sup>  | 0.9 <sup>97585</sup>  |
| 3.5 | 0.9 <sup>97674</sup> | 0.9 <sup>97759</sup> | 0.9 <sup>97842</sup> | 0.9 <sup>97922</sup> | 0.9 <sup>97999</sup> | 0.9 <sup>98074</sup>  | 0.9 <sup>98146</sup>  | 0.9 <sup>98215</sup>  | 0.9 <sup>98282</sup>  | 0.9 <sup>98347</sup>  |
| 3.6 | 0.9 <sup>98409</sup> | 0.9 <sup>98469</sup> | 0.9 <sup>98527</sup> | 0.9 <sup>98583</sup> | 0.9 <sup>98637</sup> | 0.9 <sup>98689</sup>  | 0.9 <sup>98739</sup>  | 0.9 <sup>98787</sup>  | 0.9 <sup>98834</sup>  | 0.9 <sup>98879</sup>  |
| 3.7 | 0.9 <sup>98922</sup> | 0.9 <sup>98964</sup> | 0.9 <sup>99009</sup> | 0.9 <sup>99046</sup> | 0.9 <sup>99079</sup> | 0.9 <sup>991158</sup> | 0.9 <sup>991504</sup> | 0.9 <sup>991838</sup> | 0.9 <sup>992159</sup> | 0.9 <sup>992468</sup> |
| 3.8 | 0.9 <sup>92765</sup> | 0.9 <sup>93052</sup> | 0.9 <sup>93327</sup> | 0.9 <sup>93593</sup> | 0.9 <sup>93848</sup> | 0.9 <sup>94094</sup>  | 0.9 <sup>94331</sup>  | 0.9 <sup>94558</sup>  | 0.9 <sup>94777</sup>  | 0.9 <sup>94988</sup>  |
| 3.9 | 0.9 <sup>95190</sup> | 0.9 <sup>95385</sup> | 0.9 <sup>95573</sup> | 0.9 <sup>95753</sup> | 0.9 <sup>95926</sup> | 0.9 <sup>96092</sup>  | 0.9 <sup>96253</sup>  | 0.9 <sup>96406</sup>  | 0.9 <sup>96554</sup>  | 0.9 <sup>96696</sup>  |
| 4.0 | 0.9 <sup>96833</sup> | 0.9 <sup>96964</sup> | 0.9 <sup>97090</sup> | 0.9 <sup>97211</sup> | 0.9 <sup>97327</sup> | 0.9 <sup>97439</sup>  | 0.9 <sup>97546</sup>  | 0.9 <sup>97649</sup>  | 0.9 <sup>97748</sup>  | 0.9 <sup>97843</sup>  |
| 4.1 | 0.9 <sup>97934</sup> | 0.9 <sup>98022</sup> | 0.9 <sup>98106</sup> | 0.9 <sup>98186</sup> | 0.9 <sup>98263</sup> | 0.9 <sup>98338</sup>  | 0.9 <sup>98409</sup>  | 0.9 <sup>98477</sup>  | 0.9 <sup>98542</sup>  | 0.9 <sup>98605</sup>  |
| 4.2 | 0.9 <sup>98665</sup> | 0.9 <sup>98723</sup> | 0.9 <sup>98778</sup> | 0.9 <sup>98832</sup> | 0.9 <sup>98882</sup> | 0.9 <sup>98931</sup>  | 0.9 <sup>98978</sup>  | 0.9 <sup>99026</sup>  | 0.9 <sup>990655</sup> | 0.9 <sup>991066</sup> |
| 4.3 | 0.9 <sup>91460</sup> | 0.9 <sup>91837</sup> | 0.9 <sup>92199</sup> | 0.9 <sup>92545</sup> | 0.9 <sup>92876</sup> | 0.9 <sup>93193</sup>  | 0.9 <sup>93497</sup>  | 0.9 <sup>93788</sup>  | 0.9 <sup>94066</sup>  | 0.9 <sup>94332</sup>  |
| 4.4 | 0.9 <sup>94587</sup> | 0.9 <sup>94831</sup> | 0.9 <sup>95065</sup> | 0.9 <sup>95288</sup> | 0.9 <sup>95502</sup> | 0.9 <sup>95706</sup>  | 0.9 <sup>95902</sup>  | 0.9 <sup>96089</sup>  | 0.9 <sup>96268</sup>  | 0.9 <sup>96439</sup>  |
| 4.5 | 0.9 <sup>96602</sup> | 0.9 <sup>96759</sup> | 0.9 <sup>96908</sup> | 0.9 <sup>97051</sup> | 0.9 <sup>97187</sup> | 0.9 <sup>97318</sup>  | 0.9 <sup>97442</sup>  | 0.9 <sup>97561</sup>  | 0.9 <sup>97675</sup>  | 0.9 <sup>97784</sup>  |
| 4.6 | 0.9 <sup>97888</sup> | 0.9 <sup>97987</sup> | 0.9 <sup>98081</sup> | 0.9 <sup>98172</sup> | 0.9 <sup>98258</sup> | 0.9 <sup>98340</sup>  | 0.9 <sup>98419</sup>  | 0.9 <sup>98494</sup>  | 0.9 <sup>98566</sup>  | 0.9 <sup>98634</sup>  |
| 4.7 | 0.9 <sup>98699</sup> | 0.9 <sup>98761</sup> | 0.9 <sup>98821</sup> | 0.9 <sup>98877</sup> | 0.9 <sup>98931</sup> | 0.9 <sup>98983</sup>  | 0.9 <sup>990320</sup> | 0.9 <sup>990789</sup> | 0.9 <sup>991235</sup> | 0.9 <sup>991661</sup> |
| 4.8 | 0.9 <sup>92067</sup> | 0.9 <sup>92453</sup> | 0.9 <sup>92822</sup> | 0.9 <sup>93173</sup> | 0.9 <sup>93508</sup> | 0.9 <sup>93827</sup>  | 0.9 <sup>94131</sup>  | 0.9 <sup>94420</sup>  | 0.9 <sup>94696</sup>  | 0.9 <sup>94958</sup>  |
| 4.9 | 0.9 <sup>95208</sup> | 0.9 <sup>95446</sup> | 0.9 <sup>95673</sup> | 0.9 <sup>95889</sup> | 0.9 <sup>96094</sup> | 0.9 <sup>96289</sup>  | 0.9 <sup>96475</sup>  | 0.9 <sup>96652</sup>  | 0.9 <sup>96821</sup>  | 0.9 <sup>96981</sup>  |

Παράδειγμα  $Y_{(3.92)} = 0, 9^{\circ} 5573 = 0, 99995573$



Τιμές του  $t$  για διάφορα επίπεδα σημαντικότητας  $2\alpha$  σε συνάρτηση με τους βαθμούς ελευθερίας  $\nu^*$

| $\nu \backslash 2\alpha$ | 0,50  | 0,20  | 0,10  | 0,05   | 0,02   | 0,01   | 0,002   | 0,001   | 0,0001   |
|--------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|----------|
| 1                        | 1,000 | 3,078 | 6,314 | 12,706 | 31,821 | 63,657 | 318,309 | 636,619 | 6366,198 |
| 2                        | 0,816 | 1,886 | 2,920 | 4,303  | 6,965  | 9,925  | 22,327  | 31,598  | 99,992   |
| 3                        | 0,765 | 1,638 | 2,353 | 3,182  | 4,541  | 5,841  | 10,214  | 12,924  | 28,000   |
| 4                        | 0,741 | 1,533 | 2,132 | 2,776  | 3,747  | 4,604  | 7,173   | 8,610   | 15,544   |
| 5                        | 0,727 | 1,476 | 2,015 | 2,571  | 3,365  | 4,032  | 5,893   | 6,869   | 11,178   |
| 6                        | 0,718 | 1,440 | 1,943 | 2,447  | 3,143  | 3,707  | 5,208   | 5,959   | 9,082    |
| 7                        | 0,711 | 1,415 | 1,895 | 2,365  | 2,998  | 3,499  | 4,785   | 5,408   | 7,885    |
| 8                        | 0,706 | 1,397 | 1,860 | 2,306  | 2,896  | 3,355  | 4,501   | 5,041   | 7,120    |
| 9                        | 0,703 | 1,383 | 1,833 | 2,262  | 2,821  | 3,250  | 4,297   | 4,781   | 6,594    |
| 10                       | 0,700 | 1,372 | 1,812 | 2,228  | 2,764  | 3,169  | 4,144   | 4,587   | 6,211    |
| 11                       | 0,697 | 1,363 | 1,796 | 2,201  | 2,718  | 3,106  | 4,025   | 4,437   | 5,921    |
| 12                       | 0,695 | 1,356 | 1,782 | 2,179  | 2,681  | 3,055  | 3,930   | 4,318   | 5,694    |
| 13                       | 0,694 | 1,350 | 1,771 | 2,160  | 2,650  | 3,012  | 3,852   | 4,221   | 5,513    |
| 14                       | 0,692 | 1,345 | 1,761 | 2,145  | 2,624  | 2,977  | 3,787   | 4,140   | 5,363    |
| 15                       | 0,691 | 1,341 | 1,753 | 2,131  | 2,602  | 2,947  | 3,733   | 4,073   | 5,239    |
| 16                       | 0,690 | 1,337 | 1,746 | 2,120  | 2,583  | 2,921  | 3,686   | 4,015   | 5,134    |
| 17                       | 0,689 | 1,333 | 1,740 | 2,110  | 2,567  | 2,898  | 3,646   | 3,965   | 5,044    |
| 18                       | 0,688 | 1,330 | 1,734 | 2,101  | 2,552  | 2,878  | 3,610   | 3,922   | 4,966    |
| 19                       | 0,688 | 1,328 | 1,729 | 2,093  | 2,539  | 2,861  | 3,579   | 3,883   | 4,897    |
| 20                       | 0,687 | 1,325 | 1,725 | 2,086  | 2,528  | 2,845  | 3,552   | 3,850   | 4,837    |
| 21                       | 0,686 | 1,323 | 1,721 | 2,080  | 2,518  | 2,831  | 3,527   | 3,819   | 4,784    |
| 22                       | 0,686 | 1,321 | 1,717 | 2,074  | 2,508  | 2,819  | 3,505   | 3,792   | 4,736    |
| 23                       | 0,685 | 1,319 | 1,714 | 2,069  | 2,500  | 2,807  | 3,485   | 3,767   | 4,693    |
| 24                       | 0,685 | 1,318 | 1,711 | 2,064  | 2,492  | 2,797  | 3,467   | 3,745   | 4,654    |
| 25                       | 0,684 | 1,316 | 1,708 | 2,060  | 2,485  | 2,787  | 3,450   | 3,725   | 4,619    |
| 26                       | 0,684 | 1,315 | 1,706 | 2,056  | 2,479  | 2,779  | 3,435   | 3,707   | 4,587    |
| 27                       | 0,684 | 1,314 | 1,703 | 2,052  | 2,473  | 2,771  | 3,421   | 3,690   | 4,558    |
| 28                       | 0,683 | 1,313 | 1,701 | 2,048  | 2,467  | 2,763  | 3,408   | 3,674   | 4,530    |
| 29                       | 0,683 | 1,311 | 1,699 | 2,045  | 2,462  | 2,756  | 3,396   | 3,659   | 4,506    |
| 30                       | 0,683 | 1,310 | 1,697 | 2,042  | 2,457  | 2,750  | 3,385   | 3,646   | 4,482    |
| 35                       | 0,682 | 1,306 | 1,690 | 2,030  | 2,438  | 2,724  | 3,340   | 3,591   | 4,389    |
| 40                       | 0,681 | 1,303 | 1,684 | 2,021  | 2,423  | 2,704  | 3,307   | 3,551   | 4,321    |
| 45                       | 0,680 | 1,301 | 1,679 | 2,014  | 2,412  | 2,690  | 3,281   | 3,520   | 4,269    |
| 50                       | 0,679 | 1,299 | 1,676 | 2,009  | 2,403  | 2,678  | 3,261   | 3,496   | 4,228    |
| 60                       | 0,679 | 1,296 | 1,671 | 2,000  | 2,390  | 2,660  | 3,232   | 3,460   | 4,169    |
| 70                       | 0,678 | 1,294 | 1,667 | 1,994  | 2,381  | 2,648  | 3,211   | 3,435   | 4,127    |
| 80                       | 0,678 | 1,292 | 1,664 | 1,990  | 2,374  | 2,639  | 3,195   | 3,416   | 4,096    |
| 90                       | 0,677 | 1,291 | 1,662 | 1,987  | 2,368  | 2,632  | 3,183   | 3,402   | 4,072    |
| 100                      | 0,677 | 1,290 | 1,660 | 1,984  | 2,364  | 2,626  | 3,174   | 3,390   | 4,053    |
| 120                      | 0,677 | 1,289 | 1,658 | 1,980  | 2,358  | 2,617  | 3,160   | 3,373   | 4,025    |
| 200                      | 0,676 | 1,286 | 1,653 | 1,972  | 2,345  | 2,601  | 3,131   | 3,340   | 3,970    |
| 500                      | 0,675 | 1,283 | 1,648 | 1,965  | 2,334  | 2,586  | 3,107   | 3,310   | 3,922    |
| 1000                     | 0,675 | 1,282 | 1,646 | 1,962  | 2,330  | 2,581  | 3,098   | 3,300   | 3,906    |
| -                        | 0,675 | 1,282 | 1,645 | 1,960  | 2,326  | 2,576  | 3,090   | 3,290   | 3,891    |
| $\nu \backslash \alpha$  | 0,25  | 0,10  | 0,05  | 0,025  | 0,01   | 0,005  | 0,001   | 0,0005  | 0,00005  |

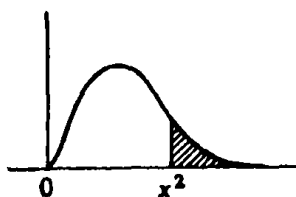
\* Τό επίπεδο σημαντικότητας  $2\alpha$  δίνεται πολλές φορές στο κείμενο του βιβλίου καὶ σάν  $p$ .

Παράδειγμα 1: Για 10 βαθμούς ελευθερίας ἡ τιμὴ τοῦ  $t$  εἶναι ἴση ἢ μικρότερη τοῦ 2,228 ( $t \leq 2,228$ ) με πιθανότητα 95% καὶ  $t \geq 2,228$  με πιθανότητα 5%.

Παράδειγμα 2: Στὴ Δοκιμὴ  $t$  καὶ γιὰ  $\nu=6$ , ἂν  $t_{\text{πειρ}} \geq 2,447$ , ἡ διαφορὰ  $\bar{x}_A - \bar{x}_B$  εἶναι σημαντικὴ με βεβαιότητα 95%. Ἡ πιθανότητα οἱ  $\bar{x}_A$  καὶ  $\bar{x}_B$  νὰ ἀνήκουν στὸν ἴδιο πληθυσμὸ εἶναι μό-



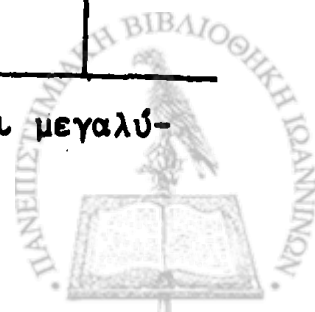
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ



Τιμές του  $\chi^2$  σε συνάρτηση με την πιθανότητα  $P(\chi^2 > \chi_p^2)$  καὶ τοὺς βαθμούς ἐλευθερίας  $\nu$  τῆς κατανομῆς -  $\chi^2$

| Βαθμοὶ<br>ἐλευ-<br>θερίας<br>$\nu$ | Πιθανότητα $P(\chi^2 > \chi_p^2)$ |        |        |       |       |       |       |      |
|------------------------------------|-----------------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|------|
|                                    | 0.99                              | 0.98   | 0.95   | 0.90  | 0.80  | 0.70  | 0.50  | 0.30 |
| 1                                  | 0.00016                           | 0.0008 | 0.0039 | 0.016 | 0.064 | 0.148 | 0.455 | 1.07 |
| 2                                  | 0.020                             | 0.040  | 0.103  | 0.211 | 0.446 | 0.713 | 1.386 | 2.41 |
| 3                                  | 0.115                             | 0.185  | 0.352  | 0.584 | 1.005 | 1.424 | 2.366 | 3.66 |
| 4                                  | 0.30                              | 0.43   | 0.71   | 1.06  | 1.65  | 2.19  | 3.36  | 4.9  |
| 5                                  | 0.55                              | 0.75   | 1.14   | 1.61  | 2.34  | 3.00  | 4.35  | 6.1  |
| 6                                  | 0.87                              | 1.13   | 1.63   | 2.20  | 3.07  | 3.83  | 5.35  | 7.2  |
| 7                                  | 1.24                              | 1.56   | 2.17   | 2.83  | 3.82  | 4.67  | 6.35  | 8.4  |
| 8                                  | 1.65                              | 2.03   | 2.73   | 3.49  | 4.59  | 5.53  | 7.34  | 9.5  |
| 9                                  | 2.09                              | 2.53   | 3.32   | 4.17  | 5.38  | 6.39  | 8.34  | 10.7 |
| 10                                 | 2.56                              | 3.06   | 3.94   | 4.86  | 6.18  | 7.27  | 9.34  | 11.8 |
| 11                                 | 3.1                               | 3.6    | 4.6    | 5.6   | 7.0   | 8.1   | 10.3  | 12.9 |
| 12                                 | 3.6                               | 4.2    | 5.2    | 6.3   | 7.8   | 9.0   | 11.3  | 14.0 |
| 13                                 | 4.1                               | 4.8    | 5.9    | 7.0   | 8.6   | 9.9   | 12.3  | 15.1 |
| 14                                 | 4.7                               | 5.4    | 6.6    | 7.8   | 9.5   | 10.8  | 13.3  | 16.2 |
| 15                                 | 5.2                               | 6.0    | 7.3    | 8.5   | 10.3  | 11.7  | 14.3  | 17.3 |
| 16                                 | 5.8                               | 6.6    | 8.0    | 9.3   | 11.2  | 12.6  | 15.3  | 18.4 |
| 17                                 | 6.4                               | 7.3    | 8.7    | 10.1  | 12.0  | 13.5  | 16.3  | 19.5 |
| 18                                 | 7.0                               | 7.9    | 9.4    | 10.9  | 12.9  | 14.4  | 17.3  | 20.6 |
| 19                                 | 7.6                               | 8.6    | 10.1   | 11.7  | 13.7  | 15.4  | 18.3  | 21.7 |
| 20                                 | 8.3                               | 9.2    | 10.9   | 12.4  | 14.6  | 16.3  | 19.3  | 22.8 |
| 21                                 | 8.9                               | 9.9    | 11.6   | 13.2  | 15.4  | 17.2  | 20.3  | 23.9 |
| 22                                 | 9.5                               | 10.6   | 12.3   | 14.0  | 16.3  | 18.1  | 21.3  | 24.9 |
| 23                                 | 10.2                              | 11.3   | 13.1   | 14.8  | 17.2  | 19.0  | 22.3  | 26.0 |
| 24                                 | 10.9                              | 12.0   | 13.8   | 15.7  | 18.1  | 19.9  | 23.3  | 27.1 |
| 25                                 | 11.5                              | 12.7   | 14.6   | 16.5  | 18.9  | 20.9  | 24.3  | 28.2 |
| 26                                 | 12.2                              | 13.4   | 15.4   | 17.3  | 19.8  | 21.8  | 25.3  | 29.3 |
| 27                                 | 12.9                              | 14.1   | 16.2   | 18.1  | 20.7  | 22.7  | 26.3  | 30.3 |
| 28                                 | 13.6                              | 14.8   | 16.9   | 18.9  | 21.6  | 23.6  | 27.3  | 31.4 |
| 30                                 | 15.0                              | 16.3   | 18.5   | 20.6  | 23.4  | 25.5  | 29.3  | 33.5 |

Παράδειγμα. Ἡ πιθανότητα γιὰ  $\nu=10$ , τὸ  $\chi^2$  νὰ εἶναι μεγαλύτερο ἀπὸ 3,94 εἶναι 95%.

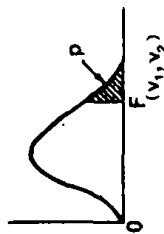


## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ (συνέχεια)

| Βαθμού<br>ἐλευθερίας<br>$\nu$ | Πιθανότητα $P(\chi^2 > \chi_p^2)$ |      |      |      |      |       |       |       |
|-------------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
|                               | 0.20                              | 0.10 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 0.005 | 0.002 | 0.001 |
| 1                             | 1.64                              | 2.7  | 3.8  | 5.4  | 6.6  | 7.9   | 9.5   | 10.8  |
| 2                             | 3.22                              | 4.6  | 6.0  | 7.8  | 9.2  | 10.6  | 12.4  | 13.8  |
| 3                             | 4.64                              | 6.3  | 7.8  | 9.8  | 11.3 | 12.8  | 14.8  | 16.3  |
| 4                             | 6.0                               | 7.8  | 9.5  | 11.7 | 13.3 | 14.9  | 16.9  | 18.5  |
| 5                             | 7.3                               | 9.2  | 11.1 | 13.4 | 15.1 | 16.3  | 18.9  | 20.5  |
| 6                             | 8.6                               | 10.6 | 12.6 | 15.0 | 16.8 | 18.6  | 20.7  | 22.5  |
| 7                             | 9.8                               | 12.0 | 14.1 | 16.6 | 18.5 | 20.3  | 22.6  | 24.3  |
| 8                             | 11.0                              | 13.4 | 15.5 | 18.2 | 20.1 | 22.9  | 24.3  | 26.1  |
| 9                             | 12.2                              | 14.7 | 16.9 | 19.7 | 21.7 | 23.6  | 26.1  | 27.9  |
| 10                            | 13.4                              | 16.0 | 18.3 | 21.2 | 23.2 | 25.2  | 27.7  | 29.6  |
| 11                            | 14.6                              | 17.3 | 19.7 | 22.6 | 24.7 | 26.8  | 29.4  | 31.3  |
| 12                            | 15.8                              | 18.5 | 21.0 | 24.1 | 26.2 | 28.3  | 31    | 32.9  |
| 13                            | 17.0                              | 19.8 | 22.4 | 25.5 | 27.7 | 29.8  | 32.5  | 34.5  |
| 14                            | 18.2                              | 21.1 | 23.7 | 26.9 | 29.1 | 31    | 34    | 36.1  |
| 15                            | 19.3                              | 22.3 | 25.0 | 28.3 | 30.6 | 32.5  | 35.5  | 37.7  |
| 16                            | 20.5                              | 23.5 | 26.3 | 29.6 | 32.0 | 34    | 37    | 39.2  |
| 17                            | 21.6                              | 24.8 | 27.6 | 31.0 | 33.4 | 35.5  | 38.5  | 40.8  |
| 18                            | 22.8                              | 26.0 | 28.9 | 32.3 | 34.8 | 37    | 40    | 42.3  |
| 19                            | 23.9                              | 27.2 | 30.1 | 33.7 | 36.2 | 38.5  | 41.5  | 43.8  |
| 20                            | 25.0                              | 28.4 | 31.4 | 35.0 | 37.6 | 40    | 43    | 45.3  |
| 21                            | 26.2                              | 29.6 | 32.7 | 36.3 | 38.9 | 41.5  | 44.5  | 46.8  |
| 22                            | 27.3                              | 30.8 | 33.9 | 37.7 | 40.3 | 42.5  | 46    | 48.3  |
| 23                            | 28.4                              | 32.0 | 35.2 | 39.0 | 41.6 | 44.0  | 47.5  | 49.7  |
| 24                            | 29.6                              | 33.2 | 36.4 | 40.3 | 43.0 | 45.5  | 48.5  | 51.2  |
| 25                            | 30.7                              | 34.4 | 37.7 | 41.6 | 44.3 | 47    | 50    | 52.6  |
| 26                            | 31.8                              | 35.6 | 38.9 | 42.9 | 45.6 | 48    | 51.5  | 54.1  |
| 27                            | 32.9                              | 36.7 | 40.1 | 44.1 | 47.0 | 49.5  | 53    | 55.5  |
| 28                            | 34.0                              | 37.9 | 41.3 | 45.4 | 48.3 | 51    | 54.5  | 56.9  |
| 29                            | 35.1                              | 39.1 | 42.6 | 46.7 | 49.6 | 52.5  | 56    | 58.3  |
| 30                            | 36.3                              | 40.3 | 43.8 | 48.0 | 50.9 | 54    | 57.5  | 59.7  |



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ



Πίνακες που δείχνουν το άνωτερο όριο της τιμής του  $F = s_1^2/s_2^2$ , για διάφορες τιμές του  $p$  και διάφορους βαθμούς ελευθερίας  $v_1$  και  $v_2$ .

α) Για  $p=0,01$  (Στατιστική βεβαιότητα 99%).

| $v_1 \backslash v_2$ | 1     | 2      | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 12    | 15    | 20    | 24    | 30    | 40    | 60    | 120   | $\infty$ |
|----------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 1                    | 4052  | 4999,5 | 5403  | 5625  | 5764  | 5859  | 5928  | 5982  | 6022  | 6056  | 6106  | 6157  | 6209  | 6235  | 6261  | 6287  | 6313  | 6339  | 6366     |
| 2                    | 98,50 | 99,00  | 99,17 | 99,25 | 99,30 | 99,33 | 99,36 | 99,37 | 99,39 | 99,40 | 99,42 | 99,43 | 99,45 | 99,46 | 99,47 | 99,47 | 99,48 | 99,49 | 99,50    |
| 3                    | 34,12 | 30,82  | 29,46 | 28,71 | 28,24 | 27,91 | 27,67 | 27,49 | 27,35 | 27,23 | 27,05 | 26,87 | 26,69 | 26,60 | 26,50 | 26,41 | 26,32 | 26,22 | 26,13    |
| 4                    | 21,20 | 18,00  | 16,69 | 15,98 | 15,52 | 15,21 | 14,98 | 14,80 | 14,66 | 14,55 | 14,37 | 14,20 | 14,02 | 13,93 | 13,84 | 13,75 | 13,65 | 13,56 | 13,46    |
| 5                    | 16,26 | 13,27  | 12,06 | 11,39 | 10,97 | 10,67 | 10,46 | 10,29 | 10,16 | 10,05 | 9,89  | 9,72  | 9,55  | 9,47  | 9,38  | 9,29  | 9,20  | 9,11  | 9,02     |
| 6                    | 13,75 | 10,92  | 9,78  | 9,15  | 8,75  | 8,47  | 8,26  | 8,10  | 7,98  | 7,87  | 7,72  | 7,56  | 7,40  | 7,31  | 7,23  | 7,14  | 7,06  | 6,97  | 6,88     |
| 7                    | 12,25 | 9,55   | 8,45  | 7,85  | 7,46  | 7,19  | 6,99  | 6,84  | 6,72  | 6,62  | 6,47  | 6,31  | 6,16  | 6,07  | 5,99  | 5,91  | 5,82  | 5,74  | 5,65     |
| 8                    | 11,26 | 8,65   | 7,59  | 7,01  | 6,63  | 6,37  | 6,18  | 6,03  | 5,91  | 5,81  | 5,67  | 5,52  | 5,36  | 5,28  | 5,20  | 5,12  | 5,03  | 4,95  | 4,86     |
| 9                    | 10,56 | 8,02   | 6,99  | 6,42  | 6,06  | 5,80  | 5,61  | 5,47  | 5,35  | 5,26  | 5,11  | 4,96  | 4,81  | 4,73  | 4,65  | 4,57  | 4,48  | 4,40  | 4,31     |
| 10                   | 10,04 | 7,56   | 6,55  | 5,99  | 5,64  | 5,39  | 5,20  | 5,06  | 4,94  | 4,85  | 4,71  | 4,56  | 4,41  | 4,33  | 4,25  | 4,17  | 4,08  | 4,00  | 3,91     |
| 11                   | 9,65  | 7,21   | 6,22  | 5,67  | 5,32  | 5,07  | 4,89  | 4,74  | 4,63  | 4,54  | 4,40  | 4,25  | 4,10  | 4,02  | 3,94  | 3,86  | 3,78  | 3,69  | 3,60     |
| 12                   | 9,33  | 6,93   | 5,95  | 5,41  | 5,06  | 4,82  | 4,64  | 4,50  | 4,39  | 4,30  | 4,16  | 4,01  | 3,86  | 3,78  | 3,70  | 3,62  | 3,54  | 3,45  | 3,36     |
| 13                   | 9,07  | 6,70   | 5,74  | 5,21  | 4,86  | 4,62  | 4,44  | 4,30  | 4,19  | 4,10  | 3,96  | 3,82  | 3,66  | 3,59  | 3,51  | 3,43  | 3,34  | 3,25  | 3,17     |
| 14                   | 8,86  | 6,51   | 5,56  | 5,04  | 4,69  | 4,46  | 4,28  | 4,14  | 4,03  | 3,94  | 3,80  | 3,66  | 3,51  | 3,43  | 3,35  | 3,27  | 3,18  | 3,09  | 3,00     |
| 15                   | 8,68  | 6,36   | 5,42  | 4,89  | 4,56  | 4,32  | 4,14  | 4,00  | 3,89  | 3,80  | 3,67  | 3,52  | 3,37  | 3,29  | 3,21  | 3,13  | 3,05  | 2,96  | 2,87     |
| 16                   | 8,53  | 6,23   | 5,29  | 4,77  | 4,44  | 4,20  | 4,03  | 3,89  | 3,78  | 3,69  | 3,55  | 3,41  | 3,26  | 3,18  | 3,10  | 3,02  | 2,93  | 2,84  | 2,75     |
| 17                   | 8,40  | 6,11   | 5,18  | 4,67  | 4,34  | 4,10  | 3,93  | 3,79  | 3,68  | 3,59  | 3,46  | 3,31  | 3,16  | 3,08  | 3,00  | 2,92  | 2,83  | 2,75  | 2,66     |
| 18                   | 8,29  | 6,01   | 5,09  | 4,58  | 4,25  | 4,01  | 3,84  | 3,71  | 3,60  | 3,51  | 3,37  | 3,23  | 3,08  | 3,00  | 2,92  | 2,84  | 2,75  | 2,66  | 2,57     |
| 19                   | 8,18  | 5,93   | 5,01  | 4,50  | 4,17  | 3,94  | 3,77  | 3,63  | 3,52  | 3,43  | 3,30  | 3,15  | 3,00  | 2,92  | 2,84  | 2,76  | 2,67  | 2,58  | 2,49     |
| 20                   | 8,10  | 5,85   | 4,94  | 4,43  | 4,10  | 3,87  | 3,70  | 3,56  | 3,46  | 3,37  | 3,23  | 3,09  | 2,94  | 2,86  | 2,78  | 2,69  | 2,61  | 2,52  | 2,42     |
| 21                   | 8,02  | 5,78   | 4,87  | 4,37  | 4,04  | 3,81  | 3,64  | 3,51  | 3,40  | 3,31  | 3,17  | 3,03  | 2,88  | 2,80  | 2,72  | 2,64  | 2,55  | 2,46  | 2,36     |
| 22                   | 7,95  | 5,72   | 4,82  | 4,31  | 3,99  | 3,76  | 3,59  | 3,46  | 3,35  | 3,26  | 3,12  | 2,98  | 2,83  | 2,75  | 2,67  | 2,58  | 2,50  | 2,40  | 2,31     |
| 23                   | 7,88  | 5,66   | 4,76  | 4,26  | 3,94  | 3,71  | 3,54  | 3,41  | 3,30  | 3,21  | 3,07  | 2,93  | 2,78  | 2,70  | 2,62  | 2,54  | 2,45  | 2,35  | 2,26     |
| 24                   | 7,82  | 5,61   | 4,72  | 4,22  | 3,90  | 3,67  | 3,50  | 3,36  | 3,26  | 3,17  | 3,03  | 2,89  | 2,74  | 2,66  | 2,58  | 2,49  | 2,40  | 2,31  | 2,21     |
| 25                   | 7,77  | 5,57   | 4,68  | 4,18  | 3,85  | 3,63  | 3,46  | 3,32  | 3,22  | 3,13  | 2,99  | 2,85  | 2,70  | 2,62  | 2,54  | 2,45  | 2,36  | 2,27  | 2,17     |
| 26                   | 7,72  | 5,53   | 4,64  | 4,14  | 3,82  | 3,59  | 3,42  | 3,28  | 3,18  | 3,09  | 2,96  | 2,81  | 2,66  | 2,58  | 2,50  | 2,42  | 2,33  | 2,23  | 2,13     |
| 27                   | 7,68  | 5,49   | 4,60  | 4,11  | 3,78  | 3,56  | 3,39  | 3,26  | 3,15  | 3,06  | 2,93  | 2,78  | 2,63  | 2,55  | 2,47  | 2,38  | 2,29  | 2,20  | 2,10     |
| 28                   | 7,64  | 5,45   | 4,56  | 4,07  | 3,75  | 3,53  | 3,36  | 3,23  | 3,12  | 3,03  | 2,90  | 2,75  | 2,60  | 2,52  | 2,44  | 2,35  | 2,26  | 2,17  | 2,06     |
| 29                   | 7,60  | 5,42   | 4,54  | 4,04  | 3,73  | 3,50  | 3,33  | 3,20  | 3,09  | 3,00  | 2,87  | 2,73  | 2,58  | 2,50  | 2,42  | 2,33  | 2,23  | 2,14  | 2,03     |
| 30                   | 7,56  | 5,39   | 4,51  | 4,02  | 3,70  | 3,47  | 3,30  | 3,17  | 3,07  | 2,98  | 2,84  | 2,70  | 2,55  | 2,47  | 2,39  | 2,30  | 2,21  | 2,11  | 2,01     |
| 40                   | 7,31  | 5,18   | 4,31  | 3,83  | 3,51  | 3,29  | 3,12  | 2,99  | 2,89  | 2,80  | 2,66  | 2,52  | 2,37  | 2,29  | 2,23  | 2,11  | 2,02  | 1,92  | 1,80     |
| 60                   | 7,08  | 4,98   | 4,13  | 3,65  | 3,34  | 3,12  | 2,95  | 2,82  | 2,72  | 2,63  | 2,50  | 2,35  | 2,20  | 2,12  | 2,05  | 1,94  | 1,84  | 1,73  | 1,60     |
| 80                   | 6,85  | 4,79   | 3,95  | 3,48  | 3,17  | 2,96  | 2,79  | 2,66  | 2,56  | 2,47  | 2,34  | 2,19  | 2,03  | 1,95  | 1,86  | 1,76  | 1,66  | 1,53  | 1,38     |
| $\infty$             | 6,63  | 4,61   | 3,78  | 3,32  | 3,02  | 2,80  | 2,64  | 2,51  | 2,41  | 2,32  | 2,18  | 2,04  | 1,88  | 1,79  | 1,70  | 1,59  | 1,47  | 1,32  | 1,00     |



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ (συνέχεια)

β) Για  $p=0,05$  (Στατιστική βεβαιότητα 95%)

| $\frac{N-1}{2}$ | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 12    | 15    | 20    | 24    | 30    | 40    | 60    | 120   | $\infty$ |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 1               | 161.4 | 199.3 | 215.7 | 224.6 | 230.2 | 234.0 | 236.8 | 238.9 | 240.5 | 241.9 | 243.9 | 245.9 | 248.0 | 249.1 | 250.1 | 251.1 | 252.2 | 253.3 | 254.3    |
| 2               | 18.51 | 19.00 | 19.16 | 19.25 | 19.30 | 19.33 | 19.35 | 19.37 | 19.38 | 19.40 | 19.41 | 19.43 | 19.45 | 19.45 | 19.46 | 19.47 | 19.48 | 19.49 | 19.50    |
| 3               | 10.13 | 9.55  | 9.28  | 9.12  | 9.01  | 8.94  | 8.89  | 8.85  | 8.81  | 8.79  | 8.77  | 8.74  | 8.70  | 8.64  | 8.62  | 8.59  | 8.57  | 8.55  | 8.53     |
| 4               | 7.71  | 6.94  | 6.59  | 6.39  | 6.26  | 6.16  | 6.09  | 6.04  | 6.00  | 5.96  | 5.91  | 5.86  | 5.80  | 5.77  | 5.75  | 5.72  | 5.69  | 5.66  | 5.63     |
| 5               | 5.61  | 5.79  | 5.41  | 5.19  | 5.05  | 4.95  | 4.88  | 4.82  | 4.77  | 4.74  | 4.68  | 4.62  | 4.55  | 4.53  | 4.50  | 4.46  | 4.43  | 4.40  | 4.36     |
| 6               | 5.99  | 5.14  | 4.76  | 4.53  | 4.39  | 4.28  | 4.21  | 4.15  | 4.10  | 4.06  | 4.00  | 3.94  | 3.87  | 3.84  | 3.81  | 3.77  | 3.74  | 3.70  | 3.67     |
| 7               | 5.59  | 4.74  | 4.35  | 4.12  | 3.97  | 3.87  | 3.79  | 3.73  | 3.68  | 3.64  | 3.57  | 3.51  | 3.44  | 3.41  | 3.38  | 3.34  | 3.30  | 3.27  | 3.23     |
| 8               | 5.32  | 4.46  | 4.07  | 3.84  | 3.69  | 3.58  | 3.50  | 3.44  | 3.39  | 3.35  | 3.28  | 3.22  | 3.15  | 3.12  | 3.08  | 3.04  | 3.01  | 2.97  | 2.93     |
| 9               | 5.12  | 4.26  | 3.86  | 3.63  | 3.48  | 3.37  | 3.29  | 3.23  | 3.18  | 3.14  | 3.07  | 3.01  | 2.94  | 2.90  | 2.86  | 2.83  | 2.79  | 2.75  | 2.71     |
| 10              | 4.96  | 4.10  | 3.71  | 3.48  | 3.33  | 3.22  | 3.14  | 3.07  | 3.02  | 2.98  | 2.91  | 2.85  | 2.77  | 2.74  | 2.70  | 2.66  | 2.62  | 2.58  | 2.54     |
| 11              | 4.84  | 3.98  | 3.59  | 3.36  | 3.20  | 3.09  | 3.01  | 2.95  | 2.90  | 2.85  | 2.79  | 2.72  | 2.65  | 2.61  | 2.57  | 2.53  | 2.49  | 2.45  | 2.40     |
| 12              | 4.75  | 3.89  | 3.49  | 3.26  | 3.11  | 3.00  | 2.91  | 2.85  | 2.80  | 2.75  | 2.69  | 2.62  | 2.54  | 2.51  | 2.47  | 2.43  | 2.38  | 2.34  | 2.30     |
| 13              | 4.67  | 3.81  | 3.41  | 3.18  | 3.03  | 2.92  | 2.83  | 2.77  | 2.71  | 2.67  | 2.60  | 2.53  | 2.46  | 2.42  | 2.38  | 2.34  | 2.30  | 2.25  | 2.21     |
| 14              | 4.60  | 3.74  | 3.34  | 3.11  | 2.96  | 2.85  | 2.76  | 2.70  | 2.65  | 2.60  | 2.53  | 2.46  | 2.39  | 2.35  | 2.31  | 2.27  | 2.22  | 2.18  | 2.13     |
| 15              | 4.54  | 3.68  | 3.29  | 3.06  | 2.90  | 2.79  | 2.71  | 2.64  | 2.59  | 2.54  | 2.48  | 2.40  | 2.33  | 2.29  | 2.25  | 2.20  | 2.16  | 2.11  | 2.07     |
| 16              | 4.49  | 3.63  | 3.24  | 3.01  | 2.85  | 2.74  | 2.66  | 2.59  | 2.54  | 2.49  | 2.42  | 2.35  | 2.28  | 2.24  | 2.19  | 2.15  | 2.11  | 2.06  | 2.01     |
| 17              | 4.45  | 3.59  | 3.20  | 2.96  | 2.81  | 2.70  | 2.61  | 2.55  | 2.49  | 2.45  | 2.38  | 2.31  | 2.23  | 2.19  | 2.15  | 2.10  | 2.06  | 2.01  | 1.96     |
| 18              | 4.41  | 3.55  | 3.16  | 2.93  | 2.77  | 2.66  | 2.58  | 2.51  | 2.46  | 2.41  | 2.34  | 2.27  | 2.19  | 2.15  | 2.11  | 2.06  | 2.02  | 1.97  | 1.92     |
| 19              | 4.38  | 3.52  | 3.13  | 2.90  | 2.74  | 2.63  | 2.54  | 2.48  | 2.42  | 2.38  | 2.31  | 2.23  | 2.16  | 2.11  | 2.07  | 2.03  | 1.98  | 1.93  | 1.88     |
| 20              | 4.35  | 3.49  | 3.10  | 2.87  | 2.71  | 2.60  | 2.51  | 2.45  | 2.39  | 2.35  | 2.28  | 2.20  | 2.12  | 2.08  | 2.04  | 1.99  | 1.95  | 1.90  | 1.84     |
| 21              | 4.32  | 3.47  | 3.07  | 2.84  | 2.68  | 2.57  | 2.49  | 2.42  | 2.37  | 2.32  | 2.25  | 2.18  | 2.10  | 2.05  | 2.01  | 1.96  | 1.92  | 1.87  | 1.81     |
| 22              | 4.30  | 3.44  | 3.05  | 2.82  | 2.66  | 2.55  | 2.46  | 2.40  | 2.34  | 2.30  | 2.23  | 2.15  | 2.07  | 2.03  | 1.98  | 1.94  | 1.89  | 1.84  | 1.78     |
| 23              | 4.28  | 3.42  | 3.03  | 2.80  | 2.64  | 2.53  | 2.44  | 2.37  | 2.32  | 2.27  | 2.20  | 2.13  | 2.05  | 2.01  | 1.96  | 1.91  | 1.86  | 1.81  | 1.76     |
| 24              | 4.26  | 3.40  | 3.01  | 2.78  | 2.62  | 2.51  | 2.42  | 2.36  | 2.30  | 2.25  | 2.18  | 2.11  | 2.03  | 1.98  | 1.94  | 1.89  | 1.84  | 1.79  | 1.73     |
| 25              | 4.24  | 3.39  | 2.99  | 2.76  | 2.60  | 2.49  | 2.40  | 2.34  | 2.28  | 2.24  | 2.16  | 2.09  | 2.01  | 1.96  | 1.92  | 1.87  | 1.82  | 1.77  | 1.71     |
| 26              | 4.23  | 3.37  | 2.98  | 2.74  | 2.59  | 2.47  | 2.39  | 2.32  | 2.27  | 2.22  | 2.15  | 2.07  | 1.99  | 1.95  | 1.90  | 1.85  | 1.80  | 1.75  | 1.69     |
| 27              | 4.21  | 3.35  | 2.96  | 2.73  | 2.57  | 2.46  | 2.37  | 2.31  | 2.25  | 2.20  | 2.13  | 2.06  | 1.97  | 1.93  | 1.88  | 1.84  | 1.79  | 1.73  | 1.67     |
| 28              | 4.20  | 3.34  | 2.95  | 2.71  | 2.56  | 2.45  | 2.36  | 2.29  | 2.24  | 2.19  | 2.12  | 2.04  | 1.96  | 1.91  | 1.87  | 1.82  | 1.77  | 1.71  | 1.65     |
| 29              | 4.18  | 3.33  | 2.93  | 2.70  | 2.55  | 2.43  | 2.35  | 2.28  | 2.22  | 2.18  | 2.10  | 2.03  | 1.94  | 1.90  | 1.85  | 1.81  | 1.75  | 1.70  | 1.64     |
| 30              | 4.17  | 3.32  | 2.92  | 2.69  | 2.53  | 2.42  | 2.33  | 2.27  | 2.21  | 2.16  | 2.09  | 2.01  | 1.93  | 1.89  | 1.84  | 1.79  | 1.74  | 1.68  | 1.62     |
| 40              | 4.08  | 3.23  | 2.84  | 2.61  | 2.45  | 2.34  | 2.25  | 2.18  | 2.12  | 2.08  | 2.00  | 1.92  | 1.84  | 1.79  | 1.74  | 1.69  | 1.64  | 1.58  | 1.51     |
| 60              | 4.03  | 3.15  | 2.76  | 2.53  | 2.37  | 2.25  | 2.17  | 2.10  | 2.04  | 1.99  | 1.92  | 1.84  | 1.75  | 1.70  | 1.65  | 1.59  | 1.53  | 1.47  | 1.39     |
| 120             | 3.92  | 3.07  | 2.68  | 2.45  | 2.29  | 2.17  | 2.09  | 2.02  | 1.96  | 1.91  | 1.83  | 1.75  | 1.66  | 1.61  | 1.55  | 1.50  | 1.43  | 1.35  | 1.25     |
| $\infty$        | 3.84  | 3.00  | 2.60  | 2.37  | 2.21  | 2.10  | 2.01  | 1.94  | 1.88  | 1.83  | 1.75  | 1.67  | 1.57  | 1.52  | 1.46  | 1.39  | 1.32  | 1.22  | 1.00     |

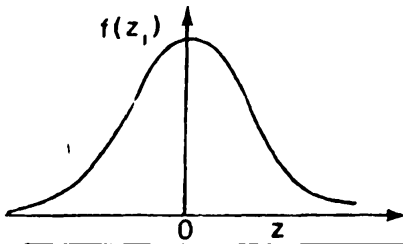
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ (συνέχεια)

γ) Για  $p=0,1$  (Στατιστική βεβαιότητα 90%)

| $\nu_1$  | $\nu_2$ | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 12    | 15    | 20    | 24    | 30    | 40    | 60    | 120   | $\infty$ |
|----------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 1        | 39,86   | 49,50 | 53,59 | 55,83 | 57,24 | 58,20 | 58,91 | 59,44 | 59,86 | 60,19 | 60,71 | 61,22 | 61,74 | 62,00 | 62,26 | 62,53 | 62,79 | 63,06 | 63,33 |          |
| 2        | 8,53    | 9,00  | 9,16  | 9,24  | 9,29  | 9,33  | 9,35  | 9,37  | 9,38  | 9,39  | 9,41  | 9,42  | 9,44  | 9,45  | 9,46  | 9,47  | 9,47  | 9,48  | 9,49  |          |
| 3        | 5,54    | 5,46  | 5,39  | 5,34  | 5,31  | 5,28  | 5,27  | 5,25  | 5,24  | 5,23  | 5,22  | 5,20  | 5,18  | 5,18  | 5,17  | 5,16  | 5,15  | 5,14  | 5,13  |          |
| 4        | 4,54    | 4,32  | 4,19  | 4,11  | 4,05  | 4,01  | 3,98  | 3,95  | 3,94  | 3,92  | 3,90  | 3,87  | 3,84  | 3,83  | 3,82  | 3,80  | 3,79  | 3,78  | 3,76  |          |
| 5        | 4,06    | 3,78  | 3,62  | 3,52  | 3,45  | 3,40  | 3,37  | 3,34  | 3,32  | 3,30  | 3,27  | 3,24  | 3,21  | 3,19  | 3,17  | 3,16  | 3,14  | 3,12  | 3,10  |          |
| 6        | 3,78    | 3,46  | 3,29  | 3,18  | 3,11  | 3,05  | 3,01  | 2,98  | 2,96  | 2,94  | 2,90  | 2,87  | 2,84  | 2,82  | 2,80  | 2,78  | 2,76  | 2,74  | 2,72  |          |
| 7        | 3,59    | 3,26  | 3,07  | 2,96  | 2,88  | 2,83  | 2,78  | 2,75  | 2,72  | 2,70  | 2,67  | 2,63  | 2,59  | 2,58  | 2,56  | 2,54  | 2,51  | 2,49  | 2,47  |          |
| 8        | 3,46    | 3,11  | 2,92  | 2,81  | 2,73  | 2,67  | 2,62  | 2,59  | 2,56  | 2,54  | 2,50  | 2,46  | 2,42  | 2,40  | 2,38  | 2,36  | 2,34  | 2,32  | 2,29  |          |
| 9        | 3,36    | 3,01  | 2,81  | 2,69  | 2,61  | 2,55  | 2,51  | 2,47  | 2,44  | 2,42  | 2,38  | 2,34  | 2,30  | 2,28  | 2,25  | 2,23  | 2,21  | 2,18  | 2,16  |          |
| 10       | 3,29    | 2,92  | 2,73  | 2,61  | 2,52  | 2,46  | 2,41  | 2,38  | 2,35  | 2,32  | 2,28  | 2,24  | 2,20  | 2,18  | 2,16  | 2,13  | 2,11  | 2,08  | 2,06  |          |
| 11       | 3,23    | 2,86  | 2,66  | 2,54  | 2,45  | 2,39  | 2,34  | 2,30  | 2,27  | 2,25  | 2,21  | 2,17  | 2,12  | 2,10  | 2,08  | 2,05  | 2,03  | 2,00  | 1,97  |          |
| 12       | 3,18    | 2,81  | 2,61  | 2,48  | 2,39  | 2,33  | 2,28  | 2,24  | 2,21  | 2,19  | 2,15  | 2,10  | 2,06  | 2,04  | 2,01  | 1,99  | 1,96  | 1,93  | 1,90  |          |
| 13       | 3,14    | 2,76  | 2,56  | 2,43  | 2,35  | 2,28  | 2,23  | 2,20  | 2,16  | 2,14  | 2,10  | 2,05  | 2,01  | 1,98  | 1,96  | 1,93  | 1,90  | 1,88  | 1,85  |          |
| 14       | 3,10    | 2,73  | 2,52  | 2,39  | 2,31  | 2,24  | 2,19  | 2,15  | 2,12  | 2,10  | 2,05  | 2,01  | 1,96  | 1,94  | 1,91  | 1,89  | 1,86  | 1,83  | 1,80  |          |
| 15       | 3,07    | 2,70  | 2,49  | 2,36  | 2,27  | 2,21  | 2,16  | 2,12  | 2,09  | 2,06  | 2,02  | 1,97  | 1,92  | 1,90  | 1,87  | 1,85  | 1,82  | 1,79  | 1,76  |          |
| 16       | 3,05    | 2,67  | 2,46  | 2,33  | 2,24  | 2,18  | 2,14  | 2,09  | 2,06  | 2,03  | 1,99  | 1,94  | 1,89  | 1,87  | 1,84  | 1,81  | 1,78  | 1,75  | 1,72  |          |
| 17       | 3,03    | 2,64  | 2,42  | 2,31  | 2,22  | 2,15  | 2,10  | 2,06  | 2,03  | 2,00  | 1,96  | 1,91  | 1,86  | 1,84  | 1,81  | 1,78  | 1,75  | 1,72  | 1,69  |          |
| 18       | 3,01    | 2,62  | 2,40  | 2,29  | 2,20  | 2,13  | 2,08  | 2,04  | 2,00  | 1,98  | 1,93  | 1,89  | 1,84  | 1,81  | 1,78  | 1,75  | 1,72  | 1,69  | 1,66  |          |
| 19       | 2,99    | 2,61  | 2,40  | 2,27  | 2,18  | 2,11  | 2,06  | 2,02  | 1,98  | 1,96  | 1,91  | 1,86  | 1,81  | 1,79  | 1,76  | 1,73  | 1,70  | 1,67  | 1,63  |          |
| 20       | 2,97    | 2,59  | 2,38  | 2,25  | 2,16  | 2,09  | 2,04  | 2,00  | 1,96  | 1,94  | 1,89  | 1,84  | 1,79  | 1,77  | 1,74  | 1,71  | 1,68  | 1,64  | 1,61  |          |
| 21       | 2,96    | 2,57  | 2,36  | 2,23  | 2,14  | 2,08  | 2,02  | 1,98  | 1,95  | 1,92  | 1,87  | 1,82  | 1,77  | 1,75  | 1,72  | 1,69  | 1,66  | 1,62  | 1,59  |          |
| 22       | 2,95    | 2,56  | 2,35  | 2,22  | 2,13  | 2,06  | 2,01  | 1,97  | 1,93  | 1,90  | 1,86  | 1,81  | 1,76  | 1,73  | 1,70  | 1,67  | 1,64  | 1,60  | 1,57  |          |
| 23       | 2,94    | 2,55  | 2,34  | 2,21  | 2,11  | 2,05  | 1,99  | 1,95  | 1,92  | 1,89  | 1,84  | 1,80  | 1,74  | 1,72  | 1,69  | 1,66  | 1,62  | 1,59  | 1,55  |          |
| 24       | 2,93    | 2,54  | 2,33  | 2,21  | 2,10  | 2,04  | 1,98  | 1,94  | 1,91  | 1,88  | 1,83  | 1,78  | 1,73  | 1,70  | 1,67  | 1,64  | 1,61  | 1,57  | 1,53  |          |
| 25       | 2,92    | 2,53  | 2,32  | 2,18  | 2,09  | 2,02  | 1,97  | 1,93  | 1,89  | 1,87  | 1,82  | 1,77  | 1,72  | 1,69  | 1,66  | 1,63  | 1,59  | 1,56  | 1,52  |          |
| 26       | 2,91    | 2,52  | 2,31  | 2,17  | 2,08  | 2,01  | 1,96  | 1,92  | 1,88  | 1,86  | 1,81  | 1,76  | 1,71  | 1,68  | 1,65  | 1,61  | 1,58  | 1,54  | 1,50  |          |
| 27       | 2,90    | 2,51  | 2,30  | 2,17  | 2,07  | 2,00  | 1,95  | 1,91  | 1,87  | 1,85  | 1,80  | 1,75  | 1,70  | 1,67  | 1,64  | 1,60  | 1,57  | 1,53  | 1,49  |          |
| 28       | 2,89    | 2,50  | 2,29  | 2,16  | 2,06  | 2,00  | 1,94  | 1,90  | 1,87  | 1,84  | 1,79  | 1,74  | 1,69  | 1,66  | 1,63  | 1,59  | 1,56  | 1,52  | 1,48  |          |
| 29       | 2,89    | 2,50  | 2,28  | 2,15  | 2,06  | 1,99  | 1,93  | 1,89  | 1,86  | 1,83  | 1,78  | 1,73  | 1,68  | 1,65  | 1,62  | 1,58  | 1,55  | 1,51  | 1,47  |          |
| 30       | 2,88    | 2,49  | 2,28  | 2,14  | 2,05  | 1,98  | 1,93  | 1,88  | 1,85  | 1,82  | 1,77  | 1,72  | 1,67  | 1,64  | 1,61  | 1,57  | 1,54  | 1,50  | 1,46  |          |
| 40       | 2,84    | 2,44  | 2,23  | 2,09  | 2,00  | 1,93  | 1,87  | 1,83  | 1,79  | 1,76  | 1,71  | 1,66  | 1,61  | 1,57  | 1,54  | 1,51  | 1,47  | 1,42  | 1,38  |          |
| 60       | 2,79    | 2,39  | 2,18  | 2,04  | 1,95  | 1,87  | 1,82  | 1,77  | 1,74  | 1,71  | 1,66  | 1,60  | 1,55  | 1,51  | 1,48  | 1,44  | 1,40  | 1,35  | 1,29  |          |
| 120      | 2,75    | 2,35  | 2,13  | 1,99  | 1,90  | 1,82  | 1,77  | 1,72  | 1,68  | 1,65  | 1,60  | 1,55  | 1,48  | 1,45  | 1,41  | 1,37  | 1,32  | 1,26  | 1,19  |          |
| $\infty$ | 2,71    | 2,30  | 2,08  | 1,94  | 1,85  | 1,77  | 1,72  | 1,67  | 1,63  | 1,60  | 1,55  | 1,49  | 1,42  | 1,38  | 1,34  | 1,30  | 1,24  | 1,17  | 1,00  |          |



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε



Τιμές της συνάρτησης  $f(z_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}}$

γιά διάφορες τιμές του  $z$ .

| $z$ | 0,00   | 0,01   | 0,02   | 0,03   | 0,04   | 0,05   | 0,06   | 0,07   | 0,08   | 0,09   |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0 | 0,3989 | 0,3989 | 0,3989 | 0,3988 | 0,3986 | 0,3984 | 0,3982 | 0,3980 | 0,3977 | 0,3973 |
| 0,1 | 0,3970 | 0,3965 | 0,3961 | 0,3956 | 0,3951 | 0,3945 | 0,3939 | 0,3932 | 0,3925 | 0,3918 |
| 0,2 | 0,3910 | 0,3902 | 0,3894 | 0,3885 | 0,3876 | 0,3867 | 0,3857 | 0,3847 | 0,3836 | 0,3825 |
| 0,3 | 0,3814 | 0,3802 | 0,3790 | 0,3778 | 0,3765 | 0,3752 | 0,3739 | 0,3725 | 0,3712 | 0,3697 |
| 0,4 | 0,3683 | 0,3668 | 0,3653 | 0,3637 | 0,3621 | 0,3605 | 0,3589 | 0,3572 | 0,3555 | 0,3538 |
| 0,5 | 0,3521 | 0,3503 | 0,3485 | 0,3467 | 0,3448 | 0,3429 | 0,3410 | 0,3391 | 0,3372 | 0,3352 |
| 0,6 | 0,3332 | 0,3312 | 0,3292 | 0,3271 | 0,3251 | 0,3230 | 0,3209 | 0,3187 | 0,3166 | 0,3144 |
| 0,7 | 0,3123 | 0,3101 | 0,3079 | 0,3056 | 0,3034 | 0,3011 | 0,2989 | 0,2966 | 0,2943 | 0,2920 |
| 0,8 | 0,2897 | 0,2874 | 0,2850 | 0,2827 | 0,2803 | 0,2780 | 0,2756 | 0,2732 | 0,2709 | 0,2685 |
| 0,9 | 0,2661 | 0,2637 | 0,2613 | 0,2589 | 0,2565 | 0,2541 | 0,2516 | 0,2492 | 0,2468 | 0,2444 |
| 1,0 | 0,2420 | 0,2396 | 0,2371 | 0,2347 | 0,2323 | 0,2299 | 0,2275 | 0,2251 | 0,2227 | 0,2203 |
| 1,1 | 0,2179 | 0,2155 | 0,2131 | 0,2107 | 0,2083 | 0,2059 | 0,2036 | 0,2012 | 0,1989 | 0,1965 |
| 1,2 | 0,1942 | 0,1919 | 0,1895 | 0,1872 | 0,1849 | 0,1826 | 0,1804 | 0,1781 | 0,1758 | 0,1736 |
| 1,3 | 0,1714 | 0,1691 | 0,1669 | 0,1647 | 0,1626 | 0,1604 | 0,1582 | 0,1561 | 0,1539 | 0,1518 |
| 1,4 | 0,1497 | 0,1476 | 0,1456 | 0,1435 | 0,1415 | 0,1394 | 0,1374 | 0,1354 | 0,1334 | 0,1315 |
| 1,5 | 0,1295 | 0,1276 | 0,1257 | 0,1238 | 0,1219 | 0,1200 | 0,1182 | 0,1163 | 0,1145 | 0,1127 |
| 1,6 | 0,1109 | 0,1092 | 0,1074 | 0,1057 | 0,1040 | 0,1023 | 0,1006 | 0,0989 | 0,0973 | 0,0957 |
| 1,7 | 0,0940 | 0,0925 | 0,0909 | 0,0893 | 0,0878 | 0,0863 | 0,0848 | 0,0833 | 0,0818 | 0,0804 |
| 1,8 | 0,0790 | 0,0775 | 0,0761 | 0,0748 | 0,0734 | 0,0721 | 0,0707 | 0,0694 | 0,0681 | 0,0669 |
| 1,9 | 0,0656 | 0,0644 | 0,0632 | 0,0620 | 0,0608 | 0,0596 | 0,0584 | 0,0573 | 0,0562 | 0,0551 |
| 2,0 | 0,0540 | 0,0529 | 0,0519 | 0,0508 | 0,0498 | 0,0488 | 0,0478 | 0,0468 | 0,0459 | 0,0449 |
| 2,1 | 0,0440 | 0,0431 | 0,0422 | 0,0413 | 0,0404 | 0,0396 | 0,0387 | 0,0379 | 0,0371 | 0,0363 |
| 2,2 | 0,0355 | 0,0347 | 0,0339 | 0,0332 | 0,0325 | 0,0317 | 0,0310 | 0,0303 | 0,0297 | 0,0290 |
| 2,3 | 0,0283 | 0,0277 | 0,0270 | 0,0264 | 0,0258 | 0,0252 | 0,0246 | 0,0241 | 0,0235 | 0,0229 |
| 2,4 | 0,0224 | 0,0219 | 0,0213 | 0,0208 | 0,0203 | 0,0198 | 0,0194 | 0,0189 | 0,0184 | 0,0180 |
| 2,5 | 0,0175 | 0,0171 | 0,0167 | 0,0163 | 0,0158 | 0,0154 | 0,0151 | 0,0147 | 0,0143 | 0,0139 |
| 2,6 | 0,0136 | 0,0132 | 0,0129 | 0,0126 | 0,0122 | 0,0119 | 0,0116 | 0,0113 | 0,0110 | 0,0107 |
| 2,7 | 0,0104 | 0,0101 | 0,0099 | 0,0096 | 0,0093 | 0,0091 | 0,0088 | 0,0086 | 0,0084 | 0,0081 |
| 2,8 | 0,0079 | 0,0077 | 0,0075 | 0,0073 | 0,0071 | 0,0069 | 0,0067 | 0,0065 | 0,0063 | 0,0061 |
| 2,9 | 0,0060 | 0,0058 | 0,0056 | 0,0055 | 0,0053 | 0,0051 | 0,0050 | 0,0048 | 0,0047 | 0,0046 |
| 3,0 | 0,0044 | 0,0043 | 0,0042 | 0,0040 | 0,0039 | 0,0038 | 0,0037 | 0,0036 | 0,0035 | 0,0034 |
| 3,1 | 0,0033 | 0,0032 | 0,0031 | 0,0030 | 0,0029 | 0,0028 | 0,0027 | 0,0026 | 0,0025 | 0,0025 |
| 3,2 | 0,0024 | 0,0023 | 0,0022 | 0,0022 | 0,0021 | 0,0020 | 0,0020 | 0,0019 | 0,0018 | 0,0018 |
| 3,3 | 0,0017 | 0,0017 | 0,0016 | 0,0016 | 0,0015 | 0,0015 | 0,0014 | 0,0014 | 0,0013 | 0,0013 |
| 3,4 | 0,0012 | 0,0012 | 0,0012 | 0,0011 | 0,0011 | 0,0010 | 0,0010 | 0,0010 | 0,0009 | 0,0009 |
| 3,5 | 0,0009 | 0,0008 | 0,0008 | 0,0008 | 0,0008 | 0,0007 | 0,0007 | 0,0007 | 0,0007 | 0,0006 |
| 3,6 | 0,0006 | 0,0006 | 0,0006 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0005 | 0,0004 |
| 3,7 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 |
| 3,8 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 |
| 3,9 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0001 | 0,0001 |
| 4,0 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 |
| $z$ | 0,00   | 0,01   | 0,02   | 0,03   | 0,04   | 0,05   | 0,06   | 0,07   | 0,08   | 0,09   |

Παράδειγμα:  $f_{(1,18)} = f_{(-1,8)} = 0,1989$



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ

ΔΙΩΝΥΜΙΚΕΣ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΕΣ  $P_{n(x)} = \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x \cdot q^{n-x}$  γιὰ  $n \leq 10$

καί γιὰ διάφορες τιμές του  $p$ . 'Ισχύει  $q=1-p$ .

| $n \backslash x$ | 0,01                                                                                                                              | 0,05                                                                                                       | 0,10                                                                                                       | 0,15                                                                                                       | 0,20                                                                                                       | 0,25                                                                                                       | 0,30                                                                                                       | 1/3                                                                                                        | 0,35                                                                                                       | 0,40                                                                                                       | 0,45                                                                                                       | 0,50                                                                                                       |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2                | 0 0,9801<br>1 0,0198<br>2 0,0001                                                                                                  | 0,9025<br>0,0950<br>0,0025                                                                                 | 0,8100<br>0,1800<br>0,0100                                                                                 | 0,7225<br>0,2550<br>0,0225                                                                                 | 0,6400<br>0,3200<br>0,0400                                                                                 | 0,5625<br>0,3750<br>0,0625                                                                                 | 0,4900<br>0,4200<br>0,0900                                                                                 | 0,4444<br>0,4444<br>0,1111                                                                                 | 0,4225<br>0,4550<br>0,1225                                                                                 | 0,3600<br>0,4800<br>0,1600                                                                                 | 0,3025<br>0,4950<br>0,2025                                                                                 | 0,2500<br>0,5000<br>0,2500                                                                                 |
| 3                | 0 0,9703<br>1 0,0294<br>2 0,0003<br>3 0,0000                                                                                      | 0,8574<br>0,1354<br>0,0071<br>0,0001                                                                       | 0,7290<br>0,2430<br>0,0270<br>0,0010                                                                       | 0,6141<br>0,3251<br>0,0574<br>0,0034                                                                       | 0,5120<br>0,3840<br>0,0960<br>0,0080                                                                       | 0,4219<br>0,3430<br>0,1406<br>0,0156                                                                       | 0,3430<br>0,4410<br>0,1890<br>0,0270                                                                       | 0,2963<br>0,4444<br>0,2222<br>0,0370                                                                       | 0,2746<br>0,4436<br>0,2389<br>0,0429                                                                       | 0,2160<br>0,4320<br>0,2880<br>0,0640                                                                       | 0,1664<br>0,4084<br>0,3341<br>0,0911                                                                       | 0,1250<br>0,3750<br>0,3750<br>0,1250                                                                       |
| 4                | 0 0,9606<br>1 0,0388<br>2 0,0006<br>3 0,0000<br>4 0,0000                                                                          | 0,8145<br>0,1715<br>0,0135<br>0,0005<br>0,0000                                                             | 0,6561<br>0,2916<br>0,0486<br>0,0036<br>0,0001                                                             | 0,5220<br>0,3685<br>0,0975<br>0,0115<br>0,0005                                                             | 0,4096<br>0,4096<br>0,1536<br>0,0256<br>0,0016                                                             | 0,3164<br>0,4219<br>0,2109<br>0,0469<br>0,0039                                                             | 0,2401<br>0,4116<br>0,2646<br>0,0756<br>0,0081                                                             | 0,1975<br>0,3951<br>0,2963<br>0,0988<br>0,0123                                                             | 0,1785<br>0,3845<br>0,3105<br>0,1115<br>0,0150                                                             | 0,1296<br>0,3456<br>0,3456<br>0,1536<br>0,0256                                                             | 0,0915<br>0,2995<br>0,3675<br>0,2005<br>0,0410                                                             | 0,0625<br>0,2500<br>0,3750<br>0,2500<br>0,0625                                                             |
| 5                | 0 0,9510<br>1 0,0480<br>2 0,0010<br>3 0,0000<br>4 0,0000<br>5 0,0000                                                              | 0,7738<br>0,2036<br>0,0214<br>0,0011<br>0,0000<br>0,0000                                                   | 0,5905<br>0,3280<br>0,0729<br>0,0081<br>0,0004<br>0,0001                                                   | 0,4437<br>0,3915<br>0,1382<br>0,0244<br>0,0022<br>0,0001                                                   | 0,3277<br>0,4096<br>0,2048<br>0,0512<br>0,0064<br>0,0003                                                   | 0,2373<br>0,3955<br>0,2637<br>0,0879<br>0,0146<br>0,0010                                                   | 0,1681<br>0,3602<br>0,3087<br>0,1323<br>0,0284<br>0,0024                                                   | 0,1317<br>0,3292<br>0,3292<br>0,1323<br>0,0412<br>0,0041                                                   | 0,1160<br>0,3124<br>0,3364<br>0,1811<br>0,0488<br>0,0053                                                   | 0,0778<br>0,2592<br>0,3456<br>0,2304<br>0,0768<br>0,0102                                                   | 0,0503<br>0,2059<br>0,3360<br>0,2757<br>0,1128<br>0,0185                                                   | 0,0312<br>0,1562<br>0,3125<br>0,3125<br>0,1562<br>0,0312                                                   |
| 6                | 0 0,9415<br>1 0,0571<br>2 0,0014<br>3 0,0000<br>4 0,0000<br>5 0,0000<br>6 0,0000                                                  | 0,7351<br>0,2321<br>0,0305<br>0,0021<br>0,0001<br>0,0000<br>0,0000                                         | 0,5314<br>0,3543<br>0,0984<br>0,0146<br>0,0012<br>0,0001<br>0,0000                                         | 0,3771<br>0,3993<br>0,1762<br>0,0415<br>0,0055<br>0,0004<br>0,0000                                         | 0,2621<br>0,3932<br>0,2458<br>0,0819<br>0,0154<br>0,0015<br>0,0001                                         | 0,1780<br>0,3560<br>0,2966<br>0,1318<br>0,0330<br>0,0044<br>0,0002                                         | 0,1176<br>0,3025<br>0,3241<br>0,1852<br>0,0595<br>0,0102<br>0,0007                                         | 0,0878<br>0,2634<br>0,3292<br>0,2195<br>0,0823<br>0,0165<br>0,0014                                         | 0,0754<br>0,2437<br>0,3280<br>0,2355<br>0,0951<br>0,0205<br>0,0018                                         | 0,0467<br>0,1866<br>0,3110<br>0,2765<br>0,1382<br>0,0369<br>0,0041                                         | 0,0277<br>0,1359<br>0,2780<br>0,3032<br>0,1861<br>0,0609<br>0,0083                                         | 0,0156<br>0,0938<br>0,2344<br>0,3125<br>0,2344<br>0,0938<br>0,0156                                         |
| 7                | 0 0,9321<br>1 0,0659<br>2 0,0020<br>3 0,0000<br>4 0,0000<br>5 0,0000<br>6 0,0000<br>7 0,0000                                      | 0,6983<br>0,2573<br>0,0406<br>0,0036<br>0,0002<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000                               | 0,4783<br>0,3720<br>0,1240<br>0,0230<br>0,0026<br>0,0002<br>0,0000<br>0,0000                               | 0,3206<br>0,3960<br>0,2097<br>0,0617<br>0,0109<br>0,0012<br>0,0001<br>0,0000                               | 0,2097<br>0,3670<br>0,2753<br>0,1147<br>0,0287<br>0,0043<br>0,0004<br>0,0000                               | 0,1335<br>0,3115<br>0,3177<br>0,1730<br>0,0577<br>0,0115<br>0,0036<br>0,0002                               | 0,0824<br>0,2471<br>0,3073<br>0,2269<br>0,0972<br>0,0250<br>0,0036<br>0,0002                               | 0,0585<br>0,2048<br>0,3073<br>0,2561<br>0,1280<br>0,0384<br>0,0064<br>0,0005                               | 0,0490<br>0,1848<br>0,2985<br>0,2679<br>0,1442<br>0,0466<br>0,0084<br>0,0006                               | 0,0280<br>0,1306<br>0,2613<br>0,2903<br>0,1935<br>0,0774<br>0,0172<br>0,0016                               | 0,0152<br>0,0872<br>0,2140<br>0,2918<br>0,2388<br>0,1172<br>0,0320<br>0,0037                               | 0,0078<br>0,0547<br>0,1641<br>0,2734<br>0,2734<br>0,1641<br>0,0547<br>0,0078                               |
| 8                | 0 0,9227<br>1 0,0746<br>2 0,0026<br>3 0,0001<br>4 0,0000<br>5 0,0000<br>6 0,0000<br>7 0,0000<br>8 0,0000                          | 0,6634<br>0,2793<br>0,0515<br>0,0054<br>0,0004<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000                     | 0,4305<br>0,3826<br>0,1488<br>0,0331<br>0,0046<br>0,0004<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000                     | 0,2725<br>0,3847<br>0,2376<br>0,0839<br>0,0185<br>0,0026<br>0,0002<br>0,0000<br>0,0000                     | 0,1678<br>0,3355<br>0,2936<br>0,1468<br>0,0459<br>0,0092<br>0,0011<br>0,0004<br>0,0000                     | 0,1001<br>0,2670<br>0,3115<br>0,2076<br>0,0865<br>0,0231<br>0,0038<br>0,0004<br>0,0000                     | 0,0576<br>0,1977<br>0,2965<br>0,2541<br>0,1361<br>0,0467<br>0,0100<br>0,0012<br>0,0001                     | 0,0390<br>0,1561<br>0,2731<br>0,2731<br>0,1707<br>0,0683<br>0,0171<br>0,0024<br>0,0002                     | 0,0319<br>0,1373<br>0,2587<br>0,2786<br>0,1875<br>0,0808<br>0,0217<br>0,0033<br>0,0002                     | 0,0168<br>0,0896<br>0,2090<br>0,2787<br>0,2322<br>0,1239<br>0,0413<br>0,0079<br>0,0007                     | 0,0084<br>0,0548<br>0,1569<br>0,2568<br>0,2627<br>0,1719<br>0,0703<br>0,0164<br>0,0017                     | 0,0039<br>0,0312<br>0,1094<br>0,2188<br>0,2734<br>0,2188<br>0,1094<br>0,0312<br>0,0039                     |
| 9                | 0 0,9135<br>1 0,0830<br>2 0,0034<br>3 0,0001<br>4 0,0000<br>5 0,0000<br>6 0,0000<br>7 0,0000<br>8 0,0000<br>9 0,0000              | 0,6302<br>0,2985<br>0,0629<br>0,0077<br>0,0006<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000           | 0,3874<br>0,3874<br>0,1722<br>0,0446<br>0,0074<br>0,0008<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000           | 0,2316<br>0,3679<br>0,2597<br>0,1069<br>0,0283<br>0,0050<br>0,0006<br>0,0003<br>0,0000<br>0,0000           | 0,1342<br>0,3020<br>0,3020<br>0,1762<br>0,0661<br>0,0165<br>0,0028<br>0,0012<br>0,0000<br>0,0000           | 0,0751<br>0,2253<br>0,3003<br>0,2336<br>0,1168<br>0,0389<br>0,0087<br>0,0039<br>0,0004<br>0,0000           | 0,0404<br>0,1556<br>0,2668<br>0,2731<br>0,1715<br>0,0735<br>0,0341<br>0,0073<br>0,0009<br>0,0001           | 0,0260<br>0,1171<br>0,2341<br>0,2716<br>0,2048<br>0,1024<br>0,0341<br>0,0098<br>0,0013<br>0,0001           | 0,0207<br>0,1004<br>0,2162<br>0,2508<br>0,2194<br>0,1181<br>0,0424<br>0,0212<br>0,0035<br>0,0003           | 0,0101<br>0,0605<br>0,1612<br>0,2508<br>0,2600<br>0,1672<br>0,0743<br>0,0212<br>0,0035<br>0,0003           | 0,0046<br>0,0339<br>0,1110<br>0,2119<br>0,2600<br>0,2128<br>0,1160<br>0,0407<br>0,0083<br>0,0008           | 0,0020<br>0,0176<br>0,0703<br>0,1641<br>0,2461<br>0,2461<br>0,1641<br>0,0703<br>0,0176<br>0,0020           |
| 10               | 0 0,9044<br>1 0,0914<br>2 0,0042<br>3 0,0001<br>4 0,0000<br>5 0,0000<br>6 0,0000<br>7 0,0000<br>8 0,0000<br>9 0,0000<br>10 0,0000 | 0,5987<br>0,3151<br>0,0746<br>0,0105<br>0,0010<br>0,0001<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000 | 0,3487<br>0,3874<br>0,1937<br>0,0574<br>0,0112<br>0,0015<br>0,0001<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000<br>0,0000 | 0,1969<br>0,3474<br>0,2759<br>0,1298<br>0,0401<br>0,0085<br>0,0012<br>0,0008<br>0,0001<br>0,0000<br>0,0000 | 0,1074<br>0,2684<br>0,3020<br>0,2013<br>0,0881<br>0,0264<br>0,0055<br>0,0031<br>0,0004<br>0,0000<br>0,0000 | 0,0563<br>0,1877<br>0,2816<br>0,2503<br>0,1460<br>0,0584<br>0,0162<br>0,0090<br>0,0014<br>0,0001<br>0,0000 | 0,0282<br>0,1211<br>0,2335<br>0,2601<br>0,2001<br>0,1029<br>0,0368<br>0,0163<br>0,0030<br>0,0003<br>0,0000 | 0,0173<br>0,0867<br>0,1951<br>0,2601<br>0,2276<br>0,1366<br>0,0569<br>0,0163<br>0,0043<br>0,0005<br>0,0001 | 0,0135<br>0,0725<br>0,1757<br>0,2522<br>0,2377<br>0,1536<br>0,0689<br>0,0212<br>0,0106<br>0,0016<br>0,0001 | 0,0060<br>0,0403<br>0,1209<br>0,2150<br>0,2508<br>0,2007<br>0,1115<br>0,0425<br>0,0106<br>0,0042<br>0,0003 | 0,0025<br>0,0207<br>0,0763<br>0,1665<br>0,2384<br>0,2340<br>0,1596<br>0,0746<br>0,0229<br>0,0042<br>0,0003 | 0,0010<br>0,0098<br>0,0439<br>0,1172<br>0,2051<br>0,2461<br>0,2051<br>0,1172<br>0,0439<br>0,0098<br>0,0010 |

Παράδειγμα:  $P_{9(3)} = \frac{9!}{3!(9-3)!} (0,4)^3 \cdot (0,6)^{(9-3)} = 0,2508$

Τιμές της κατανομής - Poisson  $P_{(\mu, x)} = \frac{\mu^x \cdot e^{-\mu}}{x!}$  για διάφορες τιμές του  $\mu$  και του  $x$

α) Για  $1,0 \leq \mu \leq 10,0$

| $x \backslash \mu$ | 1,0    | 2,0    | 3,0    | 4,0    | 5,0    | 6,0    | 7,0    | 8,0    | 9,0    | 10,0   |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0                  | 0,3679 | 0,1353 | 0,0498 | 0,0183 | 0,0067 | 0,0025 | 0,0009 | 0,0003 | 0,0001 |        |
| 1                  | 0,3679 | 0,2707 | 0,1494 | 0,0733 | 0,0337 | 0,0149 | 0,0064 | 0,0027 | 0,0011 | 0,0005 |
| 2                  | 0,1839 | 0,2707 | 0,2240 | 0,1465 | 0,0842 | 0,0446 | 0,0223 | 0,0107 | 0,0050 | 0,0023 |
| 3                  | 0,0613 | 0,1804 | 0,2240 | 0,1954 | 0,1404 | 0,0892 | 0,0521 | 0,0286 | 0,0150 | 0,0076 |
| 4                  | 0,0153 | 0,0902 | 0,1680 | 0,1954 | 0,1755 | 0,1339 | 0,0912 | 0,0573 | 0,0337 | 0,0189 |
| 5                  | 0,0031 | 0,0361 | 0,1008 | 0,1563 | 0,1755 | 0,1606 | 0,1277 | 0,0916 | 0,0607 | 0,0378 |
| 6                  | 0,0005 | 0,0120 | 0,0504 | 0,1042 | 0,1462 | 0,1606 | 0,1490 | 0,1221 | 0,0911 | 0,0631 |
| 7                  | 0,0001 | 0,0034 | 0,0216 | 0,0595 | 0,1044 | 0,1377 | 0,1490 | 0,1396 | 0,1171 | 0,0901 |
| 8                  |        | 0,0009 | 0,0081 | 0,0298 | 0,0653 | 0,1033 | 0,1304 | 0,1396 | 0,1318 | 0,1126 |
| 9                  |        | 0,0002 | 0,0027 | 0,0132 | 0,0363 | 0,0688 | 0,1014 | 0,1241 | 0,1318 | 0,1251 |
| 10                 |        |        | 0,0008 | 0,0053 | 0,0181 | 0,0413 | 0,0710 | 0,0993 | 0,1186 | 0,1251 |
| 11                 |        |        | 0,0002 | 0,0019 | 0,0082 | 0,0225 | 0,0452 | 0,0722 | 0,0970 | 0,1137 |
| 12                 |        |        | 0,0001 | 0,0006 | 0,0034 | 0,0113 | 0,0263 | 0,0481 | 0,0728 | 0,0948 |
| 13                 |        |        |        | 0,0002 | 0,0013 | 0,0052 | 0,0142 | 0,0296 | 0,0504 | 0,0729 |
| 14                 |        |        |        | 0,0001 | 0,0005 | 0,0022 | 0,0071 | 0,0169 | 0,0324 | 0,0521 |
| 15                 |        |        |        |        | 0,0002 | 0,0009 | 0,0033 | 0,0090 | 0,0194 | 0,0347 |
| 16                 |        |        |        |        |        | 0,0003 | 0,0014 | 0,0045 | 0,0109 | 0,0217 |
| 17                 |        |        |        |        |        | 0,0001 | 0,0006 | 0,0021 | 0,0058 | 0,0128 |
| 18                 |        |        |        |        |        |        | 0,0002 | 0,0009 | 0,0029 | 0,0071 |
| 19                 |        |        |        |        |        |        | 0,0001 | 0,0004 | 0,0014 | 0,0037 |
| 20                 |        |        |        |        |        |        |        | 0,0002 | 0,0006 | 0,0019 |
| 21                 |        |        |        |        |        |        |        | 0,0001 | 0,0003 | 0,0009 |
| 22                 |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,0001 | 0,0004 |
| 23                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,0002 |
| 24                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 0,0001 |

Παράδειγμα:  $P_{(8,4)} = \frac{8^4 \cdot e^{-8}}{4!} = 0,0573$



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η (συνέχεια)

β) Για  $12 \leq \mu \leq 20$ 

| $x \backslash \mu$ | 12,0   | 14,0   | 16,0   | 18,0   | 20,0   |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0                  |        |        |        |        |        |
| 1                  | 0,0001 |        |        |        |        |
| 2                  | 0,0004 | 0,0001 |        |        |        |
| 3                  | 0,0018 | 0,0004 | 0,0001 |        |        |
| 4                  | 0,0053 | 0,0013 | 0,0003 | 0,0001 |        |
| 5                  | 0,0127 | 0,0037 | 0,0010 | 0,0002 | 0,0001 |
| 6                  | 0,0255 | 0,0087 | 0,0026 | 0,0007 | 0,0002 |
| 7                  | 0,0437 | 0,0174 | 0,0060 | 0,0019 | 0,0005 |
| 8                  | 0,0655 | 0,0304 | 0,0120 | 0,0042 | 0,0013 |
| 9                  | 0,0874 | 0,0473 | 0,0213 | 0,0083 | 0,0029 |
| 10                 | 0,1048 | 0,0663 | 0,0341 | 0,0150 | 0,0058 |
| 11                 | 0,1144 | 0,0844 | 0,0496 | 0,0245 | 0,0106 |
| 12                 | 0,1144 | 0,0984 | 0,0661 | 0,0368 | 0,0176 |
| 13                 | 0,1056 | 0,1060 | 0,0814 | 0,0509 | 0,0271 |
| 14                 | 0,0905 | 0,1060 | 0,0930 | 0,0655 | 0,0387 |
| 15                 | 0,0724 | 0,0989 | 0,0992 | 0,0786 | 0,0516 |
| 16                 | 0,0543 | 0,0866 | 0,0992 | 0,0884 | 0,0646 |
| 17                 | 0,0383 | 0,0713 | 0,0934 | 0,0936 | 0,0760 |
| 18                 | 0,0255 | 0,0554 | 0,0830 | 0,0936 | 0,0844 |
| 19                 | 0,0161 | 0,0409 | 0,0699 | 0,0887 | 0,0888 |
| 20                 | 0,0097 | 0,0286 | 0,0559 | 0,0798 | 0,0888 |
| 21                 | 0,0055 | 0,0191 | 0,0426 | 0,0684 | 0,0846 |
| 22                 | 0,0030 | 0,0121 | 0,0310 | 0,0560 | 0,0769 |
| 23                 | 0,0016 | 0,0074 | 0,0216 | 0,0438 | 0,0669 |
| 24                 | 0,0008 | 0,0043 | 0,0144 | 0,0328 | 0,0557 |
| 25                 | 0,0004 | 0,0024 | 0,0092 | 0,0237 | 0,0446 |
| 26                 | 0,0002 | 0,0013 | 0,0057 | 0,0164 | 0,0343 |
| 27                 | 0,0001 | 0,0007 | 0,0034 | 0,0109 | 0,0254 |
| 28                 |        | 0,0003 | 0,0019 | 0,0070 | 0,0181 |
| 29                 |        | 0,0002 | 0,0011 | 0,0044 | 0,0125 |
| 30                 |        | 0,0001 | 0,0006 | 0,0026 | 0,0083 |
| 31                 |        |        | 0,0003 | 0,0015 | 0,0054 |
| 32                 |        |        | 0,0001 | 0,0009 | 0,0034 |
| 33                 |        |        | 0,0001 | 0,0005 | 0,0020 |
| 34                 |        |        |        | 0,0002 | 0,0012 |
| 35                 |        |        |        | 0,0001 | 0,0007 |
| 36                 |        |        |        | 0,0001 | 0,0004 |
| 37                 |        |        |        |        | 0,0002 |
| 38                 |        |        |        |        | 0,0001 |
| 39                 |        |        |        |        | 0,0001 |

γ) Για  $0,2 \leq \mu \leq 0,8$ 

| $\mu \backslash \mu$ | 0,2    | 0,4    | 0,6    | 0,8    |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| 0                    | 0,8187 | 0,6703 | 0,5488 | 0,4493 |
| 1                    | 0,1637 | 0,2681 | 0,3293 | 0,3595 |
| 2                    | 0,0164 | 0,0536 | 0,0988 | 0,1438 |
| 3                    | 0,0011 | 0,0072 | 0,0198 | 0,0383 |
| 4                    | 0,0001 | 0,0007 | 0,0030 | 0,0077 |
| 5                    |        | 0,0001 | 0,0004 | 0,0012 |
| 6                    |        |        |        | 0,0002 |



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Θ

Τετράγωνα, τετραγωνικές ρίζες καὶ ἀντίστροφες τιμές τῶν ἀριθμῶν  $n$  ἀπὸ 1 μέχρι 100

| $n$ | $n^2$ | $\sqrt{n}$ | $\sqrt{10n}$ | $1/n$   | $n$ | $n^2$ | $\sqrt{n}$ | $\sqrt{10n}$ | $1/n$   |
|-----|-------|------------|--------------|---------|-----|-------|------------|--------------|---------|
| 1   | 1     | 1,000      | 3,162        | 1,00000 | 51  | 2601  | 7,141      | 22,583       | 0,01961 |
| 2   | 4     | 1,414      | 4,472        | 0,50000 | 52  | 2704  | 7,211      | 22,804       | 0,01923 |
| 3   | 9     | 1,732      | 5,477        | 0,33333 | 53  | 2809  | 7,280      | 23,022       | 0,01887 |
| 4   | 16    | 2,000      | 6,325        | 0,25000 | 54  | 2916  | 7,348      | 23,238       | 0,01852 |
| 5   | 25    | 2,236      | 7,071        | 0,20000 | 55  | 3025  | 7,416      | 23,452       | 0,01818 |
| 6   | 36    | 2,449      | 7,746        | 0,16667 | 56  | 3136  | 7,483      | 23,664       | 0,01786 |
| 7   | 49    | 2,646      | 8,367        | 0,14286 | 57  | 3249  | 7,550      | 23,875       | 0,01754 |
| 8   | 64    | 2,828      | 8,944        | 0,12500 | 58  | 3364  | 7,616      | 24,083       | 0,01724 |
| 9   | 81    | 3,000      | 9,487        | 0,11111 | 59  | 3481  | 7,681      | 24,290       | 0,01695 |
| 10  | 100   | 3,162      | 10,000       | 0,10000 | 60  | 3600  | 7,746      | 24,495       | 0,01667 |
| 11  | 121   | 3,317      | 10,488       | 0,09091 | 61  | 3721  | 7,810      | 24,698       | 0,01639 |
| 12  | 144   | 3,464      | 10,954       | 0,08333 | 62  | 3844  | 7,874      | 24,900       | 0,01613 |
| 13  | 169   | 3,606      | 11,402       | 0,07692 | 63  | 3969  | 7,937      | 25,100       | 0,01587 |
| 14  | 196   | 3,742      | 11,832       | 0,07143 | 64  | 4096  | 8,000      | 25,298       | 0,01562 |
| 15  | 225   | 3,873      | 12,247       | 0,06667 | 65  | 4225  | 8,062      | 25,495       | 0,01538 |
| 16  | 256   | 4,000      | 12,649       | 0,06250 | 66  | 4356  | 8,124      | 25,690       | 0,01515 |
| 17  | 289   | 4,123      | 13,038       | 0,05882 | 67  | 4489  | 8,185      | 25,884       | 0,01493 |
| 18  | 324   | 4,243      | 13,416       | 0,05556 | 68  | 4624  | 8,246      | 26,077       | 0,01471 |
| 19  | 361   | 4,359      | 13,784       | 0,05263 | 69  | 4761  | 8,307      | 26,268       | 0,01449 |
| 20  | 400   | 4,472      | 14,142       | 0,05000 | 70  | 4900  | 8,367      | 26,458       | 0,01429 |
| 21  | 441   | 4,583      | 14,491       | 0,04762 | 71  | 5041  | 8,426      | 26,646       | 0,01408 |
| 22  | 484   | 4,690      | 14,832       | 0,04545 | 72  | 5184  | 8,485      | 26,833       | 0,01389 |
| 23  | 529   | 4,796      | 15,166       | 0,04348 | 73  | 5329  | 8,544      | 27,019       | 0,01370 |
| 24  | 576   | 4,899      | 15,492       | 0,04167 | 74  | 5476  | 8,602      | 27,203       | 0,01351 |
| 25  | 625   | 5,000      | 15,811       | 0,04000 | 75  | 5625  | 8,660      | 27,386       | 0,01333 |
| 26  | 676   | 5,099      | 16,125       | 0,03846 | 76  | 5776  | 8,718      | 27,568       | 0,01316 |
| 27  | 729   | 5,196      | 16,432       | 0,03704 | 77  | 5929  | 8,775      | 27,749       | 0,01299 |
| 28  | 784   | 5,292      | 16,733       | 0,03571 | 78  | 6084  | 8,832      | 27,928       | 0,01282 |
| 29  | 841   | 5,385      | 17,029       | 0,03448 | 79  | 6241  | 8,888      | 28,107       | 0,01266 |
| 30  | 900   | 5,477      | 17,321       | 0,03333 | 80  | 6400  | 8,944      | 28,284       | 0,01250 |
| 31  | 961   | 5,568      | 17,607       | 0,03226 | 81  | 6561  | 9,000      | 28,460       | 0,01235 |
| 32  | 1024  | 5,657      | 17,889       | 0,03125 | 82  | 6724  | 9,055      | 28,636       | 0,01220 |
| 33  | 1089  | 5,745      | 18,166       | 0,03030 | 83  | 6889  | 9,110      | 28,810       | 0,01205 |
| 34  | 1156  | 5,831      | 18,439       | 0,02941 | 84  | 7056  | 9,165      | 28,983       | 0,01190 |
| 35  | 1225  | 5,916      | 18,708       | 0,02857 | 85  | 7225  | 9,220      | 29,155       | 0,01176 |
| 36  | 1296  | 6,000      | 18,974       | 0,02778 | 86  | 7396  | 9,274      | 29,326       | 0,01163 |
| 37  | 1369  | 6,083      | 19,235       | 0,02703 | 87  | 7569  | 9,327      | 29,496       | 0,01149 |
| 38  | 1444  | 6,164      | 19,494       | 0,02632 | 88  | 7744  | 9,381      | 29,665       | 0,01136 |
| 39  | 1521  | 6,245      | 19,748       | 0,02564 | 89  | 7921  | 9,434      | 29,833       | 0,01124 |
| 40  | 1600  | 6,325      | 20,000       | 0,02500 | 90  | 8100  | 9,487      | 30,000       | 0,01111 |
| 41  | 1681  | 6,403      | 20,248       | 0,02439 | 91  | 8281  | 9,539      | 30,166       | 0,01099 |
| 42  | 1764  | 6,481      | 20,494       | 0,02381 | 92  | 8464  | 9,592      | 30,332       | 0,01087 |
| 43  | 1849  | 6,557      | 20,736       | 0,02326 | 93  | 8649  | 9,644      | 30,496       | 0,01075 |
| 44  | 1936  | 6,633      | 20,976       | 0,02273 | 94  | 8836  | 9,695      | 30,659       | 0,01064 |
| 45  | 2025  | 6,708      | 21,213       | 0,02222 | 95  | 9025  | 9,747      | 30,822       | 0,01053 |
| 46  | 2116  | 6,782      | 21,448       | 0,02174 | 96  | 9216  | 9,798      | 30,984       | 0,01042 |
| 47  | 2209  | 6,856      | 21,679       | 0,02128 | 97  | 9409  | 9,849      | 31,145       | 0,01031 |
| 48  | 2304  | 6,928      | 21,909       | 0,02083 | 98  | 9604  | 9,899      | 31,305       | 0,01020 |
| 49  | 2401  | 7,000      | 22,136       | 0,02041 | 99  | 9801  | 9,950      | 31,464       | 0,01010 |
| 50  | 2500  | 7,071      | 22,361       | 0,02000 | 100 | 10000 | 10,000     | 31,623       | 0,01000 |

Παραδείγματα:

$$\sqrt{75}=8,660 \quad ,$$

$$\sqrt{7,5}=\frac{\sqrt{75}}{\sqrt{10}}=2,7388$$

$$\sqrt{0,75}=0,8660 \quad ,$$

$$\sqrt{7500}=86,60$$

$$\sqrt{750}=\sqrt{75} \cdot \sqrt{10}=27,383,$$

$$\sqrt{75000}=273,83$$



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I

Δεκαδικοί λογάριθμοι τεσσάρων ψηφίων μετά το χαρακτη-  
ριστικό. Με τούς πίνακες αυτούς μπορούν επίσης να υπο-  
λογιστούν φυσικοί λογάριθμοι και τιμές  $e^x$  από τίσ σχέ-  
σεις  $\ln x = 2,3026 \cdot \lg x$  και  $e^x = 10^{x \cdot 0,4343} = 10^{0,4343 \cdot x}$

| x   | lg x |      |      |      |      |      |      |      |      | προσθήκες για δέκα-<br>τα του διαστήματος |   |   |    |    |    |    |    |    |    |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------------------------------|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
|     | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9                                         | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| 100 | 0000 | 0004 | 0009 | 0013 | 0017 | 0022 | 0026 | 0030 | 0035 | 0039                                      | 0 | 1 | 1  | 2  | 2  | 3  | 3  | 3  | 4  |
| 101 | 0043 | 0048 | 0052 | 0056 | 0060 | 0065 | 0069 | 0073 | 0077 | 0082                                      | 0 | 1 | 1  | 2  | 2  | 3  | 3  | 3  | 4  |
| 102 | 0086 | 0090 | 0095 | 0099 | 0103 | 0107 | 0111 | 0116 | 0120 | 0124                                      | 0 | 1 | 1  | 2  | 2  | 3  | 3  | 3  | 4  |
| 103 | 0128 | 0133 | 0137 | 0141 | 0145 | 0149 | 0154 | 0158 | 0162 | 0166                                      | 0 | 1 | 1  | 2  | 2  | 3  | 3  | 3  | 4  |
| 104 | 0170 | 0175 | 0179 | 0183 | 0187 | 0191 | 0195 | 0199 | 0204 | 0208                                      | 0 | 1 | 1  | 2  | 2  | 2  | 3  | 3  | 4  |
| 105 | 0212 | 0216 | 0220 | 0224 | 0228 | 0233 | 0237 | 0241 | 0245 | 0249                                      | 0 | 1 | 1  | 2  | 2  | 2  | 3  | 3  | 4  |
| 106 | 0253 | 0257 | 0261 | 0265 | 0269 | 0273 | 0278 | 0282 | 0286 | 0290                                      | 0 | 1 | 1  | 2  | 2  | 2  | 3  | 3  | 4  |
| 107 | 0294 | 0298 | 0302 | 0306 | 0310 | 0314 | 0318 | 0322 | 0326 | 0330                                      | 0 | 1 | 1  | 2  | 2  | 2  | 3  | 3  | 4  |
| 108 | 0334 | 0338 | 0342 | 0346 | 0350 | 0354 | 0358 | 0362 | 0366 | 0370                                      | 0 | 1 | 1  | 2  | 2  | 2  | 3  | 3  | 4  |
| 109 | 0374 | 0378 | 0382 | 0386 | 0390 | 0394 | 0398 | 0402 | 0406 | 0410                                      | 0 | 1 | 1  | 2  | 2  | 2  | 3  | 3  | 4  |
| 10  | 0000 | 0043 | 0086 | 0128 | 0170 | 0212 | 0253 | 0294 | 0334 | 0374                                      | 4 | 8 | 12 | 17 | 21 | 25 | 29 | 33 | 37 |
| 11  | 0414 | 0453 | 0492 | 0531 | 0569 | 0607 | 0645 | 0682 | 0719 | 0755                                      | 4 | 8 | 11 | 15 | 19 | 23 | 26 | 30 | 34 |
| 12  | 0792 | 0828 | 0864 | 0899 | 0934 | 0969 | 1004 | 1038 | 1072 | 1106                                      | 3 | 7 | 10 | 14 | 17 | 21 | 24 | 28 | 31 |
| 13  | 1139 | 1173 | 1206 | 1239 | 1271 | 1303 | 1335 | 1367 | 1399 | 1430                                      | 3 | 6 | 10 | 13 | 16 | 19 | 23 | 26 | 29 |
| 14  | 1461 | 1492 | 1523 | 1553 | 1584 | 1614 | 1644 | 1673 | 1703 | 1732                                      | 3 | 6 | 9  | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 | 27 |
| 15  | 1761 | 1790 | 1818 | 1847 | 1875 | 1903 | 1931 | 1959 | 1987 | 2014                                      | 3 | 6 | 8  | 11 | 14 | 17 | 20 | 22 | 25 |
| 16  | 2041 | 2068 | 2095 | 2122 | 2148 | 2175 | 2201 | 2227 | 2253 | 2279                                      | 3 | 5 | 8  | 11 | 13 | 16 | 18 | 21 | 24 |
| 17  | 2304 | 2330 | 2355 | 2380 | 2405 | 2430 | 2455 | 2480 | 2504 | 2529                                      | 2 | 5 | 7  | 10 | 12 | 15 | 17 | 20 | 22 |
| 18  | 2553 | 2577 | 2601 | 2625 | 2648 | 2672 | 2695 | 2718 | 2742 | 2765                                      | 2 | 5 | 7  | 9  | 12 | 14 | 16 | 19 | 21 |
| 19  | 2788 | 2810 | 2833 | 2856 | 2878 | 2900 | 2923 | 2945 | 2967 | 2989                                      | 2 | 4 | 7  | 9  | 11 | 13 | 16 | 18 | 20 |
| 20  | 3010 | 3032 | 3054 | 3075 | 3096 | 3118 | 3139 | 3160 | 3181 | 3201                                      | 2 | 4 | 6  | 8  | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| 21  | 3222 | 3243 | 3263 | 3284 | 3304 | 3324 | 3345 | 3365 | 3385 | 3404                                      | 2 | 4 | 6  | 8  | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| 22  | 3424 | 3444 | 3464 | 3483 | 3502 | 3522 | 3541 | 3560 | 3579 | 3598                                      | 2 | 4 | 6  | 8  | 10 | 12 | 14 | 15 | 17 |
| 23  | 3617 | 3636 | 3655 | 3674 | 3692 | 3711 | 3729 | 3747 | 3766 | 3784                                      | 2 | 4 | 6  | 7  | 9  | 11 | 13 | 15 | 17 |
| 24  | 3802 | 3820 | 3838 | 3856 | 3874 | 3892 | 3909 | 3927 | 3945 | 3962                                      | 2 | 4 | 5  | 7  | 9  | 11 | 12 | 14 | 16 |
| 25  | 3979 | 3997 | 4014 | 4031 | 4048 | 4065 | 4082 | 4099 | 4116 | 4133                                      | 2 | 3 | 5  | 7  | 9  | 10 | 12 | 14 | 15 |
| 26  | 4150 | 4166 | 4183 | 4200 | 4216 | 4232 | 4249 | 4265 | 4281 | 4298                                      | 2 | 3 | 5  | 7  | 8  | 10 | 11 | 13 | 15 |
| 27  | 4314 | 4330 | 4346 | 4362 | 4378 | 4393 | 4409 | 4425 | 4440 | 4456                                      | 2 | 3 | 5  | 6  | 8  | 9  | 11 | 13 | 14 |
| 28  | 4472 | 4487 | 4502 | 4518 | 4533 | 4548 | 4564 | 4579 | 4594 | 4609                                      | 2 | 3 | 5  | 6  | 8  | 9  | 11 | 12 | 14 |
| 29  | 4624 | 4639 | 4654 | 4669 | 4683 | 4698 | 4713 | 4728 | 4742 | 4757                                      | 1 | 3 | 4  | 6  | 7  | 9  | 10 | 12 | 13 |
| 30  | 4771 | 4786 | 4800 | 4814 | 4829 | 4843 | 4857 | 4871 | 4886 | 4900                                      | 1 | 3 | 4  | 6  | 7  | 9  | 10 | 11 | 13 |
| 31  | 4914 | 4928 | 4942 | 4955 | 4969 | 4983 | 4997 | 5011 | 5024 | 5038                                      | 1 | 3 | 4  | 6  | 7  | 8  | 10 | 11 | 12 |
| 32  | 5051 | 5065 | 5079 | 5092 | 5105 | 5119 | 5132 | 5145 | 5159 | 5172                                      | 1 | 3 | 4  | 5  | 7  | 8  | 9  | 11 | 12 |
| 33  | 5185 | 5198 | 5211 | 5224 | 5237 | 5250 | 5263 | 5276 | 5289 | 5302                                      | 1 | 3 | 4  | 5  | 6  | 8  | 9  | 10 | 12 |
| 34  | 5315 | 5328 | 5340 | 5353 | 5366 | 5378 | 5391 | 5403 | 5416 | 5428                                      | 1 | 3 | 4  | 5  | 5  | 8  | 9  | 10 | 11 |
| 35  | 5441 | 5453 | 5465 | 5478 | 5490 | 5502 | 5514 | 5527 | 5539 | 5551                                      | 1 | 2 | 4  | 5  | 6  | 7  | 9  | 10 | 11 |
| 36  | 5563 | 5575 | 5587 | 5599 | 5611 | 5623 | 5635 | 5647 | 5658 | 5670                                      | 1 | 2 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 10 | 11 |
| 37  | 5682 | 5694 | 5705 | 5717 | 5729 | 5740 | 5752 | 5763 | 5775 | 5786                                      | 1 | 2 | 3  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| 38  | 5798 | 5809 | 5821 | 5832 | 5843 | 5855 | 5866 | 5877 | 5888 | 5899                                      | 1 | 2 | 3  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| 39  | 5911 | 5922 | 5933 | 5944 | 5955 | 5966 | 5977 | 5988 | 5999 | 6010                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| 40  | 6021 | 6031 | 6042 | 6053 | 6064 | 6075 | 6085 | 6096 | 6107 | 6117                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 8  | 9  | 10 |
| 41  | 6128 | 6138 | 6149 | 6160 | 6170 | 6180 | 6191 | 6201 | 6212 | 6222                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| 42  | 6232 | 6243 | 6253 | 6263 | 6274 | 6284 | 6294 | 6304 | 6314 | 6325                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| 43  | 6335 | 6345 | 6355 | 6365 | 6375 | 6385 | 6395 | 6405 | 6415 | 6425                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| 44  | 6435 | 6444 | 6454 | 6464 | 6474 | 6484 | 6493 | 6503 | 6513 | 6522                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| 45  | 6532 | 6542 | 6551 | 6561 | 6571 | 6580 | 6590 | 6599 | 6609 | 6618                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| 46  | 6628 | 6637 | 6646 | 6656 | 6665 | 6675 | 6684 | 6693 | 6702 | 6712                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 7  | 8  |
| 47  | 6721 | 6730 | 6739 | 6749 | 6758 | 6767 | 6776 | 6785 | 6794 | 6803                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| 48  | 6812 | 6821 | 6830 | 6839 | 6848 | 6857 | 6866 | 6875 | 6884 | 6893                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| 49  | 6902 | 6911 | 6920 | 6928 | 6937 | 6946 | 6955 | 6964 | 6972 | 6981                                      | 1 | 2 | 3  | 4  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
|     | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9                                         | 1 | 2 | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |

Παράδειγμα:  $\lg 11,76 = 1,0682 + 0,0023 = 1,0705$



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι (συνέχεια)

| x  | lg x |      |      |      |      |      |      |      |      | προσθήκες για δέκα-<br>τα του διαστήματος |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|    | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9                                         | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 50 | 6990 | 6998 | 7007 | 7016 | 7024 | 7033 | 7042 | 7050 | 7059 | 7067                                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 51 | 7076 | 7084 | 7093 | 7101 | 7110 | 7118 | 7126 | 7135 | 7143 | 7152                                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 52 | 7160 | 7168 | 7177 | 7185 | 7193 | 7202 | 7210 | 7218 | 7226 | 7235                                      | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 | 7 |
| 53 | 7243 | 7251 | 7259 | 7267 | 7275 | 7284 | 7292 | 7300 | 7308 | 7316                                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |
| 54 | 7324 | 7332 | 7340 | 7348 | 7356 | 7364 | 7372 | 7380 | 7388 | 7396                                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 7 |
| 55 | 7404 | 7412 | 7419 | 7427 | 7435 | 7443 | 7451 | 7459 | 7466 | 7474                                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| 56 | 7482 | 7490 | 7497 | 7505 | 7513 | 7520 | 7528 | 7536 | 7543 | 7551                                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| 57 | 7559 | 7566 | 7574 | 7582 | 7589 | 7597 | 7604 | 7612 | 7619 | 7627                                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 |
| 58 | 7634 | 7642 | 7649 | 7657 | 7664 | 7672 | 7679 | 7686 | 7694 | 7701                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 59 | 7709 | 7716 | 7723 | 7731 | 7738 | 7745 | 7752 | 7760 | 7767 | 7774                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 60 | 7782 | 7789 | 7796 | 7803 | 7810 | 7818 | 7825 | 7832 | 7839 | 7846                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 61 | 7853 | 7860 | 7868 | 7875 | 7882 | 7889 | 7896 | 7903 | 7910 | 7917                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 62 | 7924 | 7931 | 7938 | 7945 | 7952 | 7959 | 7966 | 7973 | 7980 | 7987                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| 63 | 7993 | 8000 | 8007 | 8014 | 8021 | 8028 | 8035 | 8041 | 8048 | 8055                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 64 | 8062 | 8069 | 8075 | 8082 | 8089 | 8096 | 8102 | 8109 | 8116 | 8122                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 65 | 8129 | 8136 | 8142 | 8149 | 8156 | 8162 | 8169 | 8176 | 8182 | 8189                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 66 | 8195 | 8202 | 8209 | 8215 | 8222 | 8228 | 8235 | 8241 | 8248 | 8254                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 67 | 8261 | 8267 | 8274 | 8280 | 8287 | 8293 | 8299 | 8306 | 8312 | 8319                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| 68 | 8325 | 8331 | 8338 | 8344 | 8351 | 8357 | 8363 | 8370 | 8376 | 8382                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 69 | 8388 | 8395 | 8401 | 8407 | 8414 | 8420 | 8426 | 8432 | 8439 | 8445                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 70 | 8451 | 8457 | 8463 | 8470 | 8476 | 8482 | 8488 | 8494 | 8500 | 8506                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| 71 | 8513 | 8519 | 8525 | 8531 | 8537 | 8543 | 8549 | 8555 | 8561 | 8567                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 72 | 8573 | 8579 | 8585 | 8591 | 8597 | 8603 | 8609 | 8615 | 8621 | 8627                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 73 | 8633 | 8639 | 8645 | 8651 | 8657 | 8663 | 8669 | 8675 | 8681 | 8686                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| 74 | 8692 | 8698 | 8704 | 8710 | 8716 | 8722 | 8727 | 8733 | 8739 | 8745                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 75 | 8751 | 8756 | 8762 | 8768 | 8774 | 8779 | 8785 | 8791 | 8797 | 8802                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 76 | 8808 | 8814 | 8820 | 8825 | 8831 | 8837 | 8842 | 8848 | 8854 | 8859                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| 77 | 8865 | 8871 | 8876 | 8882 | 8887 | 8893 | 8899 | 8904 | 8910 | 8915                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 78 | 8921 | 8927 | 8932 | 8938 | 8943 | 8949 | 8954 | 8960 | 8965 | 8971                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 79 | 8976 | 8982 | 8987 | 8993 | 8998 | 9004 | 9009 | 9015 | 9020 | 9025                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 80 | 9031 | 9036 | 9042 | 9047 | 9053 | 9058 | 9063 | 9069 | 9074 | 9079                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 81 | 9085 | 9090 | 9096 | 9101 | 9106 | 9112 | 9117 | 9122 | 9128 | 9133                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 82 | 9138 | 9143 | 9149 | 9154 | 9159 | 9165 | 9170 | 9175 | 9180 | 9186                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 83 | 9191 | 9196 | 9201 | 9206 | 9212 | 9217 | 9222 | 9227 | 9232 | 9238                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 84 | 9243 | 9248 | 9253 | 9258 | 9263 | 9269 | 9274 | 9279 | 9284 | 9289                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 85 | 9294 | 9299 | 9304 | 9309 | 9315 | 9320 | 9325 | 9330 | 9335 | 9340                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 86 | 9345 | 9350 | 9355 | 9360 | 9365 | 9370 | 9375 | 9380 | 9385 | 9390                                      | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| 87 | 9395 | 9400 | 9405 | 9410 | 9415 | 9420 | 9425 | 9430 | 9435 | 9440                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 88 | 9445 | 9450 | 9455 | 9460 | 9465 | 9469 | 9474 | 9479 | 9484 | 9489                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 89 | 9494 | 9499 | 9504 | 9509 | 9513 | 9518 | 9523 | 9528 | 9533 | 9538                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 90 | 9542 | 9547 | 9552 | 9557 | 9562 | 9566 | 9571 | 9576 | 9581 | 9586                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 91 | 9590 | 9595 | 9600 | 9605 | 9609 | 9614 | 9619 | 9624 | 9628 | 9633                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 92 | 9638 | 9643 | 9647 | 9652 | 9657 | 9661 | 9666 | 9671 | 9675 | 9680                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 93 | 9685 | 9689 | 9694 | 9699 | 9703 | 9708 | 9713 | 9717 | 9722 | 9727                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 94 | 9731 | 9736 | 9741 | 9745 | 9750 | 9754 | 9759 | 9763 | 9768 | 9773                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 95 | 9777 | 9782 | 9786 | 9791 | 9795 | 9800 | 9805 | 9809 | 9814 | 9818                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 96 | 9823 | 9827 | 9832 | 9836 | 9841 | 9845 | 9850 | 9854 | 9859 | 9863                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 97 | 9868 | 9872 | 9877 | 9881 | 9886 | 9890 | 9894 | 9899 | 9903 | 9908                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 98 | 9912 | 9917 | 9921 | 9926 | 9930 | 9934 | 9939 | 9943 | 9948 | 9952                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| 99 | 9956 | 9961 | 9965 | 9969 | 9974 | 9978 | 9983 | 9987 | 9991 | 9996                                      | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| π  | 1    | 2    | 3    |      | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9                                         | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

\*Άλλα παραδείγματα: 1)  $\ln 79,3 = 2,3026 \cdot \lg 79,3 =$

$$= 2,3026 \cdot 1,8993 = 4,3733$$

$$2) e^{0,3733} = 10^{0,4343 \cdot 0,3733} = 10^{0,1621} = 1,4525$$



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Κ

## Δεκαδικοί Ἀντιλογάριθμοι

| lg x | x    |      |      |      |      |      |      |      |      |      | προσθήκες γὰ δέκα-<br>τα τοῦ διαστήματος |   |   |   |   |   |   |   |   |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
|      | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 1                                        | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| ,00  | 1000 | 1002 | 1005 | 1007 | 1009 | 1012 | 1014 | 1016 | 1019 | 1021 | 0                                        | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| ,01  | 1023 | 1026 | 1028 | 1030 | 1033 | 1035 | 1038 | 1040 | 1042 | 1045 | 0                                        | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| ,02  | 1047 | 1050 | 1052 | 1054 | 1057 | 1059 | 1062 | 1064 | 1067 | 1069 | 0                                        | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| ,03  | 1072 | 1074 | 1076 | 1079 | 1081 | 1084 | 1086 | 1089 | 1091 | 1094 | 0                                        | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| ,04  | 1096 | 1099 | 1102 | 1104 | 1107 | 1109 | 1112 | 1114 | 1117 | 1119 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ,05  | 1122 | 1125 | 1126 | 1130 | 1132 | 1135 | 1138 | 1140 | 1143 | 1146 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ,06  | 1148 | 1151 | 1153 | 1156 | 1159 | 1161 | 1164 | 1167 | 1169 | 1172 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ,07  | 1175 | 1178 | 1180 | 1183 | 1186 | 1189 | 1191 | 1194 | 1197 | 1199 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ,08  | 1202 | 1205 | 1208 | 1211 | 1213 | 1216 | 1219 | 1222 | 1225 | 1227 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| ,09  | 1230 | 1233 | 1236 | 1239 | 1242 | 1245 | 1247 | 1250 | 1253 | 1256 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| ,10  | 1259 | 1262 | 1265 | 1268 | 1271 | 1274 | 1276 | 1279 | 1282 | 1285 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| ,11  | 1288 | 1291 | 1294 | 1297 | 1300 | 1303 | 1306 | 1309 | 1312 | 1315 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| ,12  | 1318 | 1321 | 1324 | 1327 | 1330 | 1334 | 1337 | 1340 | 1343 | 1346 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| ,13  | 1349 | 1352 | 1355 | 1358 | 1361 | 1365 | 1368 | 1371 | 1374 | 1377 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| ,14  | 1380 | 1384 | 1387 | 1390 | 1393 | 1396 | 1400 | 1403 | 1406 | 1409 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| ,15  | 1413 | 1416 | 1419 | 1422 | 1426 | 1429 | 1432 | 1435 | 1439 | 1442 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| ,16  | 1445 | 1449 | 1452 | 1455 | 1459 | 1462 | 1466 | 1469 | 1472 | 1476 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| ,17  | 1479 | 1483 | 1486 | 1489 | 1493 | 1496 | 1500 | 1503 | 1507 | 1510 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| ,18  | 1514 | 1517 | 1521 | 1524 | 1528 | 1531 | 1535 | 1538 | 1542 | 1545 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| ,19  | 1549 | 1552 | 1556 | 1560 | 1563 | 1567 | 1570 | 1574 | 1578 | 1581 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| ,20  | 1585 | 1589 | 1592 | 1596 | 1600 | 1603 | 1607 | 1611 | 1614 | 1618 | 0                                        | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| ,21  | 1622 | 1626 | 1629 | 1633 | 1637 | 1641 | 1644 | 1648 | 1652 | 1656 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| ,22  | 1660 | 1663 | 1667 | 1671 | 1675 | 1679 | 1683 | 1687 | 1690 | 1694 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| ,23  | 1698 | 1702 | 1706 | 1710 | 1714 | 1718 | 1722 | 1726 | 1730 | 1734 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| ,24  | 1738 | 1742 | 1746 | 1750 | 1754 | 1758 | 1762 | 1766 | 1770 | 1774 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| ,25  | 1778 | 1782 | 1786 | 1791 | 1795 | 1799 | 1803 | 1807 | 1811 | 1816 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| ,26  | 1820 | 1824 | 1828 | 1832 | 1837 | 1841 | 1845 | 1849 | 1854 | 1858 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| ,27  | 1862 | 1866 | 1871 | 1875 | 1879 | 1884 | 1888 | 1892 | 1897 | 1901 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| ,28  | 1905 | 1910 | 1914 | 1919 | 1923 | 1928 | 1932 | 1936 | 1941 | 1945 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| ,29  | 1950 | 1954 | 1959 | 1963 | 1968 | 1972 | 1977 | 1982 | 1986 | 1991 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| ,30  | 1995 | 2000 | 2004 | 2009 | 2014 | 2018 | 2023 | 2028 | 2032 | 2037 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| ,31  | 2042 | 2046 | 2051 | 2056 | 2061 | 2065 | 2070 | 2075 | 2080 | 2084 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| ,32  | 2089 | 2094 | 2099 | 2104 | 2109 | 2113 | 2118 | 2123 | 2128 | 2133 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| ,33  | 2138 | 2143 | 2148 | 2153 | 2158 | 2163 | 2168 | 2173 | 2178 | 2183 | 0                                        | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| ,34  | 2188 | 2193 | 2198 | 2203 | 2208 | 2213 | 2218 | 2223 | 2228 | 2234 | 1                                        | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| ,35  | 2239 | 2244 | 2249 | 2254 | 2259 | 2265 | 2270 | 2275 | 2280 | 2286 | 1                                        | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| ,36  | 2291 | 2296 | 2301 | 2307 | 2312 | 2317 | 2323 | 2328 | 2333 | 2339 | 1                                        | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| ,37  | 2344 | 2350 | 2355 | 2360 | 2366 | 2371 | 2377 | 2382 | 2388 | 2393 | 1                                        | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| ,38  | 2399 | 2404 | 2410 | 2415 | 2421 | 2427 | 2432 | 2438 | 2443 | 2449 | 1                                        | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 |
| ,39  | 2455 | 2460 | 2466 | 2472 | 2477 | 2483 | 2489 | 2495 | 2500 | 2506 | 1                                        | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 |
| ,40  | 2512 | 2518 | 2523 | 2529 | 2535 | 2541 | 2547 | 2553 | 2559 | 2564 | 1                                        | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| ,41  | 2570 | 2576 | 2582 | 2588 | 2594 | 2600 | 2606 | 2612 | 2618 | 2624 | 1                                        | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| ,42  | 2630 | 2636 | 2642 | 2649 | 2655 | 2661 | 2667 | 2673 | 2679 | 2685 | 1                                        | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| ,43  | 2692 | 2698 | 2704 | 2710 | 2716 | 2723 | 2729 | 2735 | 2742 | 2748 | 1                                        | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| ,44  | 2754 | 2761 | 2767 | 2773 | 2780 | 2786 | 2793 | 2799 | 2805 | 2812 | 1                                        | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 |
| ,45  | 2818 | 2825 | 2831 | 2838 | 2844 | 2851 | 2858 | 2864 | 2871 | 2877 | 1                                        | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| ,46  | 2884 | 2891 | 2897 | 2904 | 2911 | 2917 | 2924 | 2931 | 2938 | 2944 | 1                                        | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| ,47  | 2951 | 2958 | 2965 | 2972 | 2979 | 2985 | 2992 | 2999 | 3006 | 3013 | 1                                        | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 |
| ,48  | 3020 | 3027 | 3034 | 3041 | 3048 | 3055 | 3062 | 3069 | 3076 | 3083 | 1                                        | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |
| ,49  | 3090 | 3097 | 3105 | 3112 | 3119 | 3126 | 3133 | 3141 | 3148 | 3155 | 1                                        | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 6 | 6 |
|      | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 1                                        | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |

Παράδειγμα:  $\text{antilog } 0,0527 = 1,126 + 0,002 = 1,128$

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Κ (συνέχεια)

|      | x    |      |      |      |      |      |      |      |      | προσθήκες για δέκα-<br>τα του διαστήματος |   |   |   |   |    |    |    |    |    |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------------------------------|---|---|---|---|----|----|----|----|----|
| lg x | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9                                         | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| .50  | 3162 | 3170 | 3177 | 3184 | 3192 | 3199 | 3206 | 3214 | 3221 | 3228                                      | 1 | 1 | 2 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| .51  | 3236 | 3243 | 3251 | 3258 | 3266 | 3273 | 3281 | 3289 | 3296 | 3304                                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| .52  | 3311 | 3319 | 3327 | 3334 | 3342 | 3350 | 3357 | 3365 | 3373 | 3381                                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| .53  | 3388 | 3396 | 3404 | 3412 | 3420 | 3428 | 3436 | 3443 | 3451 | 3459                                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| .54  | 3467 | 3475 | 3483 | 3491 | 3499 | 3508 | 3516 | 3524 | 3532 | 3540                                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| .55  | 3548 | 3556 | 3565 | 3573 | 3581 | 3589 | 3597 | 3606 | 3614 | 3622                                      | 1 | 2 | 2 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| .56  | 3631 | 3639 | 3648 | 3656 | 3664 | 3673 | 3681 | 3690 | 3698 | 3707                                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| .57  | 3715 | 3724 | 3733 | 3741 | 3750 | 3758 | 3767 | 3776 | 3784 | 3793                                      | 1 | 2 | 3 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| .58  | 3802 | 3811 | 3819 | 3828 | 3837 | 3846 | 3855 | 3864 | 3873 | 3882                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| .59  | 3890 | 3899 | 3908 | 3917 | 3926 | 3936 | 3945 | 3954 | 3963 | 3972                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 5  | 6  | 7  | 8  |
| .60  | 3981 | 3990 | 3999 | 4009 | 4018 | 4027 | 4036 | 4046 | 4055 | 4064                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 6  | 7  | 8  |
| .61  | 4074 | 4083 | 4093 | 4102 | 4111 | 4121 | 4130 | 4140 | 4150 | 4159                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| .62  | 4169 | 4178 | 4188 | 4198 | 4207 | 4217 | 4227 | 4236 | 4246 | 4256                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| .63  | 4266 | 4276 | 4285 | 4295 | 4305 | 4315 | 4325 | 4335 | 4345 | 4355                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| .64  | 4365 | 4375 | 4385 | 4395 | 4406 | 4416 | 4426 | 4436 | 4446 | 4457                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| .65  | 4467 | 4477 | 4487 | 4498 | 4508 | 4519 | 4529 | 4539 | 4550 | 4560                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
| .66  | 4571 | 4581 | 4592 | 4603 | 4613 | 4624 | 4634 | 4645 | 4656 | 4667                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 9  | 10 |
| .67  | 4677 | 4688 | 4699 | 4710 | 4721 | 4732 | 4742 | 4753 | 4764 | 4775                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| .68  | 4786 | 4797 | 4808 | 4819 | 4831 | 4842 | 4853 | 4864 | 4875 | 4887                                      | 1 | 2 | 3 | 4 | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| .69  | 4898 | 4909 | 4920 | 4932 | 4943 | 4955 | 4966 | 4977 | 4989 | 5000                                      | 1 | 2 | 3 | 5 | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| .70  | 5012 | 5023 | 5035 | 5047 | 5058 | 5070 | 5082 | 5093 | 5105 | 5117                                      | 1 | 2 | 4 | 5 | 6  | 7  | 8  | 9  | 11 |
| .71  | 5129 | 5140 | 5152 | 5164 | 5176 | 5188 | 5200 | 5212 | 5224 | 5236                                      | 1 | 2 | 4 | 5 | 6  | 7  | 8  | 10 | 11 |
| .72  | 5248 | 5260 | 5272 | 5284 | 5297 | 5309 | 5321 | 5333 | 5346 | 5358                                      | 1 | 2 | 4 | 5 | 6  | 7  | 9  | 10 | 11 |
| .73  | 5370 | 5383 | 5395 | 5408 | 5420 | 5433 | 5445 | 5458 | 5470 | 5483                                      | 1 | 3 | 4 | 5 | 6  | 8  | 9  | 10 | 11 |
| .74  | 5495 | 5508 | 5521 | 5534 | 5546 | 5559 | 5572 | 5585 | 5598 | 5610                                      | 1 | 3 | 4 | 5 | 6  | 8  | 9  | 10 | 12 |
| .75  | 5623 | 5636 | 5649 | 5662 | 5675 | 5689 | 5702 | 5715 | 5728 | 5741                                      | 1 | 3 | 4 | 5 | 7  | 8  | 9  | 10 | 12 |
| .76  | 5754 | 5768 | 5781 | 5794 | 5808 | 5821 | 5834 | 5848 | 5861 | 5875                                      | 1 | 3 | 4 | 5 | 7  | 8  | 9  | 11 | 12 |
| .77  | 5888 | 5902 | 5916 | 5929 | 5943 | 5957 | 5970 | 5984 | 5998 | 6012                                      | 1 | 3 | 4 | 5 | 7  | 8  | 10 | 11 | 12 |
| .78  | 6026 | 6039 | 6053 | 6067 | 6081 | 6095 | 6109 | 6124 | 6138 | 6152                                      | 1 | 3 | 4 | 6 | 7  | 8  | 10 | 11 | 13 |
| .79  | 6166 | 6180 | 6194 | 6209 | 6223 | 6237 | 6252 | 6266 | 6281 | 6295                                      | 1 | 3 | 4 | 6 | 7  | 9  | 10 | 11 | 13 |
| .80  | 6310 | 6324 | 6339 | 6353 | 6368 | 6383 | 6397 | 6412 | 6427 | 6442                                      | 1 | 3 | 4 | 6 | 7  | 9  | 10 | 12 | 13 |
| .81  | 6457 | 6471 | 6486 | 6501 | 6516 | 6531 | 6546 | 6561 | 6577 | 6592                                      | 2 | 3 | 5 | 6 | 8  | 9  | 11 | 12 | 14 |
| .82  | 6607 | 6622 | 6637 | 6653 | 6668 | 6683 | 6699 | 6714 | 6730 | 6745                                      | 2 | 3 | 5 | 6 | 8  | 9  | 11 | 12 | 14 |
| .83  | 6761 | 6776 | 6792 | 6808 | 6823 | 6839 | 6855 | 6871 | 6887 | 6902                                      | 2 | 3 | 5 | 6 | 8  | 9  | 11 | 13 | 14 |
| .84  | 6918 | 6934 | 6950 | 6966 | 6982 | 6998 | 7015 | 7031 | 7047 | 7063                                      | 2 | 3 | 5 | 6 | 8  | 10 | 11 | 13 | 15 |
| .85  | 7079 | 7096 | 7112 | 7129 | 7145 | 7161 | 7178 | 7194 | 7211 | 7228                                      | 2 | 3 | 5 | 7 | 8  | 10 | 12 | 13 | 15 |
| .86  | 7244 | 7261 | 7278 | 7295 | 7311 | 7328 | 7345 | 7362 | 7379 | 7396                                      | 2 | 3 | 5 | 7 | 8  | 10 | 12 | 13 | 15 |
| .87  | 7413 | 7430 | 7447 | 7464 | 7482 | 7499 | 7516 | 7534 | 7551 | 7568                                      | 2 | 3 | 5 | 7 | 9  | 10 | 12 | 14 | 16 |
| .88  | 7586 | 7603 | 7621 | 7638 | 7656 | 7674 | 7691 | 7709 | 7727 | 7745                                      | 2 | 4 | 5 | 7 | 9  | 11 | 12 | 14 | 16 |
| .89  | 7762 | 7780 | 7798 | 7816 | 7834 | 7852 | 7870 | 7889 | 7907 | 7925                                      | 2 | 4 | 5 | 7 | 9  | 11 | 13 | 14 | 16 |
| .90  | 7943 | 7962 | 7980 | 7998 | 8017 | 8035 | 8054 | 8072 | 8091 | 8110                                      | 2 | 4 | 6 | 7 | 9  | 11 | 13 | 15 | 17 |
| .91  | 8128 | 8147 | 8166 | 8185 | 8204 | 8222 | 8241 | 8260 | 8279 | 8299                                      | 2 | 4 | 6 | 8 | 9  | 11 | 13 | 15 | 17 |
| .92  | 8318 | 8337 | 8356 | 8375 | 8395 | 8414 | 8433 | 8453 | 8472 | 8492                                      | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 15 | 17 |
| .93  | 8511 | 8531 | 8551 | 8570 | 8590 | 8610 | 8630 | 8650 | 8670 | 8690                                      | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| .94  | 8710 | 8730 | 8750 | 8770 | 8790 | 8810 | 8831 | 8851 | 8872 | 8892                                      | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| .95  | 8913 | 8933 | 8954 | 8974 | 8995 | 9016 | 9036 | 9057 | 9078 | 9099                                      | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 15 | 17 | 19 |
| .96  | 9120 | 9141 | 9161 | 9183 | 9204 | 9226 | 9247 | 9268 | 9290 | 9311                                      | 2 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| .97  | 9333 | 9354 | 9376 | 9397 | 9419 | 9441 | 9462 | 9484 | 9506 | 9528                                      | 2 | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 20 |
| .98  | 9550 | 9572 | 9594 | 9616 | 9638 | 9661 | 9683 | 9705 | 9727 | 9750                                      | 2 | 4 | 7 | 9 | 11 | 13 | 16 | 18 | 20 |
| .99  | 9772 | 9795 | 9817 | 9840 | 9863 | 9886 | 9908 | 9931 | 9954 | 9977                                      | 2 | 5 | 7 | 9 | 11 | 14 | 16 | 18 | 20 |
|      | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9                                         | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |

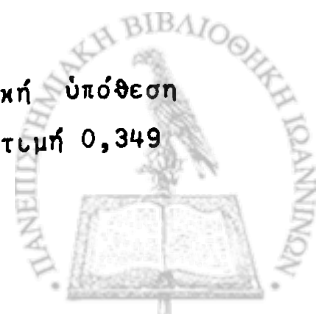
Παράδειγμα:  $\text{antilg } 0,9635 = 9,183 + 0,011 = 9,194$ 

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Μέγιστες τιμές του συντελεστή συσχέτισης  $r$  για να ισχύει η μηδενική υπόθεση  $H_0: r=0$  σε συνάρτηση με τους βαθμούς ελευθερίας  $\nu$  και το επίπεδο σημαντικότητας  $p$ . Όταν  $|r|$  φτάσει ή ξεπεράσει την τιμή που δίνεται στον πίνακα, τότε  $r \neq 0$  (και οι δύο συντελεστές μεταβολής  $b$ ,  $b'$  είναι διάφοροι από μηδέν).

| Βαθμοί<br>έλευθε-<br>ρίας $\nu$ | Επίπεδο σημαντικότητας $p$ |       |       |       |       |
|---------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                 | 0.10                       | 0.05  | 0.02  | 0.01  | 0.001 |
| 1                               | 0.988                      | 0.997 | 0.999 | 1.000 | 1.000 |
| 2                               | 0.900                      | 0.950 | 0.980 | 0.990 | 0.999 |
| 3                               | 0.805                      | 0.878 | 0.934 | 0.959 | 0.982 |
| 4                               | 0.729                      | 0.811 | 0.882 | 0.917 | 0.974 |
| 5                               | 0.669                      | 0.754 | 0.833 | 0.874 | 0.951 |
| 6                               | 0.621                      | 0.707 | 0.789 | 0.834 | 0.925 |
| 7                               | 0.582                      | 0.666 | 0.750 | 0.798 | 0.898 |
| 8                               | 0.549                      | 0.632 | 0.716 | 0.765 | 0.872 |
| 9                               | 0.521                      | 0.602 | 0.685 | 0.735 | 0.847 |
| 10                              | 0.497                      | 0.576 | 0.658 | 0.708 | 0.823 |
| 11                              | 0.476                      | 0.553 | 0.634 | 0.684 | 0.801 |
| 12                              | 0.457                      | 0.532 | 0.612 | 0.661 | 0.780 |
| 13                              | 0.441                      | 0.514 | 0.592 | 0.641 | 0.760 |
| 14                              | 0.426                      | 0.497 | 0.574 | 0.623 | 0.742 |
| 15                              | 0.412                      | 0.482 | 0.558 | 0.606 | 0.725 |
| 16                              | 0.400                      | 0.468 | 0.543 | 0.590 | 0.708 |
| 17                              | 0.389                      | 0.456 | 0.528 | 0.575 | 0.693 |
| 18                              | 0.378                      | 0.444 | 0.516 | 0.561 | 0.679 |
| 19                              | 0.369                      | 0.433 | 0.503 | 0.549 | 0.665 |
| 20                              | 0.360                      | 0.423 | 0.492 | 0.537 | 0.652 |
| 25                              | 0.323                      | 0.381 | 0.445 | 0.487 | 0.597 |
| 30                              | 0.296                      | 0.349 | 0.409 | 0.449 | 0.554 |
| 35                              | 0.275                      | 0.325 | 0.381 | 0.418 | 0.519 |
| 40                              | 0.257                      | 0.304 | 0.358 | 0.393 | 0.490 |
| 45                              | 0.243                      | 0.287 | 0.338 | 0.372 | 0.465 |
| 50                              | 0.231                      | 0.273 | 0.322 | 0.354 | 0.443 |
| 60                              | 0.211                      | 0.250 | 0.295 | 0.325 | 0.408 |
| 70                              | 0.195                      | 0.232 | 0.274 | 0.302 | 0.380 |
| 80                              | 0.183                      | 0.217 | 0.256 | 0.283 | 0.357 |
| 90                              | 0.173                      | 0.205 | 0.242 | 0.267 | 0.337 |
| 100                             | 0.164                      | 0.195 | 0.230 | 0.254 | 0.321 |

Παράδειγμα: Όταν  $\nu = 30$  ( $n=32$ ) για να ισχύει η μηδενική υπόθεση  $H_0: r=0$ , δεν πρέπει η πειραματική τιμή του  $r$  να ξεπερνά την τιμή 0,349 για στατιστική βεβαιότητα 95%.



Υπόδειγμα 1:

Χαρτί μέ γραμμική χάραξη τών άξόνων συντεταγμένων. Χρήσιμο γιά γραφική παράσταση γραμμικών καί μή γραμμικών συναρτήσεων χωρίς κανένα μετασχηματισμό.

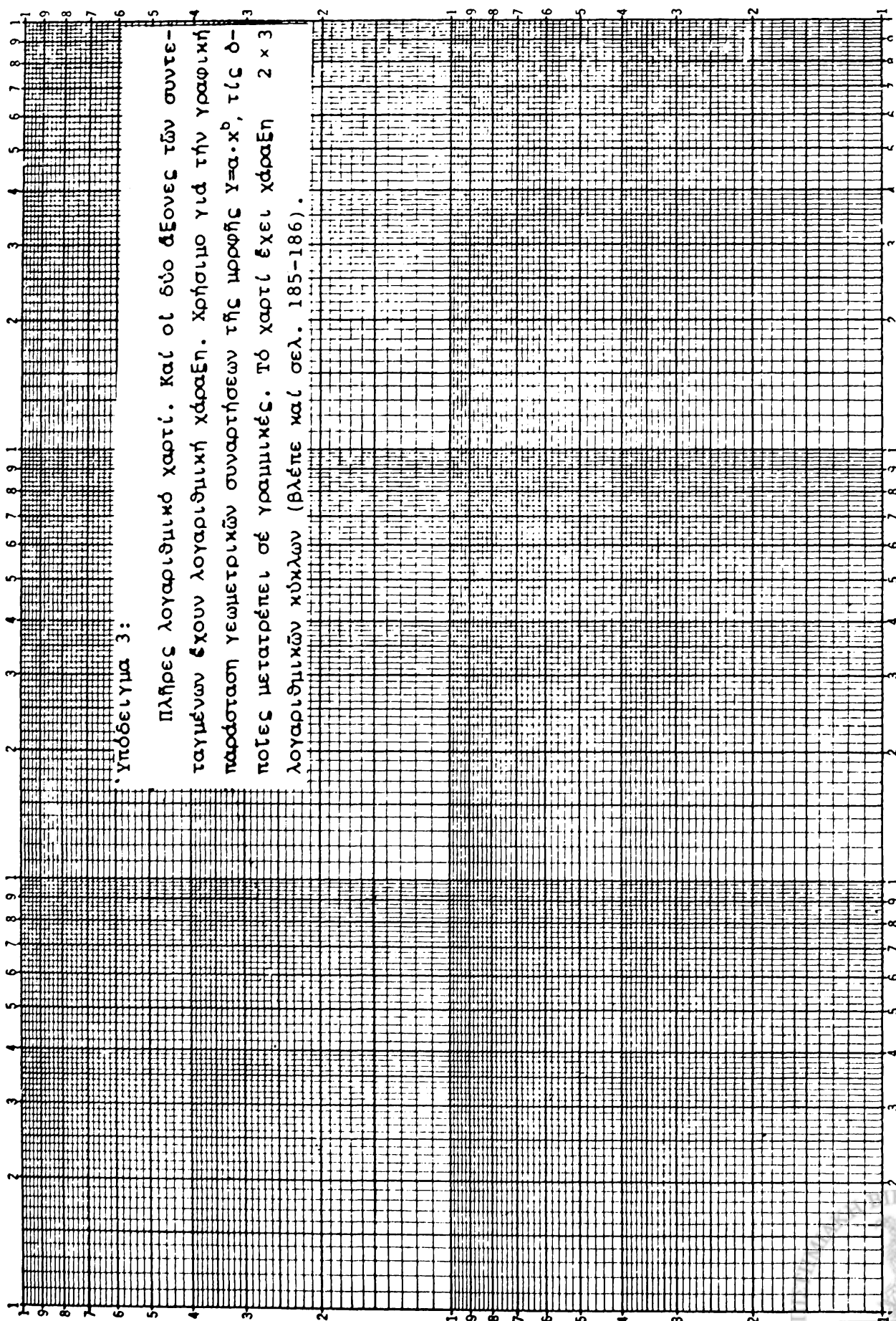


Υπόδειγμα 2:

Ημιλογαριθμικό χαρτί. Ο άξονας των τεταγμένων ( $y$ ) είναι χαραγμένος λογαριθμικά και ο άξονας των τετμημένων ( $x$ ) είναι χαραγμένος γραμμικά. Χρήσιμο για τη γραφική παράσταση έκθετικών συναρτήσεων της μορφής  $Y=a \cdot b^x$ , τις οποίες μετατρέπει σε γραμμικές. Το χαρτί είναι λογαριθμικής χάραξης τριών κύκλων. Υπάρχουν και χαρτιά με χάραξη λιγότερων ή περισσότερων λογαριθμικών κύκλων (βλέπε και σελ. 162, 185-186).

Υπόδειγμα 3:

Πλήρες λογαριθμικό χαρτί. Καί οι δύο άξονες τών συντεταγμένων έχουν λογαριθμική χάραξη. Χρήσιμο γιά τήν γραφική παράσταση γεωμετρικών συναρτήσεων τής μορφής  $y = a \cdot x^b$ , τς όποιες μετατρέπει σέ γραμμικές. Τό χαρτί έχει χάραξη  $2 \times 3$  λογαριθμικών κύκλων (βλέπε καί σελ. 185-186).



Υπόδειγμα 4:

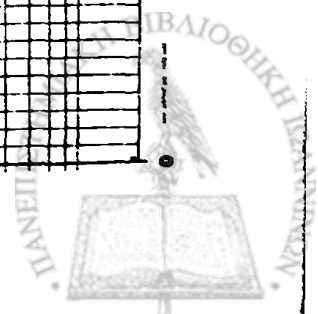
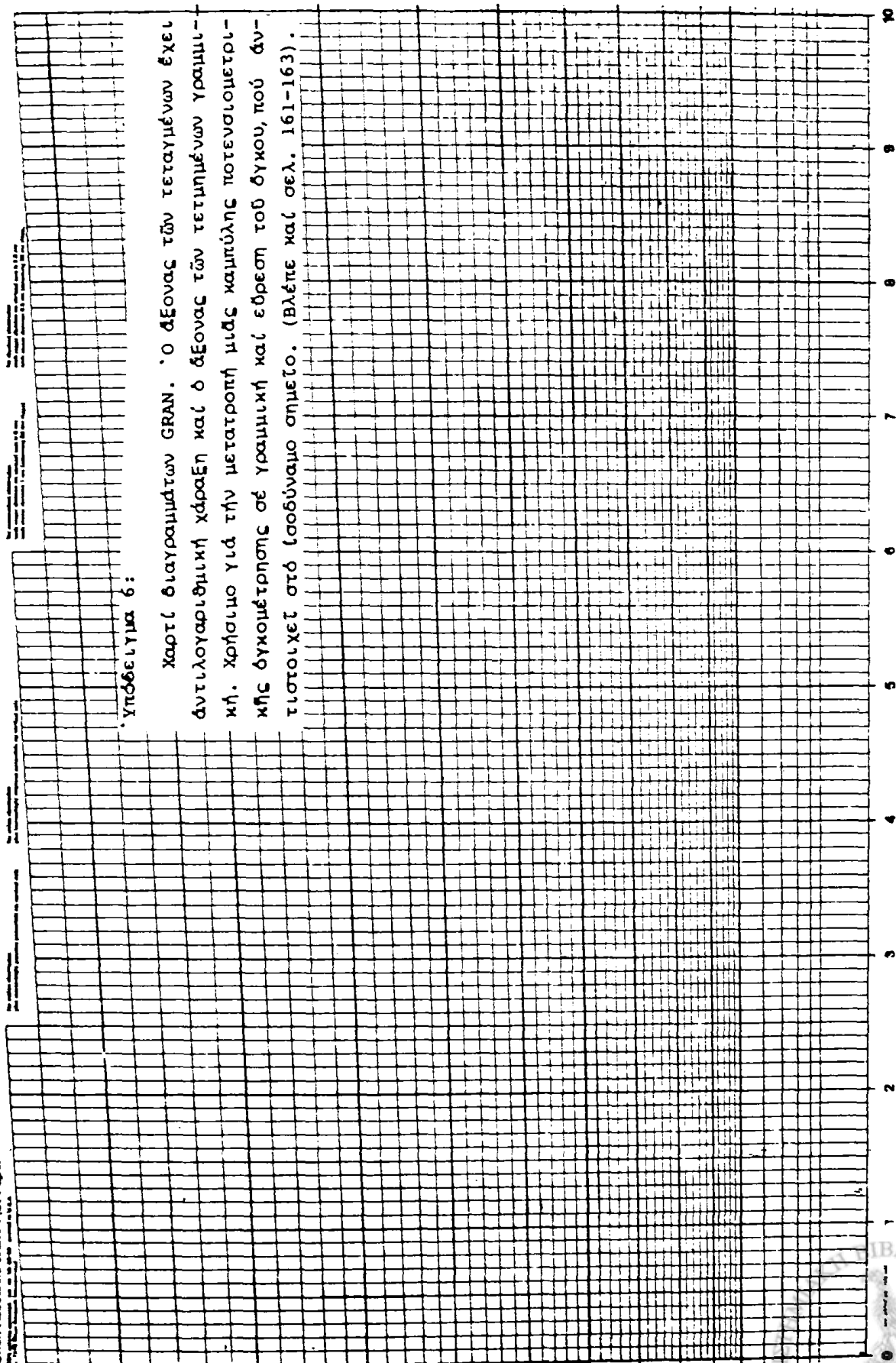
Χαρτί κατανομής Gauss. Τό χαρτί μετατρέπει τήν κωνοει-  
δή καμπύλη Gauss σέ γραμμή. Ὁ άξονας τών τετμημένων εἶναι  
γραμμικά χαραγμένος.



Υπόδειγμα 5:

Χαρτί πιθανότητας. Μετατρέπει την ολοκληρωμένη μορφή της κατανομής Gauss σε εύθετα γραμμή. Ο άξονας των τεταγμένων δίνει τις άθροιστικές συχνότητες για κάθε τιμή του  $x$ , που μπαίνει στον οριζόντιο άξονα. Αν μιά κατανομή παρασταθεί γραφικά σ' ένα τέτοιο χαρτί και δώσει εύθετα γραμμή μεταξύ του 10% και 90%, τότε η κατανομή είναι κανονική (βλέπε και σελ. 120).





## ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ

- 'Ακρίβεια 3,6,10  
 'Αληθής τιμή 29  
 'Ανάλυση ποτενσιομετρική 181  
     - συμμεταβολής 165  
     - συσχέτισης 188,194  
     - φασματοφωτομετρική 143  
     - χημική 115  
 'Ανομοιογένεια πληθυσμού 123,124  
 'Αξιοπιστία 2  
 'Αντίστροφη συμμετρία 56  
 'Αριθμού μικρού 151  
 'Αρμονικός μέσος όρος 43  
 'Ασυμμετρία, μέτρο 113  
     - άρνητική 113  
     - θετική 113  
  
 Βαθμού έλευθερίας 47,67,100,170  
 Βαθμός πιστότητας 35  
 Beer-νόμος 143,155  
 Bernoulli 17  
  
 Γεωμετρικός μέσος όρος 41,190  
 Γεωμετρική συνάρτηση 165,185,186  
 GRAN-Διάγραμμα 159,160,161,164, 181  
 Γραμμική συμμεταβολή 166  
 Γραφική παράσταση 120,154,156  
  
 Δεῦγμα 15,20  
 Διαγράμματος "εὐανάγνωστο" 156  
 Διαγραμματική παράσταση 154  
 Διακύμανση (βλ. παραλλακτικότητα)  
 Δάμεση τιμή 30,38,40,81,114  
 Διασπορά 6,27,132,172,190  
 Διάστημα αξιοπιστίας 74,77  
     - στρογγυλέματος 130,132  
 Διαφορική μέθοδος 158  
 Δοκιμή-t 97,100  
     - F 102,104  
     -  $\chi^2$  107,115  
     - (k-s) 117  
     - Kolmogorov-Smirnov  
 (Βλέπε Δοκιμή-(k-s))  
     -  $Q_n$  (Βλέπε Κριτήριο- $Q_n$ )  
     -  $T_n$  (Βλέπε Κριτήριο- $T_n$ )  
 Δύναμη στατιστικής δοκιμής 94,95  
  
 'Εκθετική συνάρτηση 165,184-186, 194  
 'Εναλλακτική υπόθεση 91,103,117  
 'Ενζυματικές αντιδράσεις 185  
 'Επαναληπτικότητα 2,6,10,155  
     - μέσου όρου 69  
     - μέτρα 57  
 'Επικρατέστερη τιμή 30,40,113  
 'Επίπεδα αξιοπιστίας 72,173  
 Εὔρος 57,89,133  
     - σχετικό 65  
  
 'Ημιαντιλογαριθμικό διάγραμμα 162, 163  
 'Ημιλογαριθμικό διάγραμμα 161  
     - χαρτί 162,185  
  
 Θεωρία 94  
  
 'Ισχύς μεθόδου 2,5  
 'Ισοδύναμο σημείο 157,158,160,161  
  
 Καμπύλη αναφοράς 12,162,171,173  
     - όγκομέτρησης 157,159  
 Κατανομή Δικόρυφη 115,116,120, 121,125,126  
     - Διωνυμική 16,22,115,132  
     - Κανονική 16,27,118  
     - Gaus (βλέπε κανονική)  
     - Κανονικοποιημένη 30  
     - Λεπτόκυρτη 113  
     - Λογαριθμική 41,114  
     - Μεσόκυρτη 113  
     - Πλατύκυρτη 113  
     - Poisson 16,23,27,110,115  
     - Συχνοτήτων 11,15,124  
 Κατανομή-t 46,47,49,192  
     - STUDENT (βλέπε Κατανομή-t)  
 Κατανομή-F 54  
 Κατανομή- $\chi^2$  51,52  
 Κριτήριο 2,5 d 82  
     - 4,0 d 82  
     -  $g_n$  86,88  
     -  $Q_n$  83,86,87  
     -  $T_n$  84,85,87  
     - BARTLETT 105,106



- Κύρτωση 113
- Λάθος 3,6
- Λογιστική συνάρτηση 165
- Μέθοδος γνωστής προσθήκης 180
- ελάχιστων τετραγώνων 168,185
  - μέσων ὁρων 167,175
  - ποτενσιομετρική 181
- Μετάδοση σφαλμάτων 138
- Νόμος 143,147
- Μετατόπιση εὐθείας 166
- Μέση απόκλιση 57,60
- σχετική απόκλιση 65
- Μέση τιμή 30,36,81
- Μέσος ὁρος 36,113,170
- μέ στατιστικό βάρος 37,147
  - παραμετρικός 16,29,36,131
- Μηδενική ὑπόθεση, 91,97,102,109, 117
- Michaelis-Σταθερά 187
- Μικροὺ ἀριθμοὺ 151
- Nernst-ἐξίσωση 5,162
- Ὀγκομέτρησης καμπύλη 157
- Ὀγκομέτρηση ποτενσιομετρική 156,161
- Ὀγκομετρικός προσδιορισμός 148,149
- Ὀλοκληρωμένη Κατανομή Gauss 31
- Ὁμολογένεια δείγματος 125,127
- Ὁρτα ἀξιοπιστίας 57, 72,74,77,99
- ἐμπιστοσύνης 20,171,173,178
  - πιστότητας 72,171
- Ὁρτο ἀνιχνευσιμότητας 13,171,174, 180,183
- εὐαισθησίας 115
- Παραβολική συνάρτηση 165,184,194
- Παραλλακτικότητα 28,57,61,123,139,141
- δείγματος 61
  - ἑτερογενούς 103
  - ὁμογενούς 103
  - πληθυσμοῦ 61
- Παραβολή ἀρμονική 56
- λογαριθμική 53
- Πιθανότητας, χαρτί 120,125
- Πλάτος στρογγυλέματος 132
- Πληθυσμός 15,17,66,124
- Προσαρμογή καμπύλης 155
- Σημαντικότητα 91,192
- Σημαντικά ψηφία 128,129,170
- Στατιστική ἀνεπάρκεια 54,77,91,97
- Στατιστικό Βάρος 37,167
- Στατιστική βεβαιότητα 96,111,193
- Στατιστική δοκιμή 93
- Στοχαστική ἐξάρτηση 189,190
- Στρογγύλεμα ἀριθμοῦ 128,129
- Συμμεταβολή γραμμική 166
- μή γραμμική 183,193
- Συναρτησιακή ἐξάρτηση 189,190
- Συντελεστής διακύμανσης 57,65
- ἐνεργότητας 160
  - συμμεταβολῆς 166
  - συσχέτισης 190,194
- Συχνότητα 15
- ἀθροιστική 117,125
- Σφάλμα 6,7
- ἀνάγνωσης προχοῦδας 148
  - ζύγισης 147
  - μικρῶν ἀριθμῶν 151,152
  - ὀγκομέτρησης 149,151
  - πραγματικό 140
  - συστηματικό 7,8,12,139,142
  - σχετικό 144,145,148,150
  - τύπου I 92,95
  - τύπου II 92,95
  - τυχαῖο 9,139,142,172,194
  - τυπικό 4,71,75
  - τυπικό σχετικό 71,75
  - ὑπολογισμοῦ pH 149
  - φασματοφωτομετρικό 143,150
- Τυπική απόκλιση 4,29,34,35,57, 61,114,170,191
- Διωνυμικής κατανομῆς 17
  - μέσου ὁρου 4,47,49,69,141
  - κατανομῆς Poisson 26
  - σχετική 65
- Τυφλὸ δείγμα 13,115,164,174,182
- Ὑπερβολή 173,186
- ὀρθογώνια 186
- Ὑπόστρωμα 149,187
- Φασματοφωτομετρία ἀτομικῆς ἀπορρόφησης 181
- Φασματοφωτομετρία διαφορική 145
- Φασματοφωτομετρικό σφάλμα 150
- Φθορισμομετρία 153
- Φθορισμομετρικός προσδιορισμός 176.



## ΛΕΞΙΛΟΓΙΟ ΞΕΝΩΝ ΟΡΩΝ

| Ἑλληνικά                           | Ἀγγλικά                  | Γερμανικά                            |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| Ἀθροιστικές Συχνότητες             | Cumulative frequencies   | Summenhäufigkeiten                   |
| Ἀκρίβεια                           | Accuracy                 | Genauigkeit                          |
| Ἀμερόληπτο δείγμα                  | unbiased sample          | Unverzerrte Stichprobe               |
| Ἀνάλυση συµµεταβολῆς               | Regression analysis      | Regressionsanalyse                   |
| Ἀνάλυση συσχέτισης                 | Correlation analysis     | Korrelationsanalyse                  |
| Ἀρμονικός μέσος ὀρος               | Harmonic mean            | Das harmonische Mittel               |
| Ἀσυνεχεῖς κατανοµές                | Discrete distributions   | Diskrete Verteilungen                |
| Βαθμοὶ ἐλευθερίας                  | Degrees of freedom       | Freiheitsgrade                       |
| Γεωμετρικός μέσος ὀρος             | Geometric mean           | Das geometrische Mittel              |
| Γραμμικὴ συµµεταβολή               | Linear regression        | Lineare Regression                   |
| Δείγμα                             | Sample                   | Stichprobe                           |
| Διακύμανση (παραλλα-<br>κτικότητα) | Variance                 | Varianz                              |
| Διάμεση τιμὴ                       | Median                   | Halbwert, Median                     |
| Διασπορά                           | Dispersion               | Streuung                             |
| Διάστημα ἀξιοπιστίας               | Confidence intervall     | Vertrauensintervall                  |
| Διάστημα στρογγυλέματος            | Rounding intervall       | Rundungsintervall                    |
| Διδιάστατη κατανομή                | Bivariate distribution   | Zweidimensionale Verteilung          |
| Δικόρυφη κατανομή                  | Bimodular distribution   | Zweigipfelige Verteilung             |
| Διωνυμικὴ κατανομή                 | Binomial distribution    | Binomial Verteilung                  |
| Δοκιμὴ-t                           | t-Test                   | t-Prüfung                            |
| Δοκιμὴ-F                           | F-Test                   | F-Prüfung                            |
| Δοκιμὴ- $\chi^2$                   | Chi-square Test          | Chi-Quadrat Prüfung                  |
| Δύναμη Δοκιμῆς                     | Power of test            | Teststärke                           |
| Ἐκθετικὴ συνάρτηση                 | Exponential function     | Exponentialfunktion                  |
| Ἐκτίμηση                           | Estimate                 | Schätzwert                           |
| Ἐναλλακτικὴ ὑπόθεση                | Alternative hypothesis   | Alternativhypothese                  |
| Ἐπαναληπτικότητα                   | Precision, repeatability | Reproduzierbarkeit, Wiederholbarkeit |



|                                 |                               |                                              |
|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|
| Έπεξεργασία                     | Evaluation                    | Auswertung                                   |
| Επικρατέστερη τιμή              | Mode                          | Modus, Dichtemittel                          |
| Έπίκεδο αξιοπιστίας             | Confidence level              | Vertrauenswahrscheinlichkeit                 |
| Έπίκεδο σημαντικότητας          | Significance level            | Signifikanzniveau, Irrtumswahrscheinlichkeit |
| Εύθετα συµµεταβολής             | Regression line               | Regressionsgerade                            |
| Εύρος                           | Range                         | Spannweite, Variationsbereich                |
| Κανονική κατανομή               | Normal distribution           | Normalverteilung                             |
| Κανονικοποιημένη κατανομή Gauss | Normalized Gauss distribution | Normierte Gauss Verteilung                   |
| Καμπύλη αναφοράς                | Calibration (Working) curve   | Eichkurve                                    |
| Κεντρική τιμή                   | Central value                 | Zentralwert                                  |
| Κατανομή-F                      | F-distribution                | F-Verteilung                                 |
| Κατανομή- $\chi^2$              | Chi-square distribution       | Chi-Quadrat Verteilung                       |
| Κατανομή-STUDENT                | STUDENT-distribution          | STUDENT-Verteilung                           |
| Κατανομή Poisson                | Poisson-distribution          | Poisson-Verteilung                           |
| Κατανομή συχνότητας             | Frequency distribution        | Häufigkeitsverteilung                        |
| Κύρτωση                         | Kurtosis                      | Wölbung, Schiefe                             |
| Λάθος                           | Mistake                       | Versehen                                     |
| Λογαριθμική κατανομή            | Logarithmic distribution      | Logarithmische Verteilung                    |
| Λογιστική συνάρτηση             | Logistic funktion             | Logistischefunktion                          |
| Μέθοδος μέσων όρων              | The method of averages        | Die Mittelwertmethode                        |
| Μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων    | The method of least squares   | Die Methode der kleinsten Quadrate           |
| Μέθοδος γνωστής προσθήκης       | The method of known addition  | Die methode der bekannten Addition           |
| Μέση απόκλιση                   | Mean deviation                | Die mittlere Abweichung                      |
| Μέσος όρος                      | Mean (average) value          | Mittelwert, Durchschnitt                     |
| Μέσος όρος μέ στατιστικό βάρος  | Weighted mean                 | Der bewichtete Durchschnitt                  |
| Μετάδοση σφαλμάτων              | Propagation of Errors         | Fehlerfortpflanzung                          |
| Μηδενική υπόθεση                | Null hypothesis               | Nullhypothese                                |
| Όριο ανιχνευσιμότητας           | Limit of detection            | Nachweisgrenze                               |
| Όρια έμπιστοσύνης               | Confidence limits             | Vertrauensgrenzen                            |
| Παραλλακτικότητα                | Variance                      | Varianz                                      |
| Παρεμβολή                       | Interpolation                 | Interpolation                                |
| Πληθυσμός                       | Population                    | Grundgesamtheit                              |
| Προεκβολή                       | Extrapolation                 | Extrapolation                                |
| Προσαρμογή καμπύλης             | Curve fitting                 | Kurvenanpassung                              |
| Σημαντικά ψηφία                 | Significant figures           | Signifikante Ziffern                         |
| Στατιστική δοκιμή               | Statistical Test              | Statistisches Prüfverfahren                  |
| Στατιστική σημαντικότητα        | Statistic significance        | Statistische Signifikanz                     |



|                          |                                |                             |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Στρογγύλεμα              | Rounding                       | Rundung                     |
| Στοχαστική εξάρτηση      | Stochastic dependence          | Stochastische Abhängigkeit  |
| Συντελεστής διακύμανσης  | Coefficient of variance        | Variationskoeffizient       |
| Συντελεστής συμμεταβολής | Regression coefficient         | Regressionskoeffizient      |
| Συντελεστής συσχέτισης   | Correlation coefficient        | Korrelationskoeffizient     |
| Συστηματικό σφάλμα       | Systematic (determinant) error | Systematischer Fehler       |
| Συσχέτιση                | Correlation                    | Korrelation                 |
| Σχετική τυπική απόκλιση  | Relative standard deviation    | Relative Standardabweichung |
| Σχετικό σφάλμα           | Relative error                 | Relativer Fehler            |
| Τυπική απόκλιση          | Standard deviation             | Standardabweichung          |
| Τυπικό σφάλμα            | Standard error                 | Standardfehler              |
| Τυχαίο σφάλμα            | Random error                   | Der Zufallsfehler           |
| Τυφλό(λευκό) δείγμα      | Blank                          | Blindprobe                  |
| Υπερβολή                 | Hyperbola                      | Hyperbel                    |
| Υπόστρωμα                | background                     | Untergrund                  |



## ΠΑΡΟΡΑΜΑΤΑ

- Σελ . 6 13η σειρά από κάτω να γραφεί: μιάς αντί μίας
- " 9 9η σειρά να γραφεί: συστηματικά αντί τυχαία
- " 16 10η σειρά από κάτω να γραφεί: η πιθανότητα  $P_n(x)$  να συμβεί  
αντί η πιθανότητα να συμβεί
- " 17 11η σειρά από κάτω να γραφεί:  $x=0, 1, 2, 3, \dots, 10$  αντί  
 $x=1, 2, 3, \dots, 10$
- " 17 Έξισωση (4) να γραφεί:  $\sigma = \sqrt{npq}$
- " 20 Τελευταία σειρά να γραφεί: συνολικός αντί Συνολικός
- " 21 7η σειρά από πάνω να γραφεί: συχνότητας αντί συχνότητος
- " 22 Στον πίνακα I α) να γραφεί: Υπολογισμός της πιθανότητας  
 $P_{\max}$  να έμκρυνισθεί τό μέγιστο σφάλμα σ' ένα....  
β) Νά γραφεί: 0,0019 αντί 0,0029
- " 31 12η σειρά από πάνω να γραφεί: τιμή αντί τομή
- " 43 12η σειρά από πάνω να γραφεί:  $\bar{x}_h$  αντί  $x$
- " 41 Έξισωση (22) στον παρανομαστή να γραφεί:  $n_k$  αντί  $n$
- " 45 1η σειρά από πάνω να γραφεί:  $10^{-3}$  αντί  $10^3$
- " 66 στον πίνακα στήλη 5 να γραφεί:  $f_i$  αντί  $f$
- " 67 2η σειρά από πάνω να γραφεί:  $\sigma^2$  αντί  $\sigma$
- " 70 Στην εξίσωση (50) να γραφεί:  $S_{\bar{x}}$  αντί  $S_x$
- " 94 7η σειρά από κάτω να γραφεί: η παραδοχή αντί της παραδοχής
- " 99 16η σειρά από πάνω να γραφεί:  $|2, 740 - 2,742|/0,0015$
- " 160 Έξισωση 109 να προστεθῇ τό = μεταξύ  $pH$  καί  $k$
- " 162 5η σειρά από πάνω να γραφεί: 59,16 αντί 56,16
- " 169 Έξισωση 142 να γραφεί:

$$b = \frac{\sum [(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y})]}{\sum (x - \bar{x})^2}$$



- Σελ. 183 Τελευταία εξέταση να αντικατασταθεί τό 0,551 μέ 0,553
- " 189 11η σειρά από κάτω να γραφεί  $x=a'+b'y$  αντί  $x=a'+b'x$
- " 193 10η σειρά από κάτω να γραφεί: ή διαφορά του  $r$  απ'τό μηδέν
- " 200 Στή Βιβλιογραφική παραπομπή 17 να γραφεί: Contrôles καί Appliquées
- " 218 Στον τελευταίο πίνακα ή κάθετη στήλη να συμβολισθεί με  $x$  αντί  $\mu$
- " 234 16η σειρά από κάτω, μεσαία στήλη: stochastic αντί stachastic

