

O PRIMJENI STATISTIČKIH METODA U ANALITIČKOJ KEMIJI

*(Prikazano na primjeru podzemne vode na području grada
Zagreba)*

U veoma malo radova pokušalo se do sada obraditi kemijsko-analitičke podatke pomoću statističkih (biometrijskih) metoda. To vrijedi naročito za područje anorganske analitičke kemije. Budući da je jedan od nas¹ imao prilike da se kroz desetak godina (1929.—1941.) bavi studijem podzemne vode na području grada Zagreba i prikupi veći broj analitičkih podataka, bilo je od vrijednosti, da se ovi podaci prouče statističkim metodama i tako proširi značenje ovih posljednjih i na anorganski materijal.

Analitički materijal, o kojem je riječ u ovom spisu, odnosi se na oko 340 ogledaka podzemne vode sa cijelog područja grada. Iz tog materijala uzeti su podaci za 5 sastojina i to: 1. za isparni ostatak, 2. cjelokupnu tvrdoću, 3. alkalinitet, 4. klor-ion i 5. nitrat-ion. Navedene sastojine podvrgnute su skupinskom promatranju, tj. sva plitka podzemna voda na području grada Zagreba promatrana je kao jedna (biološka) cjelina.

Skupinsko promatranje ovih sastojina pokazat će nam, u koliko se mjeri zagrebačke podzemne vode međusobno razlikuju, odnosno u koliko mjeri variraju od neke sredine. O stepenu različitosti obavijestit će nas standardna devijacija* σ (mjerilo za apsolutnu širinu varijacije), te koeficijent varijacije KV^* (mjerilo za relativnu širinu varijacije). Orijentaciona točka, oko koje ćemo određivati varijaciju, bit će aritmetička sredina M . Za sada ćemo pretpostaviti, da se razdioba vrijednosti oko M kreće po normalnoj krivulji distribucije, a to ćemo kasnije pokušati da verificiramo i grafičkim putem.

* Standardna devijacija $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x^2)}{n} - \left[\frac{\sum (x)}{n}\right]^2}$, gdje x = odklon od približne srednje vrijednosti svih sastojina jedne vrsti, n = broj određivanja te sastojine.

** $KV = \frac{100 \sigma}{M}$, gdje M = aritmetička sredina za količinu stanovite sastojine.

TABLICA 1.

Varijacione konstante za pet sastojina zagrebačkih podzemnih voda

Tekući broj	Sastojina	Aritmetička sredina	Standardna devijacija	Granice tipa		Granice vjerojatnosti		Koeficijent varijacije ‰	Broj analiza	Faktični ekstremi	
				gornje	donje	gornje	donje				
				$M + \sigma$	$M - \sigma$	$M + 3\sigma$	$M - 3\sigma$				
		M	σ	$M + \sigma$	$M - \sigma$	$M + 3\sigma$	$M - 3\sigma$	KV	n	gornji	donji
1.	Isparni ostatak mg/l	532 ± 7	189 ± 5	721	342	1099	neg.	$35,6 \pm 1,1$	321	1220	185
2.	Tvrdoća, njem. stupnj.	$24,83 \pm 0,25$	$6,89 \pm 0,18$	31,72	17,93	45,51	4,17	$27,8 \pm 0,8$	344	49,25	9,21
3.	Alkalinitet njem. stupnj.	$19,10 \pm 0,15$	$4,08 \pm 0,10$	23,18	15,02	31,33	6,87	$21,3 \pm 0,6$	344	33,86	8,41
4.	Kloridi, mg/l Cl	$18,35 \pm 0,48$	$13,04 \pm 0,34$	31,39	5,31	57,47	neg.	$71,0 \pm 2,6$	344	83,6	0,0
5.	Nitrati, mg/l N	$8,49 \pm 0,18$	$4,80 \pm 0,13$	13,29	3,68	22,89	neg.	$56,6 \pm 1,9$	330	26,0	0,1

Tablica 1. pokazuje nam, da su zagrebačke podzemne vode karakterizirane prosječnim isparnim ostatkom od 532 mg/l, prosječnom tvrdoćom od 24,8 njem. stupnjeva, prosječnim alkalinitetom od 19,1 njem. stupnjeva, prosječnom količinom klorida od 18,3 mg/l Cl te prosječnim sadržajem nitrata od 8,5 mg/l N. Svi navedeni prosjeci su signifikantni.**

Ako u normalnoj krivulji distribucije količina jedne sastojine odredimo aritmetičku sredinu tih sastojina i njima pripadajuću standardnu devijaciju, možemo odrediti i granice, koje su tipične za tu sastojinu (granice tipičnih slučajeva), tako da aritmetičkoj sredini dodamo odnosno oduzmemo standardnu devijaciju. Granične točke tipične za neku sastojinu jesu prema tomu $M + \sigma$ i $M - \sigma$. Suma frekvencija (broj svih određivanja jedne sastojine) između navedenih graničnih točaka daje nam u normalnoj krivulji distribucije $2/3$ svih učinjenih određivanja jedne sastojine. Sve količine, koje se nalaze između $M + \sigma$ i $M - \sigma$ nazivamo tipičnima (tipovi). Takova klasifikacija prirodnija je i objektivnija od drugih vrsti klasifikacija, gdje se mjerilo bira po subjektivnim kriterijima. U tablici 1. su sve navedene standardne devijacije signifikantne.

Podzemne vode na području grada Zagreba imaju (prema računu iz tablice 1): isparni ostatak, čije se tipične vrijednosti kreću između 342 i 721 mg/l; tvrdoću s tipičnim vrijednostima između 18 i 32 njem. stupnja; tipični alkalinitet predstavljaju vrijednosti između 15 i 23 njem. stupnja; tip za kloride varira između 5 i 31 mg/l Cl, a za nitrata između 4 i 13 mg/l N.

Relativno varira najmanje alkalinitet, t. j. samo za 21%. U sve većem redu variraju: tvrdoća za 28%, isparni ostatak za 36%, nitrati za 57%, a kloridi što više za 71%. Uzrok ovoj pojavi ima se pripisati činjenici, da su kloridi i nitrati najviše ovisni o lokalnim onečišćenjima (raspad fekalne i druge organske materije). Koeficijenti varijacije KV su također signifikantni. Iz veličine KV možemo zaključiti, da su spomenute vrijednosti (količine sastojina) vjerojatno podijeljene po uzoru na normalnu krivulju distribucije, izuzev možda one za nitrata i kloride.

Ako usporedimo računom dobivene granice, koje su vjerojatne za količine pojedinih sastojina s njihovim faktičnim ekstremima, dobivenim analizom, pokazuje se, da ove faktične vrijednosti kod svih pet sastojina prelaze gornje granice vjerojatnosti ($M + 3\sigma$), što se kodolikog broja ispitivanja — gdje se

** Signifikantnost neke statističke veličine (na pr. M ili KV) znači, da je ta veličina toliko utvrđena, da je sigurno, da se kod daljnjeg povećavanja broja ispitivanja ne će mijenjati preko granica trostruke vjerojatne pogreške.

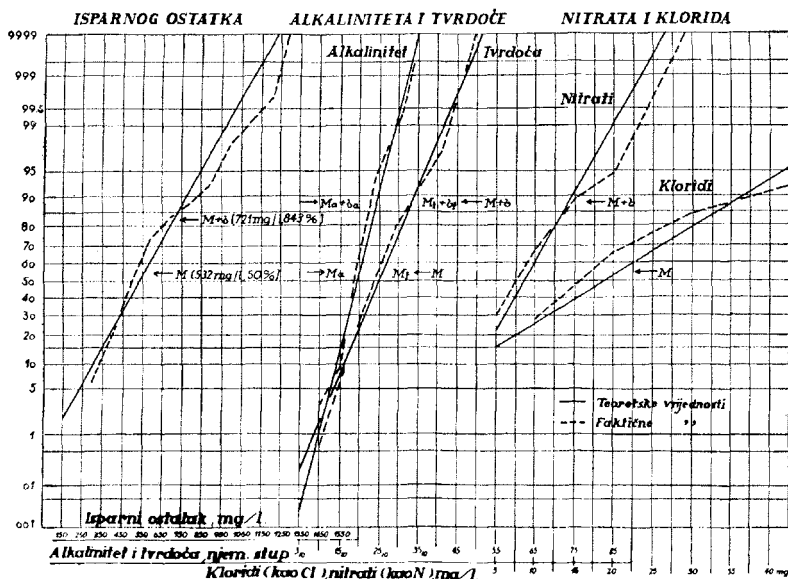
TABLICA 2.

Varijacioni redovi za tvrdoću, isparni ostatak, alkalinitet, kloride i nitrare zagrebačkih podzemnih voda u apsolutnoj frekvenciji i sa vrijednostima za apsolutni i procentualni sumarni poligon

1. Isparni ostatak				2. Tvrdoća				3. Alkalinitet				4. Kloridi				5. Nitrati			
Cen- tar raz- reda* mg/l	Frekvencija**			Cen- tar raz- reda u njem. stup.	Frekvencija			Cen- tar raz- reda u njem. stup.	Frekvencija			Cen- tar raz- reda u mg/l Cl	Frekvencija			Cen- tar raz- reda u mg/l N	Frekvencija		
	distri- bucije	sumarnog poligona			distri- bucije	sumarnog poligona			distri- bucije	sumarnog poligona			distri- bucije	sumarnog poligona			distri- bucije	sumarnog poligona	
		aps- lutno	0/ 0			aps- lutno	0/ 0			aps- lutno	0/ 0			aps- lutno	0/ 0			aps- lutno	0/ 0
150	2	2	0,6	5,0	2	2	0,6	7,5	9	9	2,6	5	95	95	28,4	2,5	98	98	29,7
250	19	21	6,5	15,0	75	77	22,4	12,5	28	37	10,8	15	125	220	65,9	7,5	124	222	67,3
350	47	68	21,2	25,0	203	280	81,4	17,5	171	208	60,5	25	61	281	84,1	12,5	72	294	89,1
450	100	168	52,3	35,0	55	335	97,4	22,5	118	326	94,8	35	28	309	92,5	17,5	18	312	94,5
550	72	240	74,8	45,0	9	344	100,0	27,5	16	342	99,4	45	14	323	96,7	22,5	17	329	99,7
650	31	271	84,4					32,5	2	344	100,0	55	7	330	98,8	27,5	1	330	100,0
750	13	284	88,5									65	4	334	100,0				
850	15	299	93,1																
950	16	315	98,1																
1050	3	318	99,1																
1150	2	320	99,7																
1250	1	321	100,0																

* Razred = izabrana skupina količina jedne sastojine u određenim jedinicama; centar razreda = aritmetička sredina između gornje i donje granice razreda; na pr. centar razreda u količini od 150 mg/l isparnog ostatka je sredina između 101 i 199 mg/l isparnog ostatka, koje su količine izabrane kao granice tog razreda.

** Frekvencija distribucije je broj svih faktičnih nalaza (određivanja), koji po svojoj veličini spadaju u dotični razred; frekvencija sumarnog poligona je broj svih određivanja od najnižeg do dotičnog razreda.



Sl. 1. Distribucijski integrali kemijskih sastojina zagrebačkih podzemnih voda

n kreće između 321 i 344 — smije dogoditi u nekoliko slučajeva. Vrijednosti, koje bi se kretale ispod $M - 3\sigma$, nije nađeno ni u jednom slučaju.

Da li će se neki distribucijski poligon* moći prilagoditi na normalnu krivulju distribucije, možemo najlakše ispitati grafičkim predočivanjem. U tu svrhu iznijet ćemo varijacione redove** i njima pripadajuće sumarne poligone, izražene u apsolutnim i procentualnim frekvencijama (vidi tablicu 2.).

Iz podataka navedenih u tablici 1. i 2. sastavili smo grafički prikaz teoretski i faktično dobivenog poligona zbroya određivanja (suma distribucije) spomenutih pet sastojina zagrebačke podzemne vode. Taj je prikaz učinjen u koordinacionom sustavu s aritmetičkom skalom na apscisi i sa skalom vjerojatnosti na ordinati. Na taj način dobivamo grafikone nacrtane u sl. 1. Iz

* Distribucijsni poligon dobivamo spajanjem točaka faktično nadjenih vrijednosti u koordinacionom sustavu.

** Varijacioni red = red broja određivanja raspoređen po veličini sastojina.

ovih se grafikona razabira, da se sve distribucije mogu smatrati normalnima, budući da se njihovi sumarni poligoni dobro prilagođuju na integral normalne krivulje distribucije.

U koliko su mjeri ispitivane sastojine zagrebačkih podzemnih voda povezane međusobno, pokazat će nam korelacioni koeficijenti. Što je naime povezanost nekih parova sastojina veća, to se korelacioni koeficijent više približava prema vrijednosti 1, i to prema + 1, ako s porastom jedne sastojine raste i količina druge sastojine, a prema — 1, ako se s porastom prve smanjuje količina druge sastojine. Korelacioni koeficijent kreće se dakle između + 1 i — 1. To se pak u grafičkom prikazu odražuje u većem ili manjem približavanju pravcu, koji prikazuje porast (odnosno padanje) količine jedne sastojine. Kad neki par sastojina nema međusobnih veza (i ako obje sastojine žive zajedno u istoj sredini, u našem slučaju vodi), korelacioni koeficijent približava se nuli. Njegov je simbol r , kojemu su prema tablici 1, dodani odgovarajući indeksi (1 2 prema tome naznačuje odnos isparnog ostatka i tvrdoće, 1 3 isp. ostatka i alkaliniteta i t. d.). Primijenimo li dakle tekuće brojeve iz tablice 1. kao indeksne brojeve, korelacioni koeficijenti našeg ispitivanja glasit će:

TABLICA 3.

Korelacioni koeficijenti* za isparni ostatak, cjelokupnu tvrdoću, alkalinitet, kloride i nitrate

$r_{12} = +0,82 \pm 0,01$	$n = 321$
$r_{13} = +0,72 \pm 0,02$	$n = 313$
$r_{14} = +0,74 \pm 0,02$	$n = 302$
$r_{15} = +0,45 \pm 0,03$	$n = 305$
$r_{23} = +0,71 \pm 0,02$	$n = 344$
$r_{24} = +0,62 \pm 0,02$	$n = 334$
$r_{25} = +0,57 \pm 0,03$	$n = 327$
$r_{34} = +0,60 \pm 0,02$	$n = 334$
$r_{35} = +0,54 \pm 0,03$	$n = 330$
$r_{45} = +0,54 \pm 0,03$	$n = 318$

Iz podataka u tablici 3. vidimo, da su međusobno najviše povezani isparni ostatak (1) i tvrdoća (2), budući da im je korelacioni koeficijent $r_{12} = + 0,82$. To znači: ako raste isparni

$$* \text{ Korelacioni koeficijent } r_{xy} = \frac{\frac{\sum(xy)}{n} - \left[\frac{\sum(x)}{n} \right] \cdot \left[\frac{\sum(y)}{n} \right]}{\sigma_x \cdot \sigma_y}$$

ostatak, raste i tvrdoća, i obrnuto. U skupini naših sastojina najmanje su međusobno povezani isparni ostatak (1) i nitrati (5), budući da je r_{15} samo +0,45. Korelacioni koeficijent $r_{15} = +0,45$ smatramo srednje velikim, te stoga još uvijek možemo reći, da vrijedi pravilo, da će isparni ostatak porasti paralelno sa porastom nitrata, i obratno. Budući da su svi korelacioni koeficijenti pozitivni, to porast količine jedne sastojine slijedi porast količine druge sastojine. Pripisane vjerojatne pogreške pokazuju, da su svi korelacioni koeficijenti signifikantni.

Poredamo li korelacione koeficijente prema njihovoj veličini, dobivamo: r_{12} , r_{14} , r_{13} , r_{23} , r_{24} , r_{34} , r_{25} , r_{35} , r_{15} i r_{15} . Prema tome je isparni ostatak jako povezan ne samo sa tvrdoćom, već i s alkalinitetom i kloridima. To znači, da nam već samo poznavanje količina isparnog ostatka jedne vode na terenu grada Zagreba pruža istovremeno mogućnost zaključivanja i o tvrdoći, alkalinitetu te količini klorida i nitrata dotične vode. Da količine ovih sastojina otprilike prorekujemo iz poznavanja količine isparnog ostatka, treba nam regresiona tablica.

Ako srednju vrijednost tvrdoće, alkaliniteta, klorida i nitrata u koordinacionom sistemu vezemo za srednju vrijednost isparnog ostatka kao na osnovu, dobivamo ove jednadžbe:

TABLICA 4.

Regresione jednadžbe za tvrdoću, alkalinitet, kloride i nitratre
s obzirom na isparni ostatak

isparni ostatak (x_1) — tvrdoća (y_1) :	$y_1 = 3,003 + 6,136 x - 0,264 x^2$
isparni ostatak (x_1) — alkalinitet (y_2) :	$y_2 = 3,340 + 4,715 x - 0,261 x^2$
isparni ostatak (x_1) — kloridi (y_3) :	$y_3 = 2,844 + 0,731 x + 0,468 x^2$
isparni ostatak (x_1) — nitrati (y_4) :	$y_4 = -0,422 + 2,039 x - 0,020 x^2$

Ishodište svih gornjih jednadžbi (tabl. 4.) je isparni ostatak od 50 mg/l, kad je $x = 0$. Intervali računati su za skokove isparnog ostatka od po 10 mg. Kad poraste isparni ostatak za 10 mg/l, poraste x za 0,1. Na pr.: isparnom ostatku od 430 mg/l želimo odrediti pripadajuću tvrdoću. U tom slučaju je

$$x = (43 - 50) \cdot 0,1 = 3,8$$

Uvrstimo li ovaj x u jednadžbu za tvrdoću, dobivamo $y = 3,0 + 23,2 - 4,3 = 21,9^0$ njem. tvrdoće. Rezultate računanja, koji su vršeni u originalu sa do 4 do 5 decimala u gornjim jednadžbama, daje nam tablica 5. Otuda izvjesne razlike kod skraćenog računanja u poređenju sa tablicom.

TABLICA 5.
Regresije tvrdoće, alkaliniteta, klorida i nitrata
s obzirom na isparni ostatak.

	Isparni ostatak mg/l	Tvrdoća njem. stup.	Alkalinitet njem. stup.	Kloridi, Cl mg/l	Nitrati, N mg/l
	150	8,87	7,79	4,04	1,60
	160	9,43	8,21	4,21	1,80
	170	9,99	8,62	4,40	2,00
	180	10,53	9,03	4,59	2,20
	190	11,07	9,43	4,78	2,39
	200	11,61	9,82	4,99	2,59
	210	12,14	10,22	5,21	2,79
	220	12,67	10,60	5,44	2,99
	230	13,19	10,98	5,68	3,18
	240	13,71	11,36	5,92	3,38
	250	14,22	11,73	6,18	3,58
	260	14,72	12,09	6,44	3,77
	270	15,22	12,45	6,72	3,97
	280	15,72	12,81	7,00	4,16
	290	16,21	13,15	7,29	4,36
	300	16,69	13,50	7,60	4,55
	310	17,17	13,84	7,91	4,75
	320	17,64	14,17	8,23	4,94
	330	18,11	14,50	8,56	5,13
Donja granica tipa	340	18,58	14,82	8,90	5,33
	350	19,03	15,14	9,25	5,52
	360	19,49	15,45	9,61	5,65
	370	19,93	15,76	9,97	5,90
	380	20,37	16,06	10,35	6,09
	390	20,81	16,36	10,74	6,28
	400	21,24	16,65	11,13	6,47
	410	21,67	16,93	11,54	6,66
	420	22,09	17,22	11,95	6,85
	430	22,51	17,49	12,38	7,04
	440	22,92	17,76	12,81	7,23
	450	23,32	18,03	13,25	7,42
	460	23,72	18,29	13,70	7,61
	470	24,11	18,54	14,17	7,79
	480	24,50	18,79	14,64	7,98
	490	24,89	19,04	15,12	8,17
	500	25,27	19,28	15,61	8,36
	510	25,64	19,51	16,10	8,54

Tablica 5. (nastavak)

	Isparni ostatak mg/l	Tvrdoća njem. stup.	Alkalinitet njem. stup.	Kloridi, Cl mg/l	Nitriti, N mg/l
<i>M</i>	520	26,01	19,74	16,61	8,73
	530	26,37	19,96	17,13	8,91
	540	26,73	20,18	17,66	9,10
	550	27,08	20,40	18,19	9,28
	560	27,43	20,60	18,74	9,47
	570	27,77	20,81	19,29	9,65
	580	28,10	21,00	19,86	9,83
	590	28,44	21,20	20,43	10,02
	600	28,76	21,38	21,01	10,20
	610	29,08	21,57	21,61	10,38
	620	29,40	21,74	22,21	10,56
	630	29,71	21,91	22,82	10,74
	640	30,01	22,08	23,44	10,92
	650	30,31	22,24	24,07	11,10
	660	30,61	22,40	24,71	11,29
	670	30,89	22,55	25,36	11,46
	680	31,18	22,69	26,01	11,64
	690	31,46	22,83	26,68	11,82
	700	31,73	22,97	27,36	12,00
	710	32,00	23,10	28,04	12,18
Gornja granica tipa	720	32,26	23,22	28,74	12,36
	730	32,52	23,34	29,44	12,54
	740	32,77	23,46	30,16	12,71
	750	33,02	23,57	30,88	12,89
	760	33,26	23,67	31,61	13,07
	770	33,49	23,77	32,36	13,24
	780	33,72	23,86	33,11	13,42
	790	33,95	23,95	33,87	13,59
	800	34,17	24,03	34,64	13,77
	810	34,38	24,11	35,42	13,94
	820	34,59	24,18	36,21	14,11
	830	34,80	24,25	37,00	14,29
	840	35,00	24,31	37,81	14,46
	850	35,19	24,37	38,63	14,63
	860	35,38	24,42	39,45	14,81
	870	35,56	24,47	40,29	14,98
	880	35,74	24,51	41,13	15,15
	890	35,91	24,54	41,99	15,32
	900	36,08	24,57	42,85	15,49
	910	36,24	24,60	43,72	15,66

Tablica 5. (svršetak)

	Isparni ostatak mg/l	Tvrdoća njem. stup.	Alkalinitet njem. stup.	Kloridi, Cl mg/l	Nitrati, N mg/l
	920	36,40	24,62	44,61	15,83
	930	36,55	24,64	45,50	16,00
	940	36,70	24,65	46,40	16,17
	950	36,84	24,65	47,31	16,34
	960	36,97	24,65	49,06	16,51
	970	37,10		50,01	16,68
	980	37,23		50,96	16,84
	990	37,35		51,93	17,01
	1000	37,46		52,90	17,18
	1010	37,57		53,89	17,34
	1020	37,68		54,88	17,51
	1030	37,78		55,89	16,68
	1040	37,87		56,90	17,84
	1050	37,96		57,93	18,01
	1060	38,04		58,96	18,17
	1070	38,12		60,00	18,33
	1080	38,19		61,06	18,50
	1090	38,26		62,12	18,66
Gornja granica vjerojatnosti	1100	38,32		63,19	18,82
	1110	38,38		64,27	18,99
	1120	38,43		65,36	19,15
	1130	38,47		66,46	19,31
	1140	38,51		67,57	19,47
	1150	38,55		68,69	19,63
	1160	38,58		69,82	19,79
	1170	38,60		70,96	19,95
	1180	38,62		72,11	20,11
	1190	38,64		73,26	20,27
	1200	38,65		74,43	20,43
	1210	38,65		75,61	20,59
	1220	38,65		76,79	20,75

Budući da je za određivanje isparnog ostatka potrebno nekoliko sati, a alkalinitet se može titracijom odrediti za nekoliko minuta, to smo regresione jednadžbe izračunali i za odnose sastojina prema alkalinitetu. Tu se dakle možemo već samim alkalinitetom poslužiti kao osnovom za brzu orijentaciju o količinama drugih sastojina podzemne vode. U tu svrhu poslužiti ćemo se tablicom 6.

TABLICA 6.

Regresije isparnog ostatka, tvrdoće, klorida i nitrata
s obzirom na alkalinitet

	Alkalinitet njem. stup.	Isparni ostatak mg/l	Tvrdoća njem. stup.	Kloridi, Cl mg/l	Nitrati, N mg/l
Donja granica vjerojatnosti	7	213	11,0	5,4	2,5
	8	229	12,2	5,5	2,7
	9	247	13,3	5,7	2,9
	10	267	14,5	6,2	3,1
	11	288	15,6	6,8	3,4
	12	311	16,8	7,5	3,8
	13	335	17,9	8,4	4,3
	14	360	19,0	9,4	4,8
Donja granica tipa	15	387	20,2	10,6	5,3
	16	416	21,3	12,0	6,0
	17	446	22,5	13,5	6,7
<i>M</i>	18	477	23,6	15,2	7,4
	19	511	24,8	17,0	8,2
	20	545	25,9	19,0	9,1
	21	581	27,0	21,1	10,0
	22	619	28,2	23,4	11,0
Gornja granica tipa	23	658	29,3	25,8	12,1
	24	699	30,5	28,4	13,2
	25	741	31,6	31,1	14,4
	26	784	32,8	34,1	15,6
	27	829	33,9	37,1	16,9
	28	876	35,0	40,3	18,3
	29	924	36,2	43,7	19,7
	30	974	37,3	47,2	21,2
Gornja granica vjerojatnosti	31	1025	38,5	50,9	22,8
	32	1078	39,6	54,7	24,4
	33	1132	40,8	58,7	26,0
	34	1187	41,9	62,8	27,8
	35	1245	43,0	67,1	29,6

Osnovu ove tablice čine slijedeće regresione jednadžbe:

TABLICA 7.

Regresione jednadžbe za isparni ostatak, tvrdoću, kloride i nitrati
s obzirom na alkalinitet

alkalinitet (x_2) — isparni ostatak (y_5) :	$y_5 = 157,04 + 45,05 x + 18,81 x^2$
alkalinitet (x_2) — tvrdoća (y_6) :	$y_6 = 5,90 + 5,71 x$
alkalinitet (x_2) — kloridi (y_7) :	$y_7 = 6,74 + 3,28 x + 1,93 x^2$
alkalinitet (x_2) — nitrati (y_8) :	$y_8 = 2,60 + 0,67 x + 0,77 x^2$

Ishodište prednjih jednadžbi, izuzev nitrata, nalazi se kod 2,5 njem. stupnjeva alkaliniteta, u kojem je slučaju $x = 0$. Ko-

relirani podaci za isparni ostatak, tvrdoću i kloride računati su za svaki cijeli njem. stupanj alkaliniteta. Kad poraste alkalinitet za 1 njem. stupanj, poraste x za 0,2. Kod nitrata nalazimo ishodište kod 7,5 njem. stupnjeva alkaliniteta.

U tablicama 8. i 9. pokušali smo verificirati ove jednadžbe na 15 starijih analiza, od kojih su analize br. 1—5 objelodanjene već god. 1900.²⁾, one br. 6—10 god. 1929.³⁾, a one br. 11—15 god. 1934.⁴⁾. Istači treba ovdje, da je za primjere uzeto namjerice redom po pet prvih analiza navedenih u citiranim publikaci-

TABLICA 8.

Verificiranje tablice 5. na analizama iz god. 1900., 1929. i 1934.

Red. broj	Isparni ostatak mg/l	Cjelokupna tvrdoća njem. °		Alkalinitet njem. °		Kloridi, mg Cl/l		Nitrati, mg N/l		
		teor.	anal.	teor.	anal.	teor.	anal.	teor.	anal.	
1	486	25	22	18,9	—	15	7	8	—	Magazinska 3
2	509	28	22	21,2	—	20	102	10	—	Magazinska 8
3	497	25	36	19,1	—	15	101	8	1	Kačićeva 8
4	789	34	30	23,9	—	34	87	14	23	Jelačićev trg 20
5	489	25	24	19,0	—	15	23	8	0,3	Trnje 21
6	204	12	9	10	5	5	23	3	3	Kraljevac 2
7	452	23	25	18	22	13	5	7	3	Kustošija
8	591	28	27	21	22	20	13	10	3	"
9	692	31	31	23	23	27	28	14	3	Ilica 224
10	723	32	32	23	24	29	33	12	4	"
11	717	32	28	23	22	28	28	12	10	Botanički vrt bušotina 1
12	681	31	27	23	22	26	27	12	9	" 2
13	697	32	27	23	22	27	27	12	10	" 3
14	704	32	27	23	23	27	26	12	9	" "
15	724	32	28	23	22	29	27	12	10	" 5

TABLICA 9.

Verificiranje tablice 4. na analizama iz god. 1900., 1929. i 1934.

Red. broj	Alkalinitet, njem. °	Tvrdooća, njem. °		Isp. ostatak mg/l		Kloridi, mgCl/l		Nitrati, mgN/l		Ulica
		teor.	anal.	teor.	anal.	teor.	anal.	teor.	anal.	
6*	5	9	6	184	204	6	23	2	3	Kraljevac 2
7	22	28	25	619	452	23	5	11	3	Kustošija
8	22	28	27	619	591	23	13	11	3	"
9	23	29	31	658	692	26	28	12	3	Ilica 224
10	24	31	32	699	723	28	33	13	4	"
11	22	28	28	619	712	23	28	11	10	Botanički vrt bušotina 3
12	22	28	27	619	681	23	27	11	9	" 2
13	22	28	27	619	697	23	27	11	10	" 3
14	23	29	27	658	704	26	26	12	9	" 4
15	22	28	28	619	724	23	27	11	10	" 5

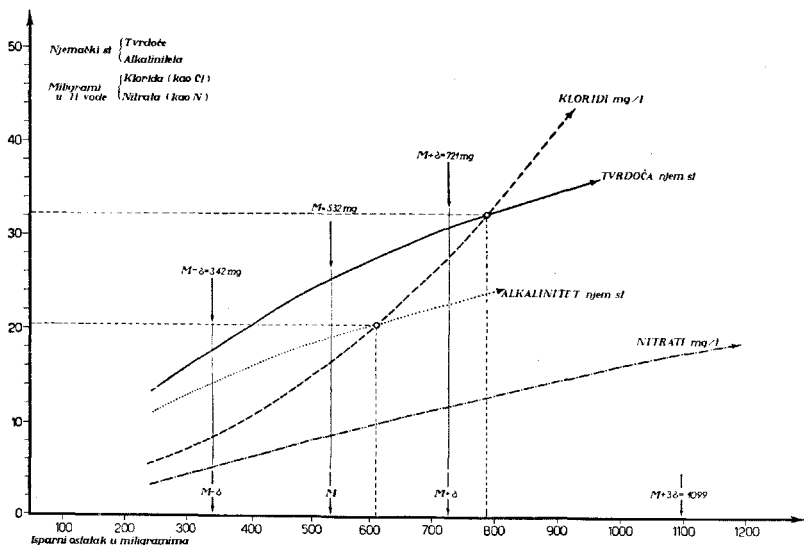
* Analize 1—5 ovdje nisu navedene, jer ne sadržavaju nalaz alkaliniteta.

jama. Pomoću regresionih tablica br. 5 i 6 dobiveni teoretski rezultati uspoređeni su tu s analitičkim podacima. Najmanju suglasnost s teoretskim nalazima pokazuju naravno analize iz god. 1900. Tu su razlike, što više, veoma znatne. (Ovu činjenicu treba pripisati raznim faktorima: bunari u još nekanaliziranim predjelima, razlike u analit. metodama; regresione tablice temelje se samo na novijim podacima od 1930. ovamo i t. d. Sudeći po kloridima u analizama br. 2—5, radi se ovdje o vodama, koje se nalaze na onečišćenom terenu). Što se tiče klorida, a još više nitrata, suglasnosti su općenito malene. Ovu su činjenicu pokazali i korelacioni koeficijenti računskim putem, a ona je i lako razumljiva, ako se ima u vidu, da su kloridi i nitrati najviše ovisni o lokalnim prilikama vodoopskrbnog objekta.

Slično kao što smo gore sastavili regresione tablice za isparni ostatak i alkalinitet, mogli bismo to učiniti i s ostalim sastojinama zagreb. podzemne vode. No budući da su druge sastojine povezane međusobno u manjoj mjeri, to bi se faktične

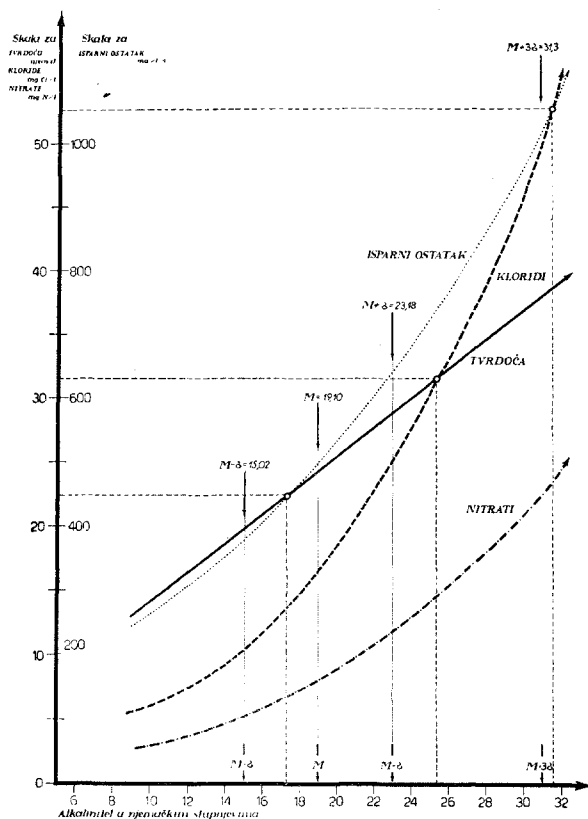
vrijednosti znatnije odvajale od onih, koje bismo dobili računom. Osim toga ne bi to moglo imati neke veće praktične vrijednosti, jer su metode za određivanje isparnog ostatka i alkaliniteta veoma sigurne, a određivanje alkaliniteta predstavlja pored toga jednu od najbržih metoda.

Želimo li se brzo orijentirati o međusobnim odnosima ispitanih kemijskih sastojaka podzemne vode na terenu grada Zagreba, mogu nam poslužiti i grafikoni u slikama 2. i 3., koji svoje



Sl. 2. Grafikoni prosječnih regresija tvrdoće, alkaliniteta, klorida i nitrata s obzirom na isparni ostatak

osnove nalaze u tablicama 5. i 6. Najčešće će trebati podaci, koji se nalaze između granica tipova, t. j. između $M + \sigma$ i $M - \sigma$. Zato su ove granice označene i u oba grafikona. Pored njih važne su i zanimljive granice teoretske vjerojatnosti ($M + 3\sigma$ te $M - 3\sigma$), koje su u grafikonima također ucrtane. Na područje između tipova otpada $\frac{2}{3}$ slučajeva. U tom području je vjerojatnost proricanja najveća, dok će daleko odavle na ekstremima s jednog i drugog kraja teoretski podaci znatnije odstupati od



Sl. 3. Grafikoni prosječnih regresija isp. ostatka, tvrdoće, klorida i nitrata s obzirom na alkalinitet

faktičnih vrijednosti. U tom istom području dopuštene su što više i linearne interpolacije. U grafikonima sl. 2. čini osnovu promatranja isparni ostatak, dok u grafikonima sl. 3. daje osnovu alkalinitet. Iz slike 2. razabiramo, da se s porastom isparnog ostatka tvrdoća i alkalinitet približavaju nekom maksi-

mumu, koji je karakterističan za zagrebačke podzemne vode ispod obronaka. Teoretski maksimum je tu gornja granica vjerojatnosti (kod tvrdoće oko 45° , kod alkaliniteta oko 31°). Količine klorida rastu naprotiv sve naglije, što isparni ostatak biva veći. To znači, da je kod voda veoma bogatih mineralnim sastojinama isparni ostatak uvjetovan relativno daleko više porastom klorida nego što je to slučaj kod mineralnim sastavom siromašnijih voda.

Grafikoni slike 3. pokazuju, da s porastom alkaliniteta raste tvrdoća linearno. Jednadžba pravca (vidi tabl. 6.) glasi:

$$t = 3 + 1,1 a$$

gdje t i a označuju tvrdoću odnosno alkalinitet izražene u njem. stupnjevima. Ako tu jednadžbu verificiramo na analizama nekih zagrebačkih podzemnih voda (vidi tabl. 8.) vidimo, da nam ona može dobro poslužiti.

Neku zanimljivost mogu u ovim grafikonima predstavljati i mjesta, na kojima se krivulje sijeku.

Sjecište krivulje tvrdoće i krivulje klorida u grafikonu slike 2 nalazi se na visini od oko 800 mg isparnog ostatka u 1 litri vode. Ordinata tog mjesta pokazuje na cca 34° njem. tvrdoće i isto toliko mg Cl/l. Ovo sjecište utvrđuje, da je kod voda, koje imaju manje od 800 mg/l isp. ostatka, tvrdoća, izražena u njem. stupnjevima, veća od miligrama Cl-iona iste vode. Ta se razlika kreće maksimalno do 10° njem. tvrdoće odnosno isto toliko mg Cl/l. Kod voda pak, koje su bogatije od 800 mg/l isp. ostatka, tvrdoća je u njem. stupnjevima manja od količine miligrama Cl/l. — Za sjecište krivulja alkaličnosti i klorida kod cca 610 mg/l isp. ostatka te $21,5^{\circ}$ alkaličnosti odnosno 21,5 mg Cl/l vrijedi analogno. Maksimalna razlika između obje sastojine kod voda s manje isp. ostatka od 610 mg/l iznosi cca 6° alkaličnosti odnosno 6 mg/l Cl.

Praktično značenje ovih navoda može biti slijedeće: Ako znamo sjecište možemo bez regresionih jednadžbi, tablica i grafikona već iz podatka za kloride donekle ocijeniti tvrdoću, odnosno alkaličnost neke zagrebačke podzemne vode. I obrnuto: iz podataka za alkaličnost ili tvrdoću možemo donekle ocijeniti količinu klorida. Napr. voda glavnog sabirnog bunara vodovoda ima 15,4 mg Cl/l (dne 7. I. 1941.). Prema tome bi se tvrdoća njegove vode morala kretati između 24° i 34° , a alkaličnost između $15,5^{\circ}$ i $21,5^{\circ}$. Analiza pokazuje pak faktično $27,6^{\circ}$ tvrdoće i $18,7^{\circ}$ alkaliniteta. Slično vrijedi za sve vode, koje imaju normalni sastav, t. j. koje nisu lokalno onečišćene.

Na grafikonu 5. imamo četiri sjecišta: krivulje tvrdoće i isp. ostatka sijeku se dva puta i to kod cca $6,5^0$ i kod $17,5^0$ alkaličnosti, odnosno kod cca 10 i 32 mg Cl/l te cca 200 i 640 mg/l isp. ostatka. Kod voda s više od $17,5^0$ alkaličnosti isp. ostatak u mg/l je 20 puta veći od tvrdoće izražene u njem. stupnjevima. Kod voda s alkaličnosti između $6,5$ i $17,5^0$ isp. ostatak je cca 20 puta veći od stupnjeva tvrdoće. Krivulje klorida i tvrdoće sijeku se kod cca 25^0 alkaličnosti i kod cca 32^0 tvrdoće odnosno 32 mg Cl/l. Kod voda s više od 25^0 alkaličnosti količina klorida (mg Cl/l) veća je od tvrdoće izražene u njem. stupnjevima. Kod voda s manje alkaličnosti tvrdoća je veća od klorida, a maksimalna razlika kreće se do cca 10^0 tvrdoće odnosno 10 mg Cl/l. Sjecište krivulja isp. ostatka i klorida kod cca 31^0 alkaličnosti te kod cca 1050 mg/l isp. ostatka odn. cca 52 mg Cl/l izlazi izvan granica vjerojatnosti i veli nam samo to, da je kod zagrebačkih podzemnih voda isparni ostatak uvijek veći od 20-erostrukog umnoška količine klorida, izražene u mg Cl/l. Razlika između mg Cl/l i ovog umnoška ne iznosi međutim nikad više od cca 160 mg/l isp. ostatka odnosno cca 8 mg Cl/l. Vice versa vrijedi ovo naravno za ocjenjivanje količine klorida iz količine isparnog ostatka. Kloridi treba da budu uvijek barem 20 puta manji od količine isparnog ostatka, ali kvocijent, koji dobivamo diobom miligrama isparnog ostatka sa 20, ne razlikuje se od faktičnih vrijednosti za više od 8 mg Cl/l.

Prilično dobro mogu se gore navedeni zaključci o sjecištima verificirati i na tablicama 8. i 9. Analize Bošnjakovića treba naravno i ovdje tretirati s velikim oprezom, jer se radi — kako već rekosmo — o lokalno onečišćenim bunarskim vodama staroga Zagreba bez kanalizacije.

* * *

Kako kod svih podataka dobivenih statističkim metodama, tako vrijedi i u ovim istraživanjima: podaci za količinu pojedinih sastojina vode, dobiveni pomoću regresionih jednadžbi ili tablica ili pomoću diagrama, predstavljaju naravno samo vjerojatne količine. Stvarne količine će donekle varirati od tih računom dobivenih podataka. Kod alkaliniteta i tvrdoće te će se varijacije kretati redovito u granicama od nekoliko stupnjeva na niže ili na više od onih dobivenih računom. Tek u iznimnim slučajevima oni će pokazivati veća odstupanja, što normalno ovisi o lokalnim prilikama vodnog objekta. Stvarnim količinama najviše će se približavati teoretski podaci dobiveni u granicama između tipova t. j. između $M + \sigma$ i $M - \sigma$, dok će ekstremi sve više od njih odstupati.

Slučajevi unutar granica tipova, kod kojih se analizom dobiveni podaci znatnije razlikuju od onih dobivenih na ovdje opisani način, zaslužuju posebnu pažnju. U sistemu podzemne vode, koja je u pitanju u ovom spisu, takovi slučajevi daju opravdanu sumnju, da je podzemna voda bilo lokalno onečišćena (kad su analitički podaci znatno viši od teoretskih) ili pak da je pod utjecajem pukotinske, izvorne vode (kad je sadržaj znatno siromašniji od onoga dobivenog računom). Znatnije razlike dobit će se i tamo, gdje u plitku vodu dotječe dublja podzemna voda. Statističkim metodama dobiveni podaci mogu se prema tome s uspjehom primijeniti i kod sanitarne analize pitke vode.

Zaključak

1) Podaci za isparni ostatak, cjelokupnu tvrdoću, alkalinitet, kloride i nitrate, dobiveni analizom ogledaka plitke podzemne vode na području grada Zagreba, podvrgnuti su skupinskom razmatranju uz primjenu statističkih (biometrijskih) metoda.

2) Korelacioni koeficijenti (tabl. 3.) navedenih sastojina pokazuju, da porastom količine jedne sastojine raste i količina druge sastojine. Naročito velika je povezanost isparnog ostatka sa ostalim sastojinama, a osobito sa tvrdoćom i alkalinitetom. Ako je poznata količina isparnog ostatka neke vode, može se u granicama pogrešaka zaključivati i količina drugih sastojina (tablica 4. i 5.).

3) Navedeno za isparni ostatak vrijedi također i za alkalinitet (tablica 6. i 7.). S porastom tvrdoće raste alkalinitet linearno (slika 3.). Jednadžba pravca glasi $t = 3 + 1,1 a$.

4) Računom dobiveni teoretski podaci verificirani su na analizama starijih publikacija (tablice 8. i 9.).

5) Određene su granice tipičnih slučajeva $M + \sigma$ i $M - \sigma$ za pojedine sastojine kao i gornje i donje granice vjerojatnosti $M + 3\sigma$ i $M - 3\sigma$ za pet navedenih sastojina (tablica 1).

6) Izračunate su regresione jednadžbe za pojedine sastojine obzirom na isparni ostatak i obzirom na alkalinitet. Pomoću ovih jednadžbi izvedene su regresione tablice, iz kojih se mogu dobiti podatci za pojedine sastojine, ako je poznat isparni ostatak odnosno alkalinitet dotične vode (tablice 5. i 7.).

7) Za brzu orijentaciju učinjeni su grafikoni pojedinih sastojina obzirom na isparni ostatak (slika 2.) te obzirom na alkalinitet (slika 3.). Svraćena je pozornost na sjecišta krivulja u grafikonima i njihovo značenje.

8) Iz predloženog spisa vidljivo je, da se statističke metode mogu s uspjehom primijeniti i na razmatranje podataka dobivenih kemijskom analizom anorganskog materijala. Preduvjeti za takova razmatranja su isti kao i kod bioloških ispitivanja: veliki broj podataka, koji se odnosi na jednu istu u stvarnosti povezanu skupinu individua (u našem slučaju ogleđaka podzemne vode). Vjerojatno je, da bi se iste metode mogle s uspjehom primijeniti i na razmatranja anorganskog i organskog analitičkog materijala druge vrsti kao na pr. kod kemijskih analiza ruda, bilja, biogenih* proizvoda i t. d. Može se što više očekivati, da se takovim ispitivanjima nađu korelacije pojedinih sastojina, iz kojih se mogu izvesti zaključci o samoj genezi sastojina.

Iz zavoda za opću, anorg. i analit. kemiju Farmaceutskog fakulteta i Higijenskog zavoda u Zagrebu

LITERATURA

1. Iveković H.; Studije o podzemnoj vodi na području grada Zagreba: I. Podzemne vode na terenu grada Zagreba, Arhiv za hem. i farm., 3. 113. (1929.) II. Pitke vode na području grada Zagreba i okolice, Glasn. Centr. higij. zavoda 4. 107 (1929.); III. O uzroku stalnosti kemijskog sastava vode zagrebačkog vodovoda, Arhiv za hemiju i farm. 3. 179. (1929.); IV. — i Pauković N., Zagrebački vodovod i opskrba vodom sa terena botaničkog vrta, Tehn. list 16. 4. (1934.); 5. O prirodnim »toplrim« i »rudnim« vodama na području grada Zagreba, VPS. 7. 193. (1941.); VI. Citati iz starije literature o zagrebačkim vodama i kupalištima do god. 1877., VPS. 7. 214. (1941.); VII. Popis publikacija o zagrebačkim vodama i kupalištima, VPS. 7. 238. (1941.).
2. Bošnjaković F.; Voda zagrebačkog vodovoda, Zagreb. 1900. Šandor F., Opskrba vodom u Hrvatskoj i Slavoniji 1896.—1905. Zagreb 1907.
3. Vidi 1. II.
4. Vidi 1. IV.

* Kod nas su na tom području radili: A. Tavčar, Odnos između sadržaja masti i proteina u sjemenu soje, Poljopr. znanstv. smotra 7. (1943.); Biometrika u poljoprivredi, Zagreb 1946.; i F. Mikić, Der Übergang des Wassers aus der Frühjahrswende in die Milch, Milchwirtsch. Forschungen 21. 4. (1942.); Efetusin — novi domaći ekspektorans, Lij. Vj. 2. 1933. (sa Hercogom).

