

شیمی تجزیه ۱

درس به همراه نمونه سوالات امتحانی



ANALYTICAL
CHEMISTRY 1

ایران پویش

سامانه علمی، پژوهشی، آموزشی و مشاوره ای

مرجع تالیف و گرد آوری محتوای آموزشی، جزوات
و نمونه سؤالات دانشگاه های برتر کشور

ارائه دهنده خدمات پژوهشی به اساتید و دانشجویان

وبسایت: iranpuyesh.ir

ایمیل: support@iranpuyesh.ir

تلگرام پشتیبانی علمی: [@IranPuyesh_Support](https://t.me/IranPuyesh_Support)



شیمی تجزیه 1

Analytical Chemistry 1

فهرست

فصل اول: آمار در شیمی

- ۱-۱- ارزیابی اعتبار داده های تجزیه ای..... ۱
- ۲-۱- کاربردهای آمار..... ۹
- ۳-۱- انتشار خطاها در محاسبات جبری..... ۱۶
- ۴-۱- قرارداد ارقام بامعنی..... ۱۸
- ۵-۱- تست های طبقه بندی شده..... ۲۱

فصل دوم: اسیدها، بازها، نمک ها و تعادل های هم زمان

- ۱-۲- تعریف اسیدها و بازها..... ۳۲
- ۲-۲- اسیدها..... ۳۵
- ۳-۲- بازها..... ۳۸
- ۴-۲- نمک ها..... ۳۹
- ۵-۲- بافرها (تامپون ها) یا محلول های مقاوم..... ۴۳
- ۶-۲- تیتراسیون های اسیدی - بازی..... ۴۶
- ۷-۲- تیتراسیون های اسیدی - بازی در حلال های غیر آبیکی..... ۴۹
- ۸-۲- تست های طبقه بندی شده..... ۵۱

فصل سوم: رسوب ها و واکنش های رسوبی

- ۱-۳- رسوب..... ۷۰
- ۲-۳- اثر پارامترهای محیط روی حلالیت رسوب..... ۷۱
- ۳-۳- تیتراسیون های رسوبی..... ۷۷
- ۴-۳- شناساگرها در تیتراسیون های رسوبی..... ۷۷
- ۵-۳- تست های طبقه بندی شده..... ۸۱

فصل چهارم: گراویمتری (وزن سنجی)

- ۹۴-۱-۴ انواع رسوب ها.....
- ۹۵-۲-۴ پارامترهای مؤثر بر اندازه ذرات یک رسوب در حال تشکیل.....
- ۹۵-۳-۴ فوق اشباع نسبی.....
- ۹۶-۴-۴ مراحل تشکیل یک رسوب.....
- ۹۸-۵-۴ لخته شدن رسوب های کلویدی.....
- ۹۸-۶-۴ ناخالصی های کریستالی.....
- ۹۹-۷-۴ تکنیک رسوب گیری از محیط هموزن.....
- ۱۰۰-۸-۴ تست های طبقه بندی شده.....

فصل پنجم: کمپلکس ها و کمپلکسومتری

- ۱۰۳-۱-۵ تعریف کمپلکس.....
- ۱۰۳-۲-۵ تعریف کمپلکسومتری.....
- ۱۰۴-۳-۵ شلاتها (کلیت ها).....
- ۱۰۵-۴-۵ تیتراسیون های شلاتومتری.....
- ۱۰۵-۵-۵ اثر pH محیط روی تیتراسیون های شلاتومتری.....
- ۱۰۷-۶-۵ اثر واکنش جانبی تشکیل کمپلکس بر تیتراسیون های شلاتومتری.....
- ۱۰۸-۷-۵ اندیکاتورها در تیتراسیون های شلاتومتری.....
- ۱۰۹-۸-۵ انواع روش های تیتراسیون کمپلکسومتری.....
- ۱۱۲-۹-۵ تست های طبقه بندی شده.....

فصل اول

آمار در شیمی

شرط لازم برای استفاده از آمار در شیمی، تکرار آزمایش تا حداقل 3 مرتبه است. آزمایشاتی که تعداد تکرار آن‌ها کمتر از 3 مرتبه باشد، (در منابع معتبر علمی کمتر از 5)، قابل استفاده در آمار نیستند.

۱-۱- دلایل کاربرد آمار در شیمی

برای کاربرد آمار در شیمی دو دلیل وجود دارد:

۱- دستیابی به بهترین نتایج در یک سری از نتایج آزمایش‌های تکراری

۲- ارزیابی و بررسی نتایج از جهت دقت و صحت

۱- دستیابی به بهترین نتایج در یک سری از نتایج آزمایش‌های تکراری:

a. کاربرد متوسط حسابی (\bar{x}) : «Arithmetic mean»

\bar{x} بهترین و قابل اطمینان‌ترین راه برای استخراج بهترین نتیجه در یک سری از نتایج آزمایشات تکراری می‌باشد.

داده‌های حاصل از تکرار یک آزمایش

x_1

x_2

x_3

\vdots

x_n

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

شرط استفاده از \bar{x} این است که نتایج تکراری آزمایش به طور نامنظم پراکنده شده باشند.

b. کاربرد متوسط هندسی (\bar{X}_G): «Geometric mean»

از این روش، وقتی استفاده می‌کنیم که در سری نتایج تکراری عدد پرت و دور افتاده داشته باشیم. اعدادی که فاصله آنها نسبت به سایر اعداد بیشتر است، اعداد دور افتاده می‌گویند.

4.7 4.6 6 4.9 4.3 7.2

وقتی از \bar{X}_G در محاسبه میانگین داده‌ها استفاده می‌کنیم، عدد دور افتاده تأثیر کمتری در نتیجه نسبت به استفاده از \bar{x} دارد.

$$\bar{X}_G = \sqrt[n]{x_1 x_2 x_3 \dots x_n}$$

c. کاربرد میانه: «median»

اگر اعداد را به ترتیب مقدار، مرتب کنیم، به عدد وسط در یک سری نتایج تکراری میانه گفته می‌شود. اگر تعداد تکرار ارقام فرد باشد، عدد وسطی میانه است ولی اگر تعداد تکرار زوج باشد، میانه، معدل دو عدد وسطی است. از میانه وقتی استفاده می‌کنیم که هنگام مرتب کردن ارقام متوجه شویم پخش شدن آنها به صورت متقارن می‌باشد.

d. کاربرد مد: «mode»

مد، به عددی گفته می‌شود که در یک سری نتایج تکراری بیشترین بار تکرار شده باشد.

داده‌های حاصل از تکرار یک آزمایش

5	
5.1	
4.9	mode=5
5	
5.2	

استفاده از mode سریع‌ترین راه برای رسیدن به بهترین نتیجه است، اما بهترین روش نمی‌باشد.

۲- ارزیابی و بررسی نتایج**a. دقت Precision**

به میزان پراکندگی نتایج تکراری، دقت گفته می‌شود. هرچه پراکندگی نتایج تکراری، بیشتر باشد دقت آزمایش کمتر خواهد بود.

روش‌های بیان دقت:**۱- کاربرد رنج، دامنه یا گستره (R یا W)**

سریع‌ترین راه بیان دقت کاربرد رنج است ولی بهترین روش نیست.

برای استفاده از رنج، داده‌های حاصل از سری نتایج را به ترتیب مقدار مرتب می‌کنیم: x_1, x_2, \dots, x_n داده‌ها

$$R \text{ یا } W = x_n - x_1 \text{ : آن‌گاه}$$

۲- کاربرد متوسط انحراف از میانگین (\bar{d}) : «Average deviation from the mean»

\bar{x} : متوسط حسابی

x_i : مقدار هر اندازه‌گیری

n : تکرار آزمایش

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$$

۳- انحراف معیار یا انحراف استاندارد: «Standard deviation»

بهترین و مناسب‌ترین راه برای بیان دقت است؛ مخصوصاً زمانی که تعداد تکرار بالا می‌رود. انحراف معیار به دو صورت قابل محاسبه است:

a. انحراف معیار نمونه (S) :

x_i : مقدار هر اندازه‌گیری

N : تکرار آزمایش

\bar{x} : متوسط حسابی

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

راه ساده‌تر برای محاسبه انحراف معیار عبارت است از:

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N-1}}$$

b. انحراف معیار جمعیت (σ)

μ : مقدار واقعی یا مقدار پذیرفته شده

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N}}$$

نکته: اگر روش نو، جدید، ناشناخته یا بدون اعتبار باشد، از S استفاده می‌کنیم ولی وقتی که روش قدیمی، شناخته شده، یا معتبر باشد از σ استفاده می‌کنیم. S پارامتری واقعی است که در اندازه‌گیری‌های معمولی با تعداد تکرار محدود به دست می‌آید در صورتی که σ ، پارامتری ایده‌آل است که در اندازه‌گیری‌هایی با تکرار بی‌نهایت، قابل دست‌یابی است. چنانچه $N \rightarrow \infty$ میل کند در نتیجه S به سمت σ میل خواهد کرد. زیرا:

$$\text{if } N \rightarrow \infty \Rightarrow N-1 = N$$

$$\text{if } N \rightarrow \infty \Rightarrow \bar{X} = \mu$$

نکته: عیب انحراف معیار، این است که انحراف معیار کمیته جمع پذیر نمی‌باشد، یعنی نمی‌توان انحراف معیار مراحل مختلف در یک آزمایش یا انحراف معیار آزمایشات روی نمونه‌های مختلف، ولی از یک جنس را با یکدیگر جمع کرد.

برای آزمایش کردن یک نمونه معمولاً مراحل زیر اجرا می‌شود:

۱- نمونه برداری (Sampling) S_1

۲- آماده سازی نمونه S_2

۳- رفع مزاحمت‌ها S_3

۴- مرحله اندازه‌گیری S_4

۵- ارزیابی نتایج

اگر انحراف معیار هر یک از مراحل به ترتیب S_1 تا S_4 باشد، نمی‌توانیم با جمع کردن آنها S کل روش را به دست آوریم. در اینجا تنها می‌توانیم انحراف معیارها را مرحله به مرحله اعلام کنیم.

۴- کاربرد واریانس : «Variance»

واریانس طبق تعریف مجذور انحراف معیار می‌باشد.

مجذور انحراف معیار = واریانس

$$V = S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}$$

$$V = \sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N}$$

نکته: مزیت واریانس این است که واریانس کمیته جمع پذیر می‌باشد. به نحوی که می‌توان واریانس مراحل مختلف در یک آزمایش را با یکدیگر جمع کرد. یعنی:

$$V = S^2 = V_1 + V_2 + \dots + V_n = S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2$$

کل

بنابراین، انحراف معیار مستقیماً قابل جمع‌پذیری نیست، اما آن را تبدیل به واریانس کرده و جمع می‌نماییم. سپس از آن جذر گرفته و S ادغام شده را به دست می‌آوریم.

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_n^2} \text{ (کل)}$$

$$V = \sigma^2 = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 \text{ و یا:}$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2}$$

(کل)

عیب بزرگ واریانس به عنوان پارامتری برای بیان دقت این است که واحد اندازه‌گیری را به توان دو می‌رساند. برای مثال، اگر طول یک کلاس را بر حسب متر اندازه‌گیری کنیم دقت آن را بر حسب متر مربع اعلام خواهیم کرد.

۵- کاربرد ضریب تغییر (C_v) : «Coefficient of variation»

پارامترهای بیان شده برای تعیین دقت، مثل R، S، σ و V، آن را به صورت مطلق نشان می‌دهند. اگر بخواهیم دقت را به صورت

نسبی نمایش دهیم داریم :

$\frac{W}{\bar{x}} \times 100 (\%) = \text{رنج نسبی}$ <p>درصد</p> $\times 1000 = (\text{ppt})$ <p>در هزار</p> $\times 10^6 = (\text{ppm})$ <p>در میلیون</p>	$\frac{V}{\bar{x}} \times 100 (\%) = C_v = \text{واریانس نسبی}$ <p>یا</p> $\times 1000 = (\text{ppt})$ <p>یا</p> $\times 10^6 = (\text{ppm})$
$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100 (\%) = \text{متوسط انحراف میانگین نسبی}$ <p>یا</p> $\times 1000 = (\text{ppt})$ <p>یا</p> $\times 10^6 = (\text{ppm})$	$\frac{S}{\bar{x}} \times 100 (\%) = C_v = \%SD = \text{ضریب تغییر}$ <p>یا</p> $\times 1000 = (\text{ppt})$ <p>یا</p> $\times 10^6 = (\text{ppm})$

$$\frac{\sigma}{\mu} \times 100 (\%) = C_v = \%SD = \text{ضریب تغییر}$$

یا

$$\times 1000 (\text{ppt})$$

یا

$$\times 10^6 (\text{ppm})$$

بنابراین انحراف معیار نسبی به صورت درصد را ضریب تغییر C_v یا %SD می‌گوییم.

b- صحت یا خطا

صحت یا خطا، فاصله میانگین اندازه‌گیری‌ها (\bar{x}) را از مقدار واقعی نشان می‌دهد. هرچه این فاصله بیشتر باشد، صحت کمتر و خطا بیشتر خواهد بود. دقت و صحت یک آزمایش هیچ‌گونه رابطه مستقیمی با یکدیگر ندارند؛ یعنی یک روش دقیق می‌تواند صحت خیلی کمی داشته باشد. برای مثال:

آزمایش	1	2	3	
	4.1	3.9	4	1 > 2 > 3 ⇒ دقت
	4	4.2	4.4	3 > 2 > 1 ⇒ if μ=5 ⇒ صحت
3	3.9	4.4	4.8	
	4.1	3.8	5.2	
	4	3.7	5.5	

روش‌های بیان صحت یا خطا

a : کاربرد خطای مطلق : ساده‌ترین راه برای بیان خطا یا صحت می‌باشد ولی عیب آن این است که نمی‌توان میزان خطای مطلق در سنجش‌های متفاوت را با یکدیگر مقایسه نمود. برای مثال، مقایسه میزان خطای مطلق در اندازه‌گیری‌های طول یک اتاق و در اندازه‌گیری شعاع اتمی.

$$\bar{x} - \mu = \text{خطای مطلق}$$

b. کاربرد خطای نسبی

به سهولت می‌توان میزان خطای نسبی در سنجش‌های متفاوت را مقایسه نمود، زیرا خطای نسبی واحد (بعد) ندارد.

$\frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100 = (\%)$	درصد
$\times 1000 = (\text{ppt})$	در هزار
$\times 10^6 = (\text{ppm})$	در میلیون

انواع خطاها

۱- خطاهای فاحش (Mistake or Gross error)

از اشتباه در خواندن یا نوشتن اعداد نتیجه می‌شود. مقدار خطای فاحش به حدی زیاد است که نمی‌توانیم به خطاهای دیگر نسبت دهیم، مانند وقتی که عدد 32 روی بورت را 23 یادداشت می‌کنیم. خطاهای فاحش به هیچ وجه قابل قبول نیستند، یعنی باید شناسایی و از سری نتایج تکراری حذف شوند.

۲- خطاهای سیستماتیک (Systematic error)

خطاهایی هستند که دارای نظم خاص بوده و فقط در یک جهت مثبت یا در جهت منفی اتفاق می‌افتند. به این خطاها به علت قابل تعیین بودن خطاهای معین، قابل تعیین یا **determinate error** گویند. خطاهای سیستماتیک از سه منشأ به وجود می‌آیند:

a. خطاهای سیستماتیک شخصی (Personal)

معمولاً از محدودیت‌های فیزیکی شخص آزمایش کننده به وجود می‌آید. مثل عدم اطلاع نسبت به روش کار، کوررنگی، غیره. معمولاً خطای سیستماتیک شخصی را می‌توان با خود انضباطی از بین برد.

b. خطاهای سیستماتیک دستگامی (Instrumental)

معمولاً از تنظیم نبودن یک عقربه یا کالیبره نبودن یک دستگاه یا حجم ناصحیح یک پیپت یا بورت ایجاد می‌شود. این خطا را با کالیبراسیون متناوب ابزار و تجهیزات آزمایشگاهی حذف می‌نمایند.

c. خطای سیستماتیک روشی (methodic)

معمولاً از کند بودن یک واکنش، کامل نبودن آن یا از وقوع واکنش‌های جانبی نتیجه می‌شود. برای شناسایی خطاهای سیستماتیک روشی می‌توان از 4 تکنیک زیر استفاده کرد:

۱- استفاده از نمونه استاندارد

نمونه استاندارد: نمونه‌ای است بسیار شبیه نمونه اصلی ولی دست ساز، این نمونه دارای تمام اجزاء ترکیب اصلی ولی با درصد کاملاً شناخته شده‌ای می‌باشد. می‌توان با انجام مراحل آزمایش، روی نمونه استاندارد و مقایسه نتایج به دست آمده با مشخصات نمونه اصلی به خطاهای سیستماتیک روشی رسید.

۲- استفاده از نمونه شاهد (Blank)

نمونه شاهد: Blank نمونه‌ای است دست‌ساز، بسیار شبیه نمونه اصلی با این تفاوت که شامل تمام اجزای نمونه اصلی به جز آنالیت (Analyte) می‌باشد. به بقیه اجزای نمونه به جز آنالیت در الکترو شیمی، بافت و در روش اسپکترو اسکوپ، ماتریکس گفته می‌شود. با انجام تمام مراحل آزمایش روی نمونه شاهد و مقایسه نتایج با خصوصیات نمونه شاهد، می‌توان به خطای سیستماتیک روشی رسید.

۳- استفاده از روش تجزیه مستقل

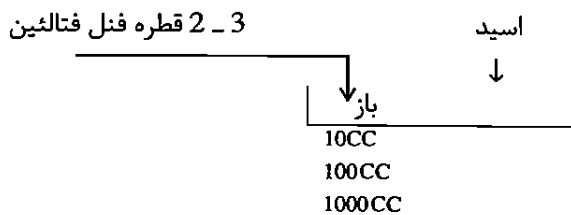
در این روش، نمونه را توسط دو روش به طور موازی آنالیز می‌کنند. یکی از روش‌ها، روش مورد نظر و روش دیگر، روشی است کاملاً مطمئن و شناخته شده ولی مستقل از روش مورد نظر، که با مقایسه نتایج این دو روش با یکدیگر به خطای روشی میرسیم.

۴- تغییر در اندازه نمونه

بسیاری از خطاهای سیستماتیک روشی ثابت را می‌توان با تغییر در اندازه نمونه شناسایی نمود. زیرا هرچه مقدار نمونه کمتر شود، خطای سیستماتیک ثابت آشکارتر خواهد شد. خطاهای سیستماتیک معمولاً به دو صورت بر روی نتایج تأثیر می‌گذارند:

a. خطاهای سیستماتیک ثابت

در خطای سیستماتیک ثابت، مقدار خطا مستقل از مقدار نمونه است و با کم و زیاد شدن مقدار نمونه میزان خطا ثابت خواهد بود. بنابراین، در این نوع خطا، خطای مطلق ($\bar{x} - \mu$) مستقل از مقدار نمونه ولی خطای نسبی تابع مقدار نمونه خواهد بود. برای مثال حجم مصرف شده از یک تیترانت برای تغییر رنگ شناساگر در تیتراسیون‌ها اسیدی - بازی.



هرچه مقدار μ کم شود خطای نسبی زیاد و هرچه مقدار μ زیاد شود خطای نسبی کم می‌شود.

(ثابت) $\bar{x} - \mu =$ خطای مطلق

$$\text{خطای نسبی} = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \quad (\text{متغیر})$$

بنابراین، با کم شدن مقدار نمونه، خطای سیستماتیک ثابت خود را نشان می‌دهد اما با زیاد بودن مقدار نمونه، خطای سیستماتیک ثابت مشاهده نمی‌شود.

b. خطای سیستماتیک متناسب

در این نوع خطا، مقدار خطا متناسب با مقدار نمونه است. یعنی میزان خطای مطلق متناسب با مقدار نمونه بوده و با کم و زیاد شدن آن کاهش یا افزایش می‌یابد ولی خطای نسبی مستقل از مقدار نمونه است. برای مثال خطای حاصل از ناخالصی مس در سنگ معدن آهن

(متغیر) $\bar{x} - \mu =$ خطای مطلق

$$\text{خطای نسبی} = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \quad (\text{ثابت})$$

یک کیلو سنگ آهن 2gr ناخالصی دارد.

10 کیلو سنگ آهن 20 gr ناخالصی دارد.

100 کیلو سنگ آهن 200gr ناخالصی دارد.

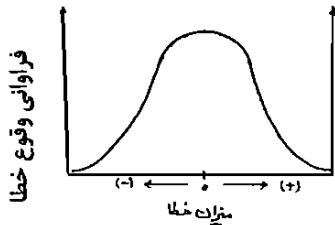
خطای راندم (Random error)

خطاهایی هستند که کاملاً به صورت اتفاقی یا تصادفی به وجود می‌آیند. خطای راندم نظم ندارد، جهت نمی‌شناسد و هر دفعه در یک جهت مثبت یا منفی اتفاق می‌افتد. به همین علت، به این خطا، خطای نامعین، غیر قابل تعیین یا Indeterminate error گفته می‌شود.

به علت نامعین بودن خطاهای راندم تخمین زده شده و در محاسبات وارد می‌شود.

تخمین خطاهای راندم

اگر تمامی راه‌های احتمالی که ممکن است خطاهای راندم با یکدیگر ترکیب شوند را بررسی کنیم به یک منحنی زنگوله مانند به نام منحنی گوسی شکل خطای نرمال می‌رسیم.



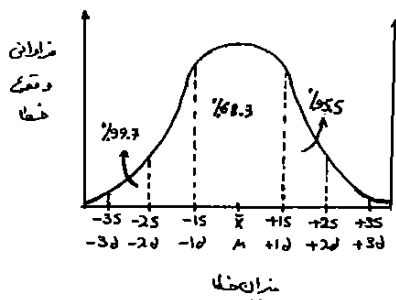
بررسی دقیق منحنی گوسی نتایج زیر را می‌دهد:

a. وقوع یک حداکثر فراوانی در خطای نامعین صفر.

b. یک تقارن حول این حداکثر که نشان می‌دهد احتمال وقوع خطای (+) و (-) برابر است.

c. یک کاهش نهایی (پتانسیل) در احتمال وقوع خطا با افزایش میزان خطا (یعنی خطاهای راندم بزرگ نیستند).

تجربه نشان می‌دهد که در هر آزمایش با یک S یا σ مشخص می‌توان منحنی خطای راندمی رسم نمود که سطح زیر منحنی آن تابع S یا σ روش خواهد بود.



بررسی دقیق این منحنی نشان می‌دهد که 68.3% از سطح زیر منحنی در محدوده $\pm 1\sigma$ یا $\pm 1\sigma$ قرار گرفته است. یعنی 68.3% از اندازه‌گیری‌ها خطای نامعین برابر یا کمتر از $\pm 1\sigma$ یا $\pm 1\sigma$ خواهند داشت.

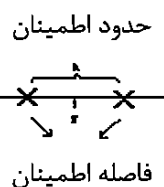
از طرفی 95.5% از سطح زیر منحنی در محدود $\pm 2\sigma$ یا $\pm 2\sigma$ قرار گرفته است، یعنی 95.5% از اندازه‌گیری‌ها، خطای نامعینی برابر یا کمتر از مقدار فوق خواهند داشت. همچنین 99.7% از سطح زیر منحنی در محدوده $\pm 3\sigma$ یا $\pm 3\sigma$ قرار گرفته است، یعنی 99.7% از اندازه‌گیری‌ها خطای نامعینی برابر یا کمتر از مقدار فوق خواهند داشت.

پس با توجه به مطالب فوق تخمین خطاهای راندم ممکن می‌شود.

۲-۱ کاربردهای آمار

(۱) تعیین فاصله و حدود اطمینان (Student t-test)

به وسیله آمار، می‌توان فاصله‌ای اطراف میانگین اندازه‌گیری‌ها (\bar{x}) تعیین کرد که مقدار واقعی با یک سطح اطمینان مشخص در این فاصله قرار گیرد. به فاصله تعیین شده، فاصله اطمینان و به حدود فوق، حدود اطمینان گفته می‌شود.



با استفاده از حدود اطمینان، مقدار واقعی را در فاصله‌ای مشخص از میانگین اندازه‌گیری‌ها خواهیم داشت. بنابراین، اگر جواب ما در رنج μ نبود، قابل اطمینان نیست.

برای محاسبه فاصله و حدود اطمینان می‌توانیم از روابط زیر استفاده نماییم.
اگر S داشته باشیم:

$$\text{فاصله اطمینان} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

$$\text{حدود اطمینان} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

S : انحراف معیار نمونه

N : تعداد تکرار آزمایش

t : ضریب آماری و به دو پارامتر زیر وابسته است:

۱- سطح اطمینان مورد نظر

۲- درجه آزادی روش یا تعداد تکرار آزمایش

برای محاسبه درجه آزادی وقتی یک مجموعه اعداد داشته باشیم از رابطه زیر استفاده می‌نماییم:

$$N - 1 = \text{درجه آزادی}$$

N : تعداد تکرار آزمایش

ولی اگر دو مجموعه از اعداد وابسته به هم داشته باشیم، داریم:

$$N_1 + N_2 - 2 = \text{درجه آزادی}$$

به ازاء هر مجموعه یکی از درجات آزادی کم می‌شود. پس درجه آزادی یکی از تعداد تکرار آزمایش کمتر است. مقدار t را می‌توان از جداول آماری استخراج کرد. اگر جدول t از 2 شروع شده باشد، بر حسب درجه آزادی است. اگر جدول از 3 شروع شده باشد، بر حسب تکرار آزمایش است.

		سطح اطمینان		
		99%	97 %	95.5 %
	t			
3	2	-	-	-
3	2	-	-	-
4	3	-	-	-
5	4			
⋮	⋮			
تعداد تکرار آزمایش	درجه آزادی			

اگر σ داشته باشیم:

$$\text{فاصله اطمینان} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\text{حدود اطمینان} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

σ : انحراف معیار جمعیت

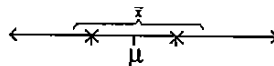
N : تعداد تکرار آزمایش

Z : ضریب آماری و فقط به سطح اطمینان مورد نظر وابسته است. تعداد تکرار برای Z بی‌نهایت است.

Z	سطح اطمینان
-	99%
-	97%
-	95.5%

۲) تعیین تعداد دفعات تکرار آزمایش تا این که دقت در حد مشخصی قرار گیرد

به وسیله آمار می‌توان محدوده‌ای را اطراف μ یا مقدار واقعی اندازه‌گیری‌ها تعیین کرد که \bar{x} با یک سطح اطمینان مشخص در آن محدوده قرار گیرد.



تعیین فاصله و حدود اطمینان برای \bar{x}

$$\text{پراکندگی } (\bar{x}) \text{ دقت} = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = \text{فاصله اطمینان برای } \bar{x}$$

a: اگر s داشته باشیم:

$$\text{پراکندگی } (\bar{x}) \text{ دقت} = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \text{فاصله اطمینان برای } \bar{x}$$

b: اگر σ داشته باشیم:

بنابراین با استفاده از دو فرمول فوق، می‌توان تعیین کرد که چند بار باید یک آزمایش را تکرار کرد تا اینکه دقت در حد مشخصی قرار گیرد.

مثال: چنانچه انحراف معیار در اندازه‌گیری Cu^{2+} به روش اسپکتروسکوپی ($\sigma = \pm 0.01$) باشد چند بار باید آزمایش را تکرار کنیم تا دقت اندازه‌گیری مس (± 0.01) گردد؟ ($z = 3.5$)

$$\pm 0.01 = \frac{3.5 \times 0.01}{\sqrt{N}} \Rightarrow \sqrt{N} = \frac{3.5 \times 0.01}{0.01} = 12 \text{ تکرار}$$

چنانچه بخواهیم در آزمایش فوق دقتی معادل ± 0.001 داشته باشیم N چقدر است؟

$$\pm 0.001 = \frac{3.5 \times 0.01}{\sqrt{N}} \Rightarrow N = 1225 \text{ بار}$$

فاصله اطمینان برای \bar{x} دقت مورد انتظار را تعیین می‌کند.

۳) تست حذف نتایج مشکوک و دور افتادهعدد مشکوک x_7

چنانچه نتایج حاصل از تکرار آزمایش را به ترتیب مقدار مرتب کنیم عدد مشکوک همیشه یا بزرگتر و یا کوچکتر از سایر ارقام است.

 x_1 x_2

نکته:

:

برای تست ارقام مشکوک چهار روش وجود دارد:

 x_n **a. تست استفاده از \bar{d}** عدد مشکوک x_7

در این قسمت، ابتدا عدد مشکوک را کنار گذاشته و \bar{x} و \bar{d} را برای نتایج باقی مانده محاسبه می‌کنیم. نتیجه‌گیری به صورت زیر انجام می‌شود.

عدد مشکوک قابل حذف است. $\text{if } |x_7 - \bar{x}| > 4\bar{d}$

عدد مشکوک غیر قابل حذف است. $\text{if } |x_7 - \bar{x}| \leq 4\bar{d}$

نکته: سطح اطمینان در این تست 99% می‌باشد. چنانچه از تست $2.5\bar{d}$ استفاده کنیم، سطح اطمینان 95% خواهد بود.

b. تست استفاده از S یا σ

در این تست نیز ابتدا عدد مشکوک را کنار گذاشته و سپس \bar{x} و s یا σ را محاسبه می‌کنیم. نتیجه‌گیری به صورت زیر انجام می‌شود:

عدد مشکوک قابل حذف است. $\text{if } |x_7 - \bar{x}| > 3s \text{ یا } 3\sigma$

عدد مشکوک غیر قابل حذف است. $\text{if } |x_7 - \bar{x}| \leq 3s \text{ یا } 3\sigma$

چنانچه از σ استفاده کنیم، سطح اطمینان 99.7% و اگر از s استفاده شود، سطح اطمینان 90% خواهد بود.

c. تست Q یا تست Dixon

این تست، قابل اعتمادترین تست حذف نتایج مشکوک می‌باشد. مخصوصاً اگر تکرار آزمایش کمتر از 15 مرتبه باشد ($3 < N < 10$) برای انجام Q تست ابتدا ارقام را به ترتیب مقدار مرتب کرده و سپس فاصله عدد مشکوک با نزدیک‌ترین نتیجه را محاسبه کرده و بر رنج یا دامنه تقسیم می‌کنیم. با این کار Q تجربی محاسبه می‌شود.

<u>1</u>	<u>2</u>
x_7	x_1
x_1	x_2
x_2	x_3
x_3	\vdots
\vdots	x_n
x_n	x_7

در این قسمت عدد مشکوک کنار گذاشته نمی‌شود. $Q_1 = \frac{|x_1 - x_7|}{x_n - x_7}$ تجربی

در صورت همیشه بزرگتر را از کوچکتر کم کنیم. $Q_2 = \frac{|x_7 - x_n|}{x_7 - x_1}$ تجربی

Q بحرانی (Critical) یا تئوری را می‌توان از جداول آماری استخراج نمود. Q بحرانی تابع سطح اطمینان مورد نظر و درجه آزادی

روش می‌باشد. برای مثال:

		سطح اطمینان			
		Q_{Cri}	99%	97%	95.5%
درجه آزادی	2				
	3				
	4				
	5				
	\vdots				

نتیجه گیری به صورت زیر انجام می‌شود.

if $Q > Q_{Cri}$ تجربی Q عدد مشکوک قابل حذف است.

if $Q \leq Q_{Cri}$ تجربی Q عدد مشکوک غیر قابل حذف است.

d. تست $(Tn - test)$ Tn

در این تست با در نظر داشتن عدد مشکوک مقدار \bar{x} و s یا σ را محاسبه می‌کنیم. Tn تجربی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$T_n = \frac{|x_7 - \bar{x}|}{\sigma \text{ یا } S}$$

T_n تئوری یا بحرانی نیز از جدول آماری استخراج می‌شود.

		سطح اطمینان		
		99%	97%	95.5%
درجه آزادی	T_n بحرانی			
	2			
	3			
	4			
	⋮			

نتیجه‌گیری به صورت زیر انجام می‌گیرد:

عدد مشکوک قابل حذف است. $\text{if } T_n > T_n \text{ تجربی}$

عدد مشکوک غیر قابل حذف است. $\text{if } T_n \leq T_n \text{ تجربی}$

۴) تشخیص اینکه آیا دو نمونه آزمایش شده به یک روش منشاء یکسانی دارند یا خیر؟

به وسیله این تست، می‌توان تشخیص داد که آیا اختلاف ایجاد شده در متوسط اندازه‌گیری‌ها روی دو نمونه به علت تفاوت ذاتی آنهاست یا اینکه این اختلاف از خطای راندم احتمالی نتیجه شده است و نمونه‌ها ذاتاً یکسانند.

اگر \bar{x}_1 و \bar{x}_2 متوسط حسابی اندازه‌گیری‌های روی نمونه 1 و 2 باشد تفاوت تجربی آنها به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$\bar{x}_2 - \bar{x}_1 = \text{تفاوت تجربی}$$

تفاوت تئوری $\bar{x}_2 - \bar{x}_1$ را می‌توان به وسیله دو فرمول زیر محاسبه نمود.

اگر S داشته باشیم در نتیجه:

$$\bar{x}_2 - \bar{x}_1 = \pm t s \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}$$

اگر σ داشته باشیم در نتیجه :

$$\bar{x}_2 - \bar{x}_1 = \pm z \sigma \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}$$

S : انحراف معیار ادغام شده (نمونه 1 و 2)، $S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}$ ادغام شده

σ : انحراف معیار جمعیت ادغام شده، $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ ادغام شده

t, z : ضریب آماری

درجه آزادی برای t ، $(N_1 + N_2) - 2$ چون نمونه 1 و نمونه 2 به یک منشاء مربوطند.

تکرار آزمایش روی نمونه 1: N_1 تکرار آزمایش روی نمونه 2: N_2

نتیجه‌گیری به صورت زیر انجام می‌شود:

دو نمونه ذاتاً متفاوتند if $\bar{x}_2 - \bar{x}_1 >$ تجربی $\bar{x}_2 - \bar{x}_1$ تئوری

دو نمونه ذاتاً یکسانند و اختلاف به علت خطای راندم احتمالی است. $\bar{x}_2 - \bar{x}_1 \leq$ تجربی $\bar{x}_2 - \bar{x}_1$ تئوری

به روش فوق، کاربرد t -test روی دو نمونه گفته می‌شود یعنی اگر اختلاف $\bar{x}_2 - \bar{x}_1$ بزرگتر از حداکثر خطای راندم احتمالی باشد دو نمونه ذاتاً متفاوتند ولی اگر کوچکتر باشد نمونه‌ها یکسانند.

۵) تشخیص وجود یا عدم وجود خطای سیستماتیک در اندازه‌گیری‌ها

برای اینکه مطمئن شویم دیگر خطای سیستماتیک در نتایج آزمایشات وجود ندارد یا از عدم وجود خطای سیستماتیک در نتایج آزمایشات اطمینان حاصل کنیم از این تست استفاده می‌نماییم. در این تست، ابتدا روش مورد نظر را روی یک نمونه استاندارد اجرا می‌کنیم. بنابراین، مقدار μ تعیین می‌شود سپس روش را بر روی نمونه مورد نظر اجرا کرده و \bar{x} تجربی را به دست می‌آوریم. تفاوت تجربی $(\bar{x} - \mu)$ به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$\bar{x} - \mu = \text{تفاوت تجربی}$$

تفاوت تئوری $(\bar{x} - \mu)$ را می‌توان از دو رابطه زیر به دست آورد:

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \text{تفاوت تئوری} \quad \text{اگر } \sigma \text{ داشته باشیم.}$$

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = \text{تفاوت تئوری} \quad \text{اگر } s \text{ داشته باشیم.}$$

نتیجه‌گیری به صورت زیر انجام می‌شود:

خطای سیستماتیک علاوه بر خطای راندم وجود دارد. if $\bar{x} - \mu >$ تجربی $\bar{x} - \mu$ تئوری

فقط خطای راندم داریم if $\bar{x} - \mu \leq$ تجربی $\bar{x} - \mu$ تئوری

۶) مقایسه دقت دو نفر که آزمایشی را به یک روش انجام می‌دهند یا دو روش که بر روی یک نمونه انجام می‌شود: (F-test)

برای اجرای این تست ابتدا F تجربی را به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:

تجربی F=	V_1	=	واریانس نفر یا روش اول	=	S_1^2 یا σ_1^2
	V_2		واریانس نفر یا روش دوم		S_2^2 یا σ_2^2

برای تهیه کامل این جزوه به صفحه محصول (لینک زیر) مراجعه فرمایید:

<https://iranpuyesh.ir/products/analytical-chemistry-1-pamphlet/>