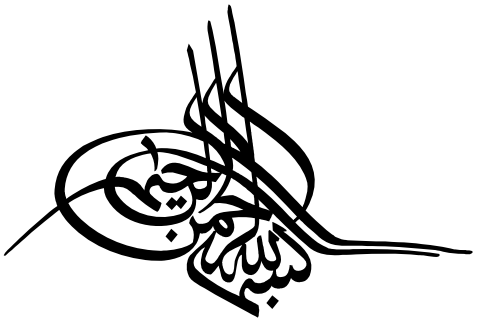


آمادگی آزمون دکتری

شیمی تجزیه پیشرفته

مجموعه شیمی تجزیه

گردآورنده: دکتر مجید حاجی حسینی

عضو هیأت علمی پژوهشکده علوم و فنون هسته‌ای

حاج‌حسینی ، مجید
شیمی تجزیه پیشرفته رشته شیمی تجزیه / دکتر مجید حاجی حسینی (عضو هیأت علمی پژوهشکده علوم و فنون هسته‌ای)
مشاوران صعود ماهان: ۱٤۰٤
۱۹٤ ص: جدول، نمودار (آمادگی آزمون دکتری مجموعه شیمی تجزیه)
ISB/N: 978-600-457- 662-7
فارسی ـ چاپ اول
شیمی تجزیه پیشرفته
دکتر مجید حاجی حسینی
ج ـ عنوان
رده بندی کنگره: LB ۲۳۵۳ / ۱۳۹۲ ۹ش ۲ح
رده‌بندی دیویی ۳۷۸/۱٦٦٤
کتابخانه ملی ایران ۳۳۳٤۸۸٤

انتشارات مشاوران صعود ماهان

موسسه آموزش عالی آزاد ماهان
www.mahan.ac.ir

❐ نام کتاب: ..... شیمی تجزیه پیشرفته
❐ مدیران مسئول: ..... هادی و مجید سیّاری
❐ گردآورنده: ..... دکتر مجید حاجی حسینی
❐ مدیر برنامه‌ریزی و تولید محتوا: ..... سمیه بیگی
❐ ناشر: ..... مشاوران صعود ماهان
❐ نوبت و تاریخ چاپ: ..... چاپ اول /۱۴۰۴
❐ تیراژ: ..... ۱۰۰۰ نسخه
❐ قیمت: ۴/۳۰۰/۰۰۰ریال
❐ شابک: ..... ISBN۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۶۶۲ -۷

انتشارات مشاوران صعود ماهان:تهران ـ خیابان ولیعصر، بالاتر از تقاطع ولیعصر مطهری، پلاک ۲۰۵۰
تلفن: ۸۸۱۰۰۱۱۳ و ۸۸۴۰۱۳۱۳

مقدمه ناشر

بنام خدا

ایمان داریم که هر تغییر و تحول بزرگی در مسیر زندگی بدون تحول معرفت و نگرش میسر نخواهد بود. پس بیایید با اندیشه توکل، تفکر، تلاش و تحمل در توسعه دنیای فکریمان برای نیل به آرامش و آسایش توأمان اولین گام را برداریم. چون همگی یقین داریم دانایی، توانایی می‌آورد.

شاد باشید و دلی را شاد کنید

برادران سیاری

۹۴

مقدمه گردآورنده

شیمی تجزیه کلاسیک مقدمه و اساس شیمی تجزیه می‌باشد. بنابراین ایجاب می‌نماید که متخصصین شیمی با گرایش تجزیه تسلط کامل بر شیمی تجزیه پایه داشته باشند. متاسفانه توجه بسیار زیادی اساتید در دانشگاهها به بعد پژوهشی، کیفیت بعد آموزشی را به شدت پایین آورده، امید است کتاب مذکور که شامل مباحث شیمی تجزیه پایه برای آزمون ورودی به دکتری شیمی تجزیه گردآوری شده است جهت ارتقا بعد آموزشی مفید واقع گردد. در مطالب ارایه شده وجود اشتباهات اجتناب‌ناپذیر است در نتیجه از تمامی دانشجویان تقاضا می‌شود که با ارائه پیشنهادات به تکمیل این مطالب در نوبت چاپ بعدی یاری نمایند.

با تشکر

دکتر مجید حاجی حسینی

هیئت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

فهرست مطالب

فصل اول

آمار در شیمی تجزیه

آنچه که در این فصل می‌خوانیم

- ☑ مقدمه
- ☑ روشهای بیان دقت
- ☑ روش‌های بیان صحت
- ☑ انواع خطاهای سیستماتیک
- ☑ نتیجه‌گیری از منحنی خطای نرمال

فصل اول

آمار در شیمی تجزیه

مقدمه

شرط استفاده از آمار این است که حداقل هر آنالیز را سه‌بار تکرار کنیم.

۱-۱- اهداف استفاده از آمار:

۱-۱-۱- گزارش بهترین نتیجه:

برای گزارش کردن بهترین نتیجه از چهار روش استفاده می‌شود:

ـ استفاده از میانگین حسابی (متداول‌ترین روش) $\overline{x} = \frac{۱}{n}\sum_{i=۱}^{n} x_i$

ـ متوسط هندسی: $\overline{x}_G = \sqrt[n]{x_۱.x_۲.\cdots.x_n}$

ـ میانه: باید اعداد را به ترتیب مرتب کنیم. اگر تعداد اعداد فرد باشد، عدد وسط و اگر تعداد اعداد زوج باشد میانگین دو عدد وسط میانه نام دارد.

ـ مُد (شیوه): عددی که بیشترین تکرار را داشته باشد.

۱-۱-۲- بررسی داده‌ها از نظر صحت و دقت:

دقت: نزدیکی و تکرارپذیری داده‌ها به هم

صحت: نزدیکی داده‌ها به مقدار حقیقی

روش‌های بیان دقت:

۱. رنج (گستره): تفاوت بزرگ‌ترین عدد از کوچک‌ترین عدد. هرچه رنج کم‌تر، دقت بیش‌تر

۲. متوسط انحراف از میانگین $(\overline{d})$: هرچه $\overline{d}$ کوچک‌تر، دقت بیش‌تر

$$\overline{d} = \frac{۱}{n}\sum_{i=۱}^{n}(x_i - \overline{x})$$

۳. انحراف معیار ← انحراف معیار نمونه، هرچه انحراف معیار کوچک‌تر، دقت بیش‌تر
← انحراف معیار جمعیت

جمعیت: آنالیزهایی که بی‌نهایت‌بار تکرار شده باشد جمعیت نام دارد (حالت ایده‌آل)

متوسط آنالیزهایی که بی‌نهایت‌بار انجام شده باشند برابر با مقدار واقعی آنالیت (μ) است. $\bar{x} = \mu$

نمونه: به آنالیزهایی که به تعداد محدود تکرار می‌شوند نمونه یا Sample می‌گوییم (حالت واقعی)

انحراف معیار جمعیت $\delta = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \mu)^2}{n}}$

انحراف معیار نمونه $S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

تعداد آنالیزهای تکراری انجام شده

نکته: جمعیت و انحراف معیار جمعیت حالت ایده‌آل هستند.

نکته: S و δ جمع‌پذیر نیستند.

اما در تمام مراحل تجزیه از جمله Analysis, Sample Preparation, Sampling و... باید دقت را بررسی کنیم اما چون S و δ جمع‌پذیر نیستند برای جمع کردن خطا در تمام قسمت‌ها باید از یک روش جمع‌پذیر استفاده کنیم.

۴. واریانس، که جمع‌پذیر است، هرچه واریانس v کوچک‌تر، دقت بیش‌تر.

واریانس $V = S^2 \quad or \quad \delta^2$

$S_T = \sqrt{v_1 + v_2 + ... + v_n}$

نکته: چون واریانس، واحد اندازه‌گیری را به توان ۲ می‌رساند، خیلی متداول نیست.

۵. ضریب تغییر (C_v): هرچه C_v کوچک‌تر، دقت بیش‌تر

واقعی ← $C_v = \frac{S}{\bar{x}}$ or ایده‌آل ← $\frac{\delta}{\mu}$

۶. RSD (Relative Standard Diviation)، هرچه RS'D کوچک‌تر، دقت بیش‌تر

$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times ۱۰۰ \quad or \quad \frac{\delta}{\mu} \times ۱۰۰$

نکته: متداول‌ترین روش بیان دقت RSD و بعد از آن S است.

نکته: عدد گزارش شده به‌عنوان نتیجه آزمایش فاکتور دقت $\pm \bar{x}$ است.

روش‌های بیان صحت:

۱. خطای مطلق:

خطای مطلق $= \bar{x} - \mu$

واحد خطای مطلق همان واحد داده مورد اندازه‌گیری است. مثبت یا منفی بودن نشان‌دهنده جهت خطاست.

۲. خطای نسبی:

خطای نسبی $= \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times ۱۰۰ \Rightarrow \%$

$\times ۱۰۰۰ \Rightarrow ppt$

$\times ۱۰^۶ \Rightarrow ppm$

خطای نسبی واحد ندارد، پس می‌توانیم خطای نسبی چند آنالیز را با هم مقایسه کنیم.

۱-۲- انواع خطا در تجزیه:

۱-خطای فاحش (بزرگ): اصلاً قابل قبول نیست، به‌راحتی قابل تغییر است و باید حذف شود. مقدار خطا بزرگ بوده و مشخص می‌باشد که مربوط به تغییرات و یا اشتباهات بزرگ است.

۲-خطای سیستماتیک: این خطا هم اصلاً قابل قبول نیست. این خطا جهت مثبت و منفی دارد. سه منبع خطای سیستماتیک را ایجاد می‌کند (منبع روش، منبع دستگاهی، منبع شخصی)

۳-خطای راندوم یا تصادفی

انواع خطاهای سیستماتیک

ثابت: با تغییر میزان آنالیت و نمونه تغییر نمی‌کند، مانند خطای مصرف تیترانت توسط معرف در تیتراسیون.

متغیر: مانند خطای جذب رطوبت در هنگام توزین یک نمک جاذب رطوبت.

متناسب: با تغییر میزان آنالیت و نمونه، تغییر می‌کند. مانند خطای ۲درصدی حضور هافونیم در سنگ معدن زیرکونیوم.

خطای سیستماتیک را باید تشخیص داد، اندازه‌گیری کرد و آن را حذف نمود.

روش‌های اندازه‌گیری خطای سیستماتیک:

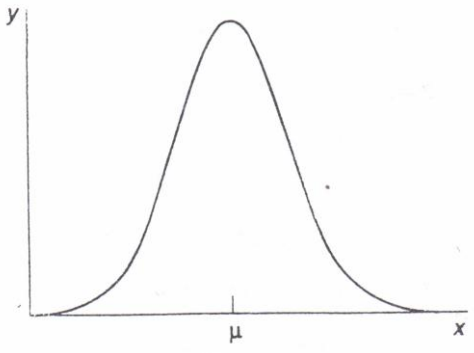
۱. استفاده از نمونه استاندارد.

۲. استفاده از نمونه شاهد (Blank). نمونه‌ای که تمام اجزا به جز آنالیت را دارد.

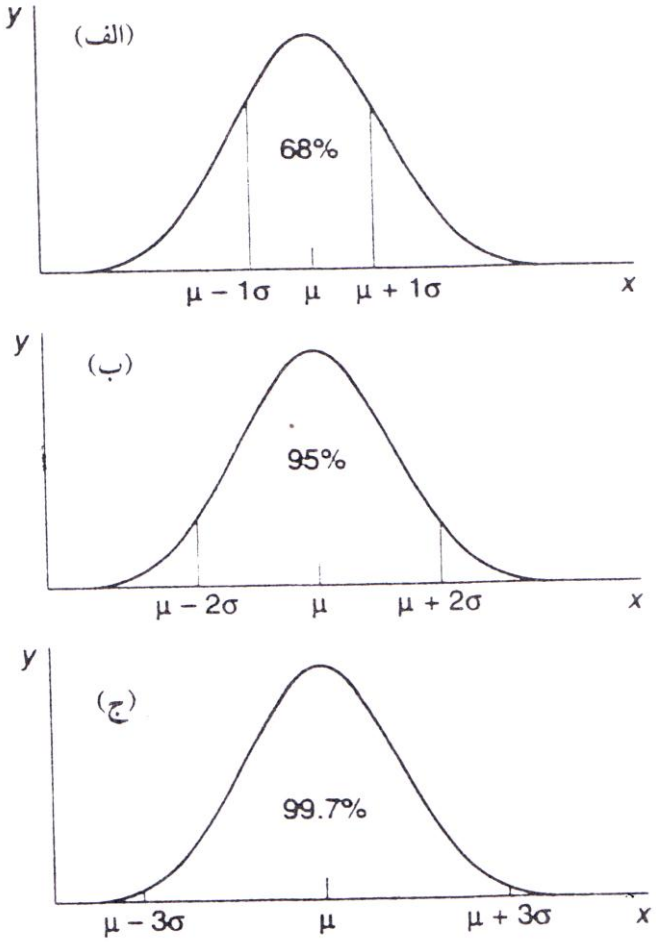
۳. استفاده از یک روش دیگر که روشی استاندارد باشد.

۴. روش افزودن مقدار مشخصی استاندارد به نمونه حقیقی آنالیز شده و محاسبه بازیابی (recovery). به این روش spike می‌گویند.

خطای تصادفی (راندوم / نامعین): این نوع خطاها منبع و علت مشخصی ندارند و عواملی باعث ایجاد این خطا می‌شوند که در کنترل ما نیستند، پس نه قابل اندازه‌گیری و نه قابل حذف شدن هستند پس تنها می‌توانیم مقدار خطای راندوم را تخمین بزنیم. برای این‌کار از منحنی خطای نرمال استفاده می‌کنیم.



نکته: خطای سیستماتیک روی صحت تأثیر می‌گذارد اما خطای رندوم روی دقت تأثیر می‌گذارد. چون خطای سیستماتیک جهت دارد و یا مثبت است یا منفی اما خطای رندوم در هردو جهت ایجاد می‌شود.



نتیجه‌گیری از منحنی خطای نرمال:

احتمال وقوع خطای صفر، از تمام خطاهای مثبت یا منفی بیش‌تر است.

احتمال وقوع خطای راندوم + و خطای راندوم ـ با هم برابرند.

احتمال وقوع خطاهای راندوم خیلی بزرگ، خیلی کم است.

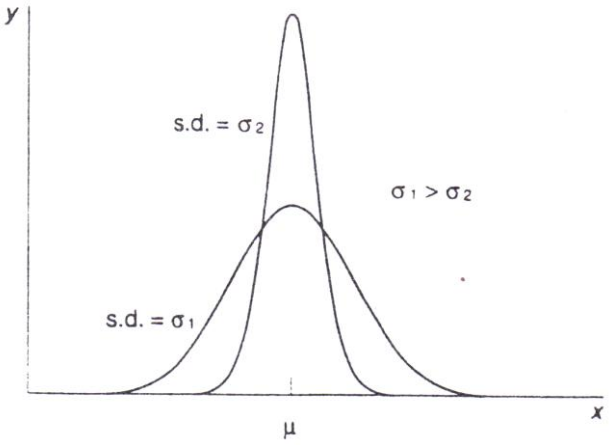
منحنی خطای نرمال را می‌توان با یکی از روش‌های بیان دقت درجه‌بندی کرد:

٪۶۸/۳ از منحنی بین ۱s+ و ۱s− است یعنی ٪۶۸ / ۳ از آنالیزها تنها خطای بین ۱s+ و ۱s− را دارند.

٪۹۵/۵ از منحنی بین ۲s+ و ۲s− است.

٪۹۹/۷ از منحنی بین ۳s و ۳s− است.

برطبق فرمول انحراف استاندارد، هرچه n (تعداد تکرار آزمایش‌ها) بیش‌تر شود، s (انحراف استاندارد) کم‌تر و در نتیجه خطای راندوم کم‌تر می‌شود. با افزایش تعداد تکرار آنالیزها s کوچک شده و منحنی خطای نرمال فشرده‌تر خواهد شد.



۱-۳- کاربردهای تستهای آمار در شیمی تجزیه:

۱. Student t – test:

هدف از این تست، تعیین فاصله و حدود اطمینان است که با یک درصد اطمینان مشخص، μ در آن محدوده باشد.

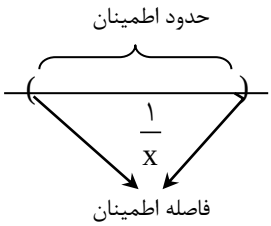
درجه آزادی $= N - ۱$

N= تعداد آنالیزها

S= انحراف استاندارد

t = یک عدد آماری که از جداول با سطح اطمینان و درجه آزادی بدست می‌آید.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}}$$



هرجا S داشته باشیم می‌توانیم آن را با δ هم جابه‌جا کنیم و فرمول بر حسب s بصورت زیر می‌گردد:

برای به‌دست آوردن z از جداول به درجه آزادی نیاز نداریم و فقط با داشتن سطح اطمینان به‌دست می‌آید.

$$\Rightarrow \mu = \bar{x} \pm \frac{z\delta}{\sqrt{N}}$$

۲. تعیین دقت انحراف استاندارد:

$$q = \sqrt{\frac{S^{۲}(N-۱)}{N}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^{۲}}{N}}$$

X^x: پارامتر آماری بزرگ

حدود اطمینان برای $S = S \pm \begin{matrix} \nearrow X^x \times q \\ \searrow X^y \times q \end{matrix}$

X^y: پارامتر آماری کوچک

مثال: ۱۰بار اندازه‌گیری تکراری سرب در نمونه خاک مقدار متوسط ۰/۱۴۶۲ با انحراف استاندارد ۰/۰۰۷۴ را به‌دست می‌دهد. با ٪۹۵ اطمینان، فاصله اطمینان را برای میانگین و انحراف استاندارد محاسبه کنید.

با درصد اطمینان ٪۹۵ و درجه آزادی ۹ از روی جدول به‌دست می‌آید

$$\text{فاصله اطمینان برای میانگین} = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} = ۰/۱۴۶۲ \pm \frac{۲/۲۶۲ \times ۰/۰۰۷۴}{\sqrt{۱۰}}$$

$$q = \sqrt{\frac{S^۲(N-۱)}{N}} = \sqrt{\frac{(۰/۰۰۷۴)^۲ \times ۹}{۱۰}} = ۰/۰۰۷$$

$$\text{فاصله اطمینان برای انحراف استاندارد} = ۰/۰۰۷۴ \pm \begin{matrix} ۱/۷۷ \times ۰/۰۰۷ \\ ۰/۶۶ \times ۰/۰۰۷ \end{matrix}$$

۳. حذف نتایج مشکوک:

می‌خواهیم بدانیم خطایی که باعث اختلاف نتایج شده ناشی از خطای سیستماتیک (و یا فاحش) است (و باید آن را حذف کنیم) و یا ناشی از خطای راندوم است (و باید آن را نگه داریم)

روش اول: عدد مشکوک را کنار می‌گذاریم و برای سایر عددها $\bar{x}$ و $\bar{d}$ را حساب می‌کنیم. اگر اختلاف عدد مشکوک از میانگین $\geq ۴\bar{d}$ باشد آن عدد مشکوک نیست و تفاوت آن عدد ناشی از خطای راندوم است و باید عدد را نگه داشت، اما اگر اختلاف عدد مشکوک از میانگین $< ۴\bar{d}$ باشد تفاوت ناشی از خطای سیستماتیک است و باید آن عدد را حذف کرد:

$\text{if } |x_? - \bar{x}| \leq ۴\bar{d}$ باید عدد را نگه داریم

$\text{if } |x_? - \bar{x}| > ۴\bar{d}$ باید عدد را حذف کنیم.

نکته: $۴\bar{d}$ به سطح اطمینان بستگی دارد. برای $۴\bar{d}$، سطح اطمینان ٪۹۹ است.

روش دوم (تست P): عدد مشکوک را کنار گذاشته و $\bar{x}$ و S یا δ را حساب می‌کنیم: (S را بدون احتساب $x_?$ به‌دست می‌آوریم)

$\text{if } |x_? - \bar{x}| \leq ۳S \quad \text{or} \quad ۳\delta$ اختلاف در حد خطای راندوم و باید عدد را نگه داریم

$\text{if } |x_? - \bar{x}| > ۳S \quad \text{or} \quad ۳\delta$ خطای سیستماتیک و باید عدد را حذف کنیم.

اصل صفر: هر تست آماری یک جمله منفی دارد، مثلاً این عدد مشکوک نیست جمله منفی است. هر تست آماری یا اصل صفر را تأیید می‌کند یا اصل صفر را رد می‌کند. اصل صفر را با H° نمایش می دهند.

در تست‌های آماری ممکن است دو نوع خطا ایجاد شود: این‌که تست آماری اصل صفری را که درست است را رد کند (خطای نوع اول) یا این‌که تست آماری اصل صفری را که درست نیست تأیید کند (خطای نوع دوم) هرچه تعداد تکرار انجام آزمایش‌ها بیش‌تر باشد، احتمال وقوع این دو نوع خطا کم‌تر می‌شود.

روش سوم (تست Q یا دیکسون): ابتدا باید داده‌ها را از کوچک به بزرگ مرتب کنیم. و دو حالت پیش می‌آید، عدد مشکوک یا از همه بزرگ‌تر است و یا از همه کوچک‌تر است.

$Q = \frac{|x_? - x_n|}{|x_? - x_۱|}$ اگر عدد مشکوک از همه بزرگتر باشد.

$Q = \frac{|x_۱ - x_?|}{|x_n - x_?|}$ اگر عدد مشکوک از همه کوچکتر باشد.

فرمول کلی $Q_{\underset{exp}{test}} = \frac{|\text{تفریق نزدیک‌ترین عدد به عدد مشکوک}|}{|\text{تفریق دورترین عدد به عدد مشکوک}|}$

Q_{table} را می‌توانیم با درصد اطمینان و درجه آزادی به‌دست آوریم.

نکته: درجه اطمینان $(N-1)$ شامل عدد مشکوک هم هست.

$if\, Q_{test} \le Q_{table}$

عدد مشکوک نیست / اصل صفر تأیید می‌شود / عدد نگه داشته می‌شود.

$if\, Q_{test} > Q_{table}$

عدد مشکوک است / اصل صفر رد می‌شود / عدد حذف می‌شود.

روش چهارم (تست t_n): عدد مشکوک را کنار می‌گذاریم و $\bar{x}$ و S را حساب می‌کنیم. s را بدون در نظر گرفتن $x_?$ حساب می‌کنیم.

$$T_{\underset{exp}{n_{test}}} = \frac{|x_? - \bar{x}|}{S}$$

$if \quad T_{n_{exp}} \le T_{n_{table}}$

خطا راندوم است / عدد مشکوک نیست / اصل صفر تأیید می‌شود / عدد باید نگه داشته شود.

$if \quad T_{n_{exp}} > T_{n_{table}}$

خطا سیستماتیک است / عدد مشکوک است / اصل صفر رد می‌شود / عدد باید حذف شود.

نکته جالب: تمام پارامترهای جداول آماری حداکثر خطای راندوم را در نظر گرفته‌اند. پس اگر پارامترهای exp یا test کوچک‌تر و یا برابر آن‌ها باشند، در نتیجه خطا در حد خطای راندوم خواهد بود، اما اگر پارامترهای exp یا test بزرگ‌تر از آن باشند یعنی خطا بیش‌تر از میزان خطای راندوم و احتمالاً خطای سیستماتیک رخ داده است و خطای سیستماتیک قابل قبول نیست و باید حذف شود.

۴. تست t:

این تست دو کاربرد دارد:

۱. بررسی این‌که آیا اختلاف معنی‌داری بین μ و $\bar{x}$ وجود دارد یا نه؟

$t_{test} = |\mu - \bar{x}| \frac{\sqrt{N}}{S}$ ⟸ از این فرمول $\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ به‌دست آمده است

$if \quad t_{test} \le t_{table}$

اختلاف بین μ و $\bar{x}$ معنی‌دار نیست / اصل صفر تأیید می‌شود / اختلاف $\bar{x}$ و μ ناشی از خطای راندوم است.

$if \quad t_{test} > t_{table}$

اختلاف μ و $\bar{x}$ معنی‌دار است / اصل صفر رد می‌شود / اختلاف $\bar{x}$ و μ ناشی از خطای سیستماتیک است.

۲. مقایسه بین دو $\bar{x}$ و بررسی این‌که اختلاف بین دو میانگین معنی‌دار است یا نه؟

$$t_{test} = \frac{|\bar{x}_۲ - \bar{x}_۱|}{S_p}\sqrt{\frac{N_۱N_۲}{N_۱ + N_۲}}$$

t_{table} با استفاده از درصد اطمینان و درجه آزادی $(n_۱ + n_۲ - ۲)$ نیاز داریم:

$S_p = \sqrt{\frac{(n_۱ - ۱)S_۱^۲ + (n_۲ - ۱)S_۲^۲}{n_۱ + n_۲ - ۲}}$ انحراف استاندارد مجموع یا انحراف استاندارد ادغام شده

$$\text{if} \quad t_{test} \le t_{table}$$

اختلاف در $\bar{x}$ معنی‌دار نیست / اختلاف ناشی از خطای راندوم است

$$\text{if} \quad t_{test} > t_{table}$$

اختلاف دو $\bar{x}$ معنی‌دار است / اصل صفر رد می‌شود.

فرمول اصلی t_{test} این است:

$$t_{test} = \frac{|\bar{x}_۲ - \bar{x}_۱|}{S} \text{ و } S = SP\sqrt{\frac{n_۱ + n_۲}{n_۱n_۲}}$$

در فرمول قبل فرض بر این است که اختلاف بین $S_۱$ و $S_۲$ معنی‌دار نیست و می‌توان آن را برابر گرفت.

$$S^۲ = \frac{S_۱^۲}{n_۱} + \frac{S_۲^۲}{n_۲} \Rightarrow S^۲ = S_P^۲(\frac{۱}{n_۱} + \frac{۱}{n_۲}) \Rightarrow S^۲ = S_P^۲(\frac{n_۱ + n_۲}{n_۱n_۲})$$

اما اگر Sها خیلی با هم تفاوت داشته باشند و اختلاف آنها معنی‌دار باشد، باید t_{test} را از این رابطه به‌دست آوریم.

$$t_{test} = \frac{|\bar{x}_۲ - \bar{x}_۱|}{\sqrt{\frac{S_۱^۲}{n_۱} + \frac{S_۲^۲}{n_۲}}}$$

و برای به‌دست آوردن درجه آزادی مربوط به t_{table} از این رابطه به‌دست می‌آید:

$$\text{تعداد درجات آزادی که باید روند شود} = \frac{(\frac{S_۱^۲}{n_۱} + \frac{S_۲^۲}{n_۲})^۲}{(\frac{S_۱^۲}{n_۱^۲(n_۱ - ۱)} + \frac{S_۲^۲}{n_۲^۲(n_۲ - ۱)})}$$

اگر تعداد آنالیزهای حالت اول و دوم برابر باشند و جفت-جفت با هم متناظر باشند مثلا یک قرص را دو نیم کرده باشیم و هر نیم را با روش ۱ و نیم دیگر را با روش ۲ آنالیز کرده باشیم جهت مقایسه نتایج روش ۱ و۲، t با فرمول زیر به‌دست می‌آید. ستون d اختلاف نتایج ۱و۲ از یکدیگر می‌باشد.

۱	۲	۳		
$x_۱$	$x_۱'$	$d_۱$	$=$	$x_۱ - x_۱'$
$x_۲$	$x_۲'$	$d_۲$	$=$	$x_۲ - x_۲'$
$x_۳$	$x_۳'$	$d_۳$	$=$	$x_۳ - x_۳'$
		$\bar{d}, S_d$		$\Rightarrow \boxed{t_{test} = \frac{\bar{d}\sqrt{N}}{S_d}}$

مثال: مقادیر زیر برای وزن اتمی کادمیم به‌دست آمده‌اند.

۱۱۲/۳۲ ۱۱۲/۲۵ ۱۱۲/۳۶ ۱۱۲/۲۱ ۱۱۲/۳۰ ۱۱۲/۳۶

آیا متوسط مقادیر فوق با مقدار پذیرفته شده برای کادمیم با ٪۹۹ اطمینان اختلاف معنی‌دار دارد یا نه؟ (جرم اتمی کادمیم: ۱۱۲.۴)

$\bar{x} = ۱۱۲/۳$, $S_x = ۰/۰۶۰۳$

$$t_{test} = |\mu - \bar{x}| \frac{\sqrt{N}}{S} = |۱۱۲/۴ - ۱۱۲/۳| \frac{\sqrt{۶}}{۰/۰۶۰۳} = ۴/۰۶$$

$t_{table} = ۴/۰۳۲ \Rightarrow t_{test} > t_{table}$ اختلاف معنی‌دار است

خطای روش سیستماتیک است و قابل قبول نیست.

مثال: دو روش آنالیز برای اندازه‌گیری جزء x در نمونه اعمال و درصد x به‌صورت زیر به‌دست آمده است. آیا اختلاف معنی‌داری بین نتایج وجود دارد؟

		test۱	test۲	test۳	test۴	
Method	A	۴/۶۸	۴/۶۳	۴/۶۹	۴/۵۵	$\Rightarrow \bar{x}_A = ۴/۶۴$
						$S_A = ۰/۰۶۳۷$
Method	B	۴/۸۱	۴/۷	۴/۷۴		$\Rightarrow \bar{x}_B = ۴/۷۵$
						$S_B = ۰/۰۵۵۶$

$$S_P = \sqrt{\frac{۳ \times (۰/۰۶۳۷)^۲ + ۲ \times (۰/۰۵۵۶)^۲}{۴ + ۳ - ۲}} = \sqrt{۰/۰۰۳۶} = ۰/۰۶$$

$$t_{test} = \frac{|۴/۷۵ - ۴/۶۴|}{۰/۰۶} \times \sqrt{\frac{۴ \times ۳}{۴ + ۳}} = ۲/۴$$ $t_{table} = ۲/۵۲$ (۹۵٪ و درجه آزادی ۵)

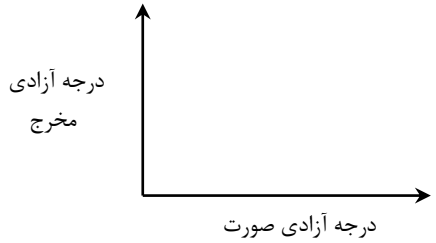
$t_{test} < t_{table}$ اصل صفر تأیید می‌شود / خطا راندوم است:

۵. تست F: مقایسه دقت دو روش با هم

نکته: F همیشه باید بزرگ‌تر از یک باشد پس همیشه V بزرگ‌تر را در صورت می‌گذاریم.

$$F_{test} = \frac{V_۱}{V_۲}$$

F_{table} را برحسب درجه آزادی صورت و درجه آزادی مخرج به‌دست می‌آوریم.



$F_{test} \le F_{table}$ اختلاف معنادار نیست / اصل صفر تأیید می‌شود.

$F_{test} > F_{table}$ اختلاف معنادار است / اصل صفر رد می‌شود. اختلاف دقت دو روش معنی‌دار می‌باشد.

۶. تست chi:

۱. کاربرد اول این تست: داده‌ها را بررسی می‌کنیم تا ببینیم آیا در ثبت داده‌ها تعصب خاصی بوده یا نه؟

فرکانس موردانتظار فرکانس مشاهده شده

$$\chi^۲_{test} = \frac{\sum (f_i - F_i)^۲}{F_i}$$

نکته: اگر F_i برای همه یکسان نباشد باید از این فرمول استفاده کنیم.

$$\chi^2_{test} = \sum \frac{(f_i - F_i)^2}{F_i}$$

$\chi^2_{test} \le \chi^2_{table}$ در خواندن اطلاعات تعصب نبوده / اصل صفر تأیید شد / خطا راندوم است

$\chi^2_{test} > \chi^2_{table}$ در خواندن اطلاعات تعصب بوده / اصل صفر رد شد / خطا سیستماتیک است

توضیح: فرکانس مشاهده شده تعداد دفعاتی است که یک نتیجه به‌دست آمده است و فرکانس موردانتظار معمولاً تعداد کل اندازه‌گیری‌ها تقسیم بر تعداد نتایج مختلف به‌دست آمده است.

مثال: نتایج حاصل از خواندن حجم بورت و خواندن وزن در ترازو به‌صورت زیر است:

F_i	خواندن ترازو	F_1	خواندن حجم بورت	عدد آخر
۱۰۰۰/۱۰	۱۲۶	$\frac{۱۵۰۰}{۱۰}$	۲۱۲	۰
۱۰۰	۹۲	۱۵۰	۲۱۲	۱
۱۰۰	۹۵	۱۵۰	۲۲۹	۲
۱۰۰	۸۵	۱۵۰	۱۶۶	۳
۱۰۰	۱۱۲	۱۵۰	۱۲۴	۴
۱۰۰	۱۳۲	۱۵۰	۱۰۷	۵
۱۰۰	۷۷	۱۵۰	۱۱۰	۶
۱۰۰	۹۵	۱۵۰	۸۱	۷
۱۰۰	۱۰۷	۱۵۰	۱۸۴	۸
۱۰۰	$\frac{۸۵}{۱۰۰۰}$	۱۵۰	$\frac{۱۲۵}{۱۵۰۰}$	۹

اگر هیچ خطایی نبود با توجه به ۱۵۰۰بار تکرار آزمایش مثلا ۸۱بار عدد ۷ خوانده شده‌اند.

و وجود امکان ۱۰ عدد (از صفر تا نُه) عدد ۷ را باید ۱۵۰ بار مشاهده می‌کردیم.

$\chi^2_{x,st} = ۲۷/۱ \rangle ۱۶/۹$

تعصب وجود داشته $\chi^2_{table} = ۱۶/۹ < \chi^2_{test} = \frac{\sum(f_i - F_i)^2}{F_i} = ۱۵۹/۶۸$ خواندن بورت

(٪۹۵ و ۹ درجه آزادی)

بنابراین در خواندن ترازو نیز تعصب وجود داشته است $\Rightarrow ۲۷/۱ > ۱۶/۹ = \chi^2_{test}$ ترازو

۷. آنالیز واریانس: برای مقایسه چندین $\bar{x}$ و این‌که آیا اختلاف بین آن‌ها معنی‌دار است یا نه به‌عنوان مثال یک تیتراسیون را به k دانشجو می‌دهیم و هر دانشجو این تیتراسیون را nبار انجام می‌دهد.

			x_j		
۱	$x_{۱}$	$x_{۲}$	$\cdots$	x_n	$\bar{x}_{۱}$
۲	$x_{۱}$	$x_{۲}$	$\cdots$	x_n	$\bar{x}_{۲}$
$\vdots$ i	$\vdots$				$\vdots$
k	$x_{۱}$	$x_{۲}$	$\cdots$	x_n	$\bar{x}_k$
					$\bar{x}_{total}$

x_{ij} یعنی مثلاً نتیجه x_j دانشجو iام

$$\sum_{i=۱}^{k}\sum_{j=۱}^{n}(x_{ij}-\bar{x})^{۲}=\underbrace{\sum_{i=۱}^{k}\sum_{j=۱}^{n}(x_{ij}-\bar{x}_i)^{۲}}_{S_{w_{within}}}+\underbrace{n\sum_{i=۱}^{k}(\bar{x}_i-\bar{x}_{total})^{۲}}_{S_{b_{between}}}$$

جمع مربعات تغییرات درون گروهی — جمع مربعات تغییرات بین گروهی

نکته: $n\times k$ را در بعضی کتاب‌ها N هم نشان داده‌اند.

$$F_{test}=\frac{S_b/k-۱}{S_w/(n\times k)-k}$$

نکته: S_b را درصورت کسر می‌گذاریم چون انحراف داده‌های بین گروهی بیش‌تر است و F باید بزرگ‌تر از یک باشد.

نکته: F_{table} را با استفاده از درجه آزادی صورت $(k-۱)$ و درجه آزادی مخرج $(n\times k)-k$ از جدول به‌دست می‌آوریم.

نکته: اگر تعداد آزمایش‌ها در هر گروه‌ها با هم برابر نباشند (تعداد کل آزمایش‌های همه گروه‌ها ـ تعداد گروه‌ها) درجه آزادی مخرج است و در ضمن در این حالت فرمول S_b کمی تغییر می‌کند: $\sum_{i=۱}^{k}n_i(\bar{x}_i-\bar{x}_{total})^{۲}$

$F_{test}\le F_{table}$ اختلاف معنی‌دار وجود ندارد.

$F_{test}>F_{table}$ اختلاف معنی‌دار وجود دارد.

مثال: فرض کنید ۵ آنالیست مختلف به نام‌های A,B,C,D,E مقدار آهن را در آب اندازه‌گیری و مقادیر آن را با واحد ppb گزارش کرده‌اند. با آنالیز واریانس مشخص نمایید که آیا مقادیر میانگین مشاهده شده توسط آن‌ها به‌صورت معنی‌دار با هم اختلاف دارند یا نه؟

A	B	C	D	E
۱۰.۳	۹.۵	۱۲.۱	۷.۶	۱۳.۶
۹.۸	۸.۶	۱۳	۸.۳	۱۴.۵
۱۱.۴	۸.۹	۱۲.۴	۸.۲	۱۵.۱

$\bar{x}_A=۱۰.۵\quad \bar{x}_B=۹\quad \bar{x}_C=۱۲.۵\quad \bar{x}_D=۸.۰۳۳\quad \bar{x}_E=۱۴.۴\quad \bar{x}_{total}=۱۰.۸۱$

$S_b=n\sum(\bar{x}_i-\bar{x}_{total})^{۲}=۸۰.۳۹۶$

$S_w=۳.۶۱$

$$F_{test}=\frac{\frac{۸۰.۳۹۶}{۴}}{\frac{۳.۶۱}{(۳\times۵)-۵}}=۵۵.۶۸>F_{table}=۵.۹۹$$

اختلاف معنادار وجود دارد

۱-۴- یادآوری چند مفهوم و فرمول ابتدایی:

$$\text{تعداد مول‌ها} = \frac{m(gr)}{\text{وزن فرمولی} \leftarrow f_w} \qquad \text{مولاریته=M} = \frac{\text{تعداد مول‌ها}}{\text{حجم}(lit)}$$

$$\text{نرمالیته=N} = \frac{\text{تعداد اکی‌والان‌ها}}{\text{حجم } (lit)} \qquad \text{تعداد اکی‌والان‌ها} = \frac{m}{f_w / n} = \text{تعداد مول‌ها} \times n$$

n در اسیدها: تعداد H^+ اسیدی

n در بازها: تعداد OH^- بازی

n در نمک‌ها: ظرفیت فلز × تعداد فلز

n در واکنش اکسایش و کاهش: تعداد الکترون‌های جابه‌جا شده

$$\text{نرمالیته} = \frac{m(gr)}{\frac{f_w}{n.V_{(lit)}}} = \frac{m}{f_w.v_{(lit)}} \times n = M \times n$$

$$\text{مولاریته} = \frac{۱۰ \times a \times d}{f_w} \qquad \text{نرمالیته} = n \times \frac{۱۰ \times a \times d}{f_w}$$

(درصد خلوص: a، دانسیته: d)

$$\frac{V}{V} = \frac{\text{حجم خالص}}{\text{حجم ناخالص}} \times ۱۰۰ \qquad \frac{\text{وزنی}}{\text{حجمی}} = \frac{\text{gr خالص}}{\text{V ناخالص}} \times ۱۰۰ = \frac{W}{V}$$

سه نوع درصد خلوص داریم:

$$\frac{W}{W} = \frac{\text{وزن خالص}}{\text{وزن ناخالص}} \times ۱۰۰$$

تمرین ۱: درصورتی‌که انحراف معیار مراحل مختلف در یک آزمایش برابر ۰.۴ و ۰.۳ باشد، انحراف معیار کل چند است؟

$$S^۲_{total} = S^۲_۱ + S^۲_۲ = ۰/۳^۲ + ۰/۴^۲ = ۰/۲۵$$

$$S_{Total} = \sqrt{V_T} = \sqrt{۰/۲۵} = ۰/۵$$

تمرین ۲: یک روش تجزیه‌ای خاص، خطای ثابتی به اندازه ۲.۵mg در اندازه‌گیری مقدار آهن از خود نشان می‌دهد. اگر بخواهیم نمونه‌ای از یک سنگ معدن حاوی ٪۱۲.۵ آهن را توسط این روش مورد آنالیز قرار دهیم و در این کار، خطای بیش از ٪۱ نداشته باشیم، حداقل نمونه موردنیاز جهت انجام این آزمایش چقدر است؟

$$\bar{x} - \mu = ۲.۵mg$$

$$\frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times ۱۰۰ = ۱\% \Rightarrow \frac{۲.۵mg}{\mu} = \frac{۱}{۱۰۰} \Rightarrow \mu = ۲۵۰mg$$ مقدار واقعی نمونه خالص

$$\frac{\text{m خالص}}{\text{m ناخالص}} \times ۱۰۰ = ۱۲.۵\% \Rightarrow \frac{۲۵۰mg}{\text{m ناخالص}} = \frac{۱۲.۵}{۱۰۰}$$

$$\Rightarrow \text{m ناخالص} = ۲۰۰۰mg = ۲gr$$ سنگ معدن

تمرین ۳: یک کارخانه تولیدکننده لامپ‌های روشنایی مدعی است که محصولات این کارخانه به‌طور متوسط ۱۲۰۰ ساعت کار می‌کند. درصورتی‌که انحراف معیار کارکرد این لامپ‌ها ۱۰۰ ساعت باشد از میان ۴۰۰ عدد لامپ تولیدی، انتظار می‌رود چند لامپ بیش از ۱۴۰۰ ساعت کار کند کارکرد بیش از ۱۴۰۰ ساعت یعنی بار انحراف معیار بیش از $2S+$ چون $S=100$ است.

٪ ۹۵.۵ از این ۴۰۰ لامپ بین $2S+, 2S-$ یعنی بین ۱۰۰۰ تا ۱۴۰۰ ساعت کار می‌کنند.

پس ٪ ۴.۵ از لامپ‌ها کم‌تر از ۱۰۰۰ ساعت یا بیش‌تر از ۱۴۰۰ ساعت کار می‌کند.

$$\frac{x}{400}=\frac{4.5}{100}\Rightarrow x=18$$

و تنها نیمی از ٪ ۴.۵ احتمال دارد که بیش از ۱۴۰۰ ساعت کار کنند یعنی تنها ۹ لامپ از ۴۰۰ لامپ بیش از ۱۴۰۰ ساعت عمر خواهد کرد.

۱-۵- آنالیز رگرسیونی:

در تجزیه دستگاهی همیشه به دنبال سیگنالی متناسب با غلظت هستیم و ایده‌آل این است که سیگنال و غلظت رابطه خطی داشته باشند.

مثلاً در جذب اتمی:

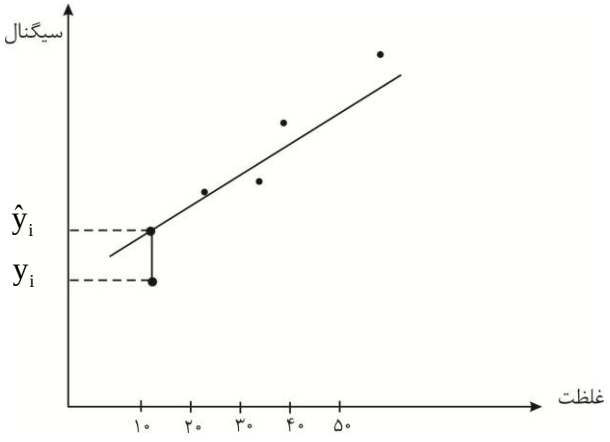
سیگنال ↘ ، غلظت ↙

$$A=\varepsilon bc$$

یا در پتانسیومتری :

$$E=const-\frac{0/05915}{n}\log a_x$$

یکی از ساده‌ترین روش‌های آنالیز مجهول استفاده از منحنی کالیبراسیون خارجی است.



امروزه با Excell بهترین خط راست را از بین نقاط عبور می‌دهیم. Excell این کار را با استفاده از روش کم‌ترین مربعات (least Square) انجام می‌دهد. Excell خط را به طریقی رسم می‌کند که مجموع مربعات فاصله نقاط از خط، حداقل مقدار باشد.

نکته: در روش least Square خطا را فقط در محور y در نظر می‌گیریم و می‌گوییم چون x، یا همان غلظت، مربوط به نمونه استاندارد است پس هیچ خطایی ندارد. روشی که خطای x را هم در نظر می‌گیرد؛ روش وزنی است که در شیمی تجزیه کاربردی ندارد.

اگر سیگنالی را که از دستگاه به‌دست آمده را با y_i و عرضی را که از روی معادله خط به‌دست می‌آوریم. با $\hat{y}_i$ نشان دهیم، طبق این معادله بهترین خط باید به طریقی رسم شود که Q کمتـرین مقدار باشد.

$$Q = \Sigma(y_i - \hat{y}_i)^2 = \Sigma(y_i - (a + bx_i))^2$$

با محاسبات ریاضی درمی‌یابیم که اگر

$$b = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\Sigma(x_i - \bar{x})^2} \qquad \text{و} \qquad a = \bar{y} - b\bar{x}$$

باشند، Q مینیمم است.

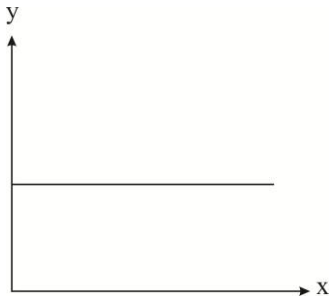
$$Q_{min} = \Sigma(y_i - \bar{y})^2 - b^2 \Sigma(x_i - \bar{x})^2$$

هدف استفاده از آنالیز رگرسیون برای بررسی این است که آیا رابطه بین غلظت و سیگنال دستگاه خطی است یا نه؟

حالت‌های حدی

۱. اگر $b^2 \Sigma(x_i - \bar{x})^2 = \Sigma(y_i - \bar{y})^2$ پس $Q_{min} = 0$ و رابطه کاملاً خطی است.

۲. اگر $b = 0$ پس شیب خط صفر است و بدترین حالت است و نمودار به این صورت می‌شود.



و می‌خواهیم حالت‌های بین دو حالت حدی را بررسی کنیم. برای این‌کار دو واریانس تعریف می‌کنیم.

$$V_1 = \frac{b^2 \Sigma(x_i - \bar{x})^2}{1}$$

و

$$V_2 = \frac{\Sigma(y_i - \bar{y})^2 - b^2 \Sigma(x_i - \bar{x})^2}{n - 2}$$

تعداد نقاط کالیبراسیون

$$\Rightarrow F_{exp} = \frac{V_1}{V_2}$$

و برای به‌دست آوردن F_{table}، درجه آزادی صورت یک است چون تغییرات در دو محور y, x بررسـی شـده و $(2-1) =$ درجـه آزادی صورت است و درجه آزادی مخرج هم $n-2$ است.

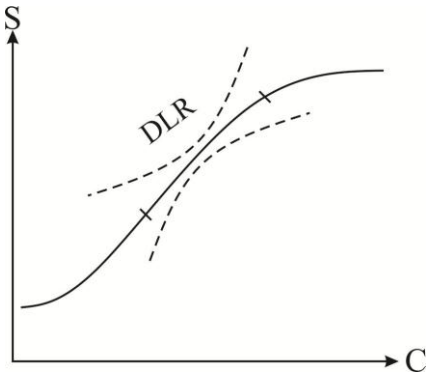
if $F_{exp} \le F_{table}$ رابطه خطی وجود ندارد / اصل صفر تأیید می‌شود

if $F_{exp} > F_{table}$ رابطه خطی وجود دارد / اصل صفر رد می‌شود

اما روش راحت‌تر برای بررسی خطی بودن معادله، استفاده از ضریب همبستگی (r) است.

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{([\sum(x_i - \bar{x})^2][\sum(y_i - \bar{y})^2])^{\frac{1}{2}}}$$

$r = 1$ بهترین حالت است و در این حالت معادله کاملاً خطی است و r باید حداقل ۰/۹۹ باشد تا رابطه‌ای را خطی بنامیم.
به ناحیه‌ای از منحنی که بین غلظت و سیگنال رابطه خطی وجود دارد DLR (Dynamic Linear Range) می‌گوییم.
هرچه گستره DLR بیش‌تر باشد، مزیتی برای آن روش است.



توزیع خطای راندوم روی منحنی را با خط‌چین نشان داده‌ایم. یعنی خطای راندوم در وسط DLR از کناره‌ها کم‌تر است. پس بهترین حالت این است که غلظت (و سیگنال) گونه مجهول در وسط DLR بیفتد. تا مقدار خطای راندوم در اندازه‌گیری غلظت مجهول کمترین مقدار باشد.

گاهی می‌توان با s_b و یا انحراف استاندارد در اندازه‌گیری شاهد هم جایگزین نمود .

$$S_C = \frac{S_{\frac{y}{x}}}{b}\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_c - \bar{y})^2}{b^2\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

- S_C: انحراف استاندارد اندازه‌گیری غلظت نمونه مجهول
- $S_{\frac{y}{x}}$: سیگنال نمونه مجهول
- $\bar{y}$: میانگین سیگنال‌های دستگاه برای نمونه‌های استاندارد
- y_c: غلظت هر نمونه استاندارد در رسم کالیبراسیون
- n: تعداد نقاط منحنی کالیبراسیون
- m: تعداد تکرار آنالیز مجهول
- b: شیب منحنی کالیبراسیون

برای این‌که دقت اندازه‌گیری غلظت بیش‌تر باشد و در واقع مقدار S_c کم‌تر باشد، باید تلاش کنیم تا b هرچه بزرگ‌تر، m و n هرچه بزرگ‌تر و $(y_c - \bar{y})$ هرچه کوچک‌تر باشد و DLR وسیعتر باشد.
$(y_c - \bar{y})$ کوچک‌تر باشد یعنی این‌که y_c به $\bar{y}$ نزدیک‌تر باشد یعنی هرچه سیگنال نمونه مجهول نزدیک‌تر به $\bar{y}$ و یا در وسط DLR باشد، دقت روش بیش‌تر است، چون خطای راندوم کم‌تر است.
بهترین کار برای این‌که غلظت (و سیگنال) مجهول در وسط DLR بیفتد، استفاده از Curve Bracket کردن است. برای این‌کار باید اول سیگنال نمونه مجهول را بگیریم. بعد یک نمونه استاندارد با غلظت مشخص می‌سازیم. سپس با این یک نمونه استاندارد غلظت حدودی نمونه مجهول را به‌دست آورده و استانداردها چند تا بالاتر و چند تا پایین‌تر از نمونه مجهول تهیه می‌کنیم.

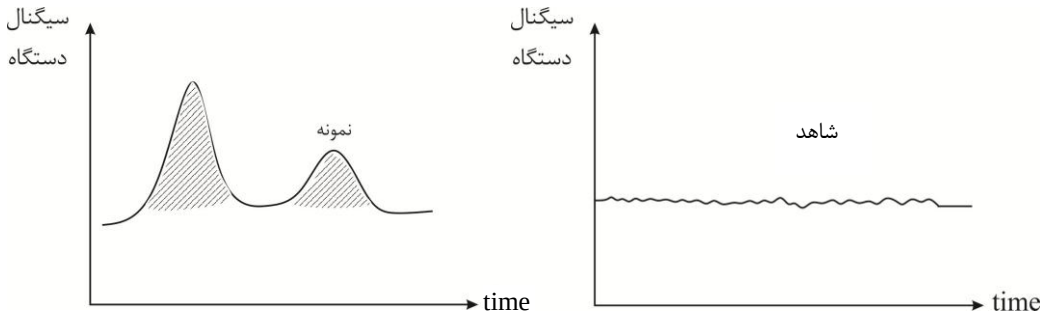
نکته: درست است که روشی که DLR بزرگ‌تری داشته باشد، بهتر است، اما این درست نیست که انواع مجهول با غلظت‌های متفاوت را با یک نمودار سنجش کنیم و بهتر است از Curve Bracket استفاده کنیم.

برای به‌دست آوردن سیگنال شاهد (S_b)، مثلاً در جذب اتمی که یک روش دیجیتالی است و نتیجه را به‌صورت یک عدد دیجیتالی به ما می‌دهد، چندبار نمونه شاهد را آنالیز می‌کنیم و بعد از روی نتایج به‌دست آمده برای شاهد، S_b را محاسبه می‌کنیم (با فرمول مربوط به S که قبلاً داشتیم)

$$S_{\frac{y}{x}} = \sqrt{\frac{\Sigma(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

تعداد نقاط منحنی کالیبراسیون

حالا اگر دستگاه دیجیتالی نباشد یعنی مثلاً نتیجه را مثل GC یا HPLC به‌صورت یک پیک (غلظت متناسب با سطح زیر پیک است) ارائه می‌کند.



در مورد این دستگاه‌ها که نمی‌توانیم S_b را به صورت دیجیتال حساب کنیم به جای S_b، $S_{\frac{y}{x}}$ را استفاده می‌کنیم.

در فرمول $S_{\frac{y}{x}}$، y_i سیگنال خوانده شده از دستگاه برای هر نمونه استاندارد در منحنی کالیبراسیون می باشد و $\hat{y}_i$ سیگنال معادل آن نمونه استاندارد در روی منحنی خطی می‌باشد.

$$\hat{y}_i = bx_i + a$$

حد تشخیص (Detection limit): حداقل غلظتی است که سیگنال آن از سیگنال زمینه قابل تشخیص است (لزوماً قابل اندازه‌گیری نیست)

$$DL \quad or \quad LOD = \frac{3S_b}{b} \leftarrow$$ اگر دستگاه دیجیتالی نباشد به جای S_b از $S_{\frac{x}{y}}$ استفاده می‌کنیم

اگر y_c (سیگنال نمونه) را از y_B (سیگنال شاهد) کم کنیم باید ۳ برابر انحراف استاندارد شاهد باشد تا سیگنال آن نمونه قابل تشخیص از سیگنال زمینه باشد.

$$y_c - y_B = 3S_b \quad ①$$

$$y = a + bx \quad \Rightarrow if \quad x = 0 \Rightarrow \text{محلول = شاهد} \Rightarrow y = a = y_B \rightarrow \text{سیگنال زمینه} \Rightarrow y_c = y_B + bx$$

$$\Rightarrow y_c - y_B = bx \quad ②$$

$$LOD \leftarrow x = \frac{3S_b}{b}$$ است $\Rightarrow$ اگر این رابطه برقرار باشد x همان حداقل غلظتی می‌شود که قابل تشخیص است

$$①, ② \Rightarrow 3S_b = bx$$

LOD حداقل غلظتی که سیگنال آن از سیگنال زمینه قابل تشخیص است.

این‌که DL لزوماً قابل اندازه‌گیری نیست یعنی این‌که ممکن است در قسمت DLR نباشد، پس قابل اندازه‌گیری نیست.

(LOQ) Limit Of Quantification: حداقل غلظتی است که قابل اندازه‌گیری است. یا Determination Limit

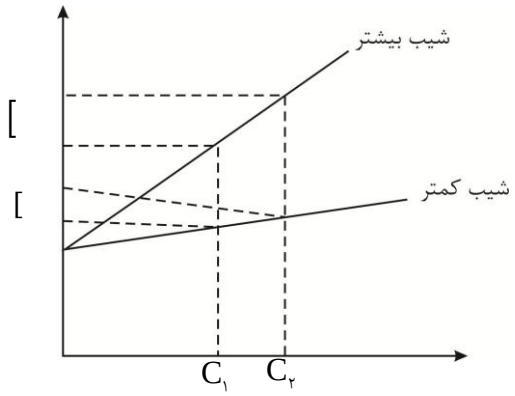
$$LOQ = \frac{۱۰S_b}{b}$$

نکته: اگر نمونه مجهول در محدوده DLR نبود، حق اندازه‌گیری نمونه مجهول را نداریم و برای سنجش باید نمونه مجهـول را غلیظ‌تر یا رقیق‌تر کنیم تا وارد گستره DLR بشود.

حساسیت (Sensitivity) دستگاه

دو نوع حساسیت داریم: (برای مقایسه حساسیت دو روش از مقایسه حساسیت تجزیه‌ای آن دو روش استفاده می‌گردد.)

۱. حساسیت کالیبراسیونی: شیب منحنی کالیبراسیون است که هرچه این شیب بیش‌تر باشد، حساسیت روش بیش‌تر است. در منحنی با حساسیت کالیبراسیونی بیش‌تر می‌توان غلظت‌های نزدیک‌تر به هم را تشخیص داد (بهتر تشخیص داد)



۲. حساسیت تجزیه‌ای: در یک نقطه تعریف می‌شود و از این رابطه به‌دست می‌آید.

$$\text{حساسیت تجزیه‌ای} = \frac{\text{شیب منحنی کالیبراسیون } b}{S_{sig}}$$

انحراف استاندارد سیگنال در یک نقطه خاص (مثلاً در نقطه‌ای با غلظت ۲۰ppm) پس حداقل باید ۳بار ۲۰ppm را آنالیز کرده باشیم.

$$S_{sig} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \bar{y})^۲}{n-۱}}$$

مثال: در اندازه‌گیری سرب به روش نشر شعله‌ای، معادله زیر به‌دست آمده است:

$$I = ۰.۰۳۱۲ + ۱.۱۲CPb$$

در این معادله C غلظت سرب، واحد ppm و I شدت نشر سرب در ICP است.

نتایج زیر از اندازه‌گیری‌ها به‌دست آمده است.

Conc(Pb)	No.of Repeat	mean Value	S
۱۰	۱۰	۱۱.۶۲	۰.۱۵
۱	۱۰	۱.۱۴	۰.۰۲۵
۰	۲۹	۰.۰۲۹۶	۰.۰۰۸۲

الف. حساسیت کالیبراسیونی را به‌دست آورید.

ب. حساسیت تجزیه‌ای را در غلظت‌های ۱۰٫۱ به‌دست آورید.

ج. LOD و LOQ را به‌دست آورید.

حساسیت کالیبراسیونی

$$I = ۰/۰۳۱۲ + ۱/۱۲Cpb$$

$$\text{حساسیت تجزیه‌ای در } ۱۰ppm = \frac{۱/۱۲}{۰/۱۵}$$

$$\text{حساسیت تجزیه‌ای در } ۱ppm = \frac{۱/۱۲}{۰/۰۲۵}$$

$$LOD = ۳\frac{Sb}{b} = ۳ \times \frac{۰/۰۰۸۲}{۱/۱۲}$$

$$LOQ = ۱۰\frac{Sb}{b} = ۱۰ \times \frac{۰/۰۰۸۲}{۱/۱۲}$$

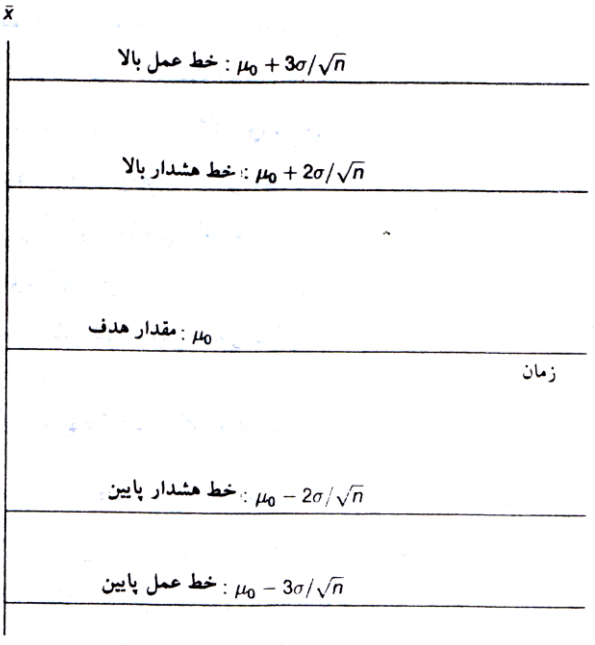
۱-۶- نقشه کنترل کیفی (Control Chart)

این روش (منحنی) در کارخانه‌هایی که یک آنالیز به شکل تکراری انجام می‌شود، برای نگهداری و کنترل خط تولید، خیلی قابل استفاده است.

در این روش میانگین $\bar{x}$ (توضیح این محور فاکتور موردنظر برای اندازه‌گیری x برحسب نمونه‌های مورد اندازه‌گیری است.) را روی محور xها تعیین کرده و خطی از آن موازی با محور x می‌کشیم.

از داده‌های تکراری S_x را حساب می‌کنیم. بعد دو خط، یکی در $۱.۹۶S_x+$ و دیگری در $۱.۹۶S_x-$ موازی با خط $\bar{x}$ رسم می‌کنیم. به این دو خط، خطوط هشدار بالا و پایین uper warning line و downer warning line می‌گوییم. این خطوط هشدار معمولاً با ٪۹۵ درصد اطمینان رسم می‌شود (عدد ۱.۹۶ مربوط به درصد ٪۹۵ است). اگر از ۱۰۰ داده، تا ۵ داده از خطوط هشدار خارج شود مشکلی نیست اما اگر تعداد داده‌های خارج از Warning lines بیش‌تر از۵ داده بود، نشان‌دهنده اشکال در سیستم است. خطوط $۳S+$ و $۳S-$ هم Action lines نام دارند و اگر حتی یک داده خارج از آن‌ها باشد مشکلی جدی در سیستم وجود دارد و باید سیستم را متوقف کنیم.

نکته: اگر در سیستم، خطای سیستماتیک داشته باشیم، اکثر داده‌ها زیر $\bar{x}$ یا بالای $\bar{x}$ می‌افتند چون خطای سیستماتیک یا جهت مثبت و یا جهت منفی دارد.



۱-۷- اندازه‌گیری خطاهای راندوم و سیستماتیک با داشتن خطاهای متغیرها:

اگر R را تابعی از چند پارامتر یا متغیر A و B و C و... در نظر بگیریم.

مثلاً در $A = \varepsilon bc$، A تابعی از متغیرهای ε و b و c است.

اگر R تابعی از پارامترهای A و B و C باشد، با داشتن خطاهای راندوم و سیستماتیک A و B و C می‌خواهیم خطای راندوم و سیستماتیک R را حساب کنیم. قوانین جبر معمولی برای این محاسبات قابل اجرا نیست.

$$R = F(A, B, C, \ldots)$$

$$\varepsilon_R = (\frac{\partial R}{\partial A})\varepsilon_A + (\frac{\partial R}{\partial B})\varepsilon_B + (\frac{\partial R}{\partial C})\varepsilon_C \leftarrow \text{خطای سیستماتیک یا معین}$$

مثلاً اگر $R = A + B - C$ باشد و خطای سیستماتیک A و B و C را به‌طور جداگانه داشته باشیم:

$$\varepsilon_R = ۱\times\varepsilon_A + ۱\times\varepsilon_B + (-۱)\varepsilon_C = \boxed{\varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon_C}$$

اگر $R = \frac{AB}{C}$ باشد:

$$\varepsilon_R = (\frac{\partial R}{\partial A})\varepsilon_A + (\frac{\partial R}{\partial B})\varepsilon_B + (\frac{\partial R}{\partial C})\varepsilon_C$$

$$(\frac{\partial R}{\partial A}) = \frac{B}{C} \quad (\frac{\partial R}{\partial B}) = \frac{A}{C} \quad (\frac{\partial R}{\partial C}) = \frac{\text{مشتق مخرج در صورت} \times \text{مشتق صورت در مخرج}}{\text{مخرج به توان ۲}} = \frac{-AB}{C^۲}$$

$$\varepsilon_R = \frac{B}{C}\varepsilon_A + \frac{A}{C}\varepsilon_B - \frac{AB}{C^۲}\varepsilon_C \Rightarrow \boxed{\frac{\varepsilon_A}{R} = \frac{\varepsilon_A}{A} + \frac{\varepsilon_B}{B} - \frac{\varepsilon_C}{C}}$$

$$\delta_R^۲ = (\frac{\partial R}{\partial A})^۲\delta_A^۲ + (\frac{\partial R}{\partial B})^۲\delta_B^۲ + (\frac{\partial R}{\partial C})^۲\delta_C^۲ \leftarrow \text{خطای راندوم یا تصادفی}$$

مثلاً اگر $R = A + B - C$ باشد.

$$\delta_R^۲ = ۱\times\delta_A^۲ + ۱\times\delta_B^۲ + (-۱)^۲\delta_C^۲ \Rightarrow \boxed{\delta_R^۲ = \delta_A^۲ + \delta_B^۲ + \delta_C^۲}$$

و اگر $R = \frac{AB}{C}$

$$\delta_R^۲ = (\frac{B}{C})^۲\delta_A^۲ + (\frac{A}{C})^۲\delta_B^۲ + (\frac{-AB}{C^۲})^۲\delta_C^۲ \Rightarrow \boxed{(\frac{\delta_R}{R})^۲ = (\frac{\delta_A}{A})^۲ + (\frac{\delta_B}{B})^۲ + (\frac{\delta_C}{C})^۲}$$

چند رابطه که در شیمی تجزیه کاربرد دارد و به جای مشتق‌گیری، می‌توانیم حفظ کنیم.

$y = a + b$	$\varepsilon_y = \varepsilon_a + \varepsilon_b$	$\delta_y = \sqrt{\delta_a^۲ + \delta_b^۲}$
$y = a - b$	$\varepsilon_y = \varepsilon_a - \varepsilon_b$	$\delta_y = \sqrt{\delta_a^۲ + \delta_b^۲}$
$y = a \times b$	$\frac{\varepsilon_y}{y} = \frac{\varepsilon_a}{a} + \frac{\varepsilon_b}{b}$	$(\frac{\delta_y}{y})^۲ = (\frac{\delta_a}{a})^۲ + (\frac{\delta_b}{b})^۲$
$y = \frac{a}{b}$	$\frac{\varepsilon_y}{y} = \frac{\varepsilon_a}{a} - \frac{\varepsilon_b}{b}$	$(\frac{\delta_y}{y})^۲ = (\frac{\delta_a}{a})^۲ + (\frac{\delta_b}{b})^۲$
$y = a^x$	$\frac{\varepsilon_y}{y} = x\frac{\varepsilon_a}{a}$	$\frac{\delta_y}{y} = x\frac{\delta_a}{a}$
$y = \log x$	$\varepsilon_y = ۰/۴۳۴\frac{\varepsilon_x}{x}$	$\delta_y = ۰/۴۳۴\frac{\delta_x}{x}$

مثال: حاصل‌ضرب حلالیت (ksp) برای نمک نقره AgX برابر با $۴(\pm ۰/۴)\times ۱۰^{-۸}$ می‌باشد. خطای تخمینی مربوط به حلالیت محاسبه شده برای نمک AgX در آب چیست؟

نکته: چون در عدد $\pm$ گفته، پس حتماً خطای راندوم است.

نکته: اگر $\pm ۰/۴$ در پرانتز باشد، یعنی $۱۰^{-۸}$ هم مربوط به ۴ و هم مربوط به ۰/۴ است.

$$Agx \rightleftharpoons Ag^{+} + X^{-}$$

$$ksp = [Ag^{+}][X^{-}] \overset{[Ag^{+}]=[X^{-}]=S}{\Rightarrow} [Ag^{+}]^{۲} = S^{۲} = ksp$$

$$\Rightarrow S = (ksp)^{\frac{۱}{۲}} \Rightarrow S = \sqrt{۴\times ۱۰^{-۸}} = ۲\times ۱۰^{-۴}$$

حالا می‌خواهیم عدم قطعیت S را هم به دست بیاوریم.

$$\frac{\delta_s}{S} = x(\frac{\delta_{ksp}}{ksp}) = \frac{۱}{۲}(\frac{۰/۴\times ۱۰^{-۸}}{۴\times ۱۰^{-۸}})$$

$$\delta_s = (۲\times ۱۰^{-۴})\left(\frac{۱}{۲}\right)\left(\frac{۰/۴\times ۱۰^{-۸}}{۴\times ۱۰^{-۸}}\right) = ۱\times ۱۰^{-۵}$$

$$\Rightarrow S = ۲\times ۱۰^{-۴} \pm ۱\times ۱۰^{-۵} = \boxed{۲(\pm ۰/۱)\times ۱۰^{-۴}}$$

۱-۸- طراحی آزمایش:

برای بهینه کردن پارامترهای مختلفی که روی سیگنال تأثیر دارند، به روش‌های مختلفی می‌توانیم عمل کنیم:

ساده‌ترین روش OVAT (One Variable At Time) است. اولین فرض در این روش این است که: همه پارامترها مستقل از هم هستند و روی هم تأثیر ندارند. سپس برای هرکدام از پارامترها یک مقدار در نظر گرفته و همه پارامترها، به جز یک پارامتر را در همان مقدار، ثابت نگه داشته و تنها یکی از پارامترها را تغییر می‌دهیم تا عدد بهینه آن را به‌دست آوریم. سپس برای این پارامتر، عدد بهینه را استفاده کرده و دوباره یک پارامتر دیگر را بررسی می‌کنیم.

۱. چون در این روش تعداد آزمایش‌ها خیلی زیاد می‌شود و ۲. چون نمی‌توان اثر پارامترها را روی هم مشاهده کرد و ۳. چون نمی‌توانیم پارامتر اصلی را تعیین کنیم، این روش خیلی قابل استفاده نیست و برای برطرف کردن این کمبودها، از روش‌های مختلف طراحی آزمایش استفاده می‌کنیم.

ساده‌ترین روش طراحی آزمایش Full Factorial Design نام دارد. در این روش اگر f تا فاکتور را در L تا level بررسی کنیم باید L^{f} تا آزمایش طراحی کنیم.

مثلاً اگر دو فاکتور B,A را در دو سطح ۲,۱ بررسی کنیم $۴ = ۲^{۲}$ تا آزمایش طراحی می‌کنیم.

$A \nearrow A_۱ \searrow A_۲$, $B \nearrow B_۱ \searrow B_۲$

	$A_۱$	$A_۲$	
$B_۱$	①	a	چون اختلاف نتیجه آزمایش دوم نسبت به آزمایش① ناشی از افزایش سطح A است.
$B_۲$	b	ab	اثر افزایش B,A را باهم نشان می‌دهیم.

فقط مربوط به افزایش سطح B است.

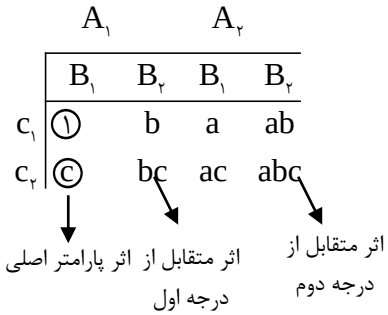
در آزمایشی که پاسخ آن را با a نمایش داده‌ایم اختلاف نتیجه نسبت بـه آزمـایش ۱ ناشـی از افـزایش سـطح A مـی‌باشـد. در آزمایش دیگر که پاسخ آن را با b نمایش داده‌ایم اختلاف نتیجه نسبت به آزمایش ۱ ناشی از افزایش سطح A و B مـی‌باشـد و در آزمایش آخر اثر افزایش همزمان A و B را مشاهده می‌کنیم.

به آزمایش‌های b,a اثر پارامترهای اصلی می‌گویند.

به آزمایش ab اثر متقابل از درجه اول می‌گویند.

هرچه درجات آزمایش بیش‌تر شود، اثر آن‌ها روی نتیجه آزمایش کم‌تر می‌شود.

مثلاً اگر ۳ فاکتور را هرکدام در دو سطح بررسی کنیم $۸ = ۲^۳$ آزمایش باید طراحی کنیم.



در این روش تعداد آزمایش‌ها خیلی زیاد است و وقت و هزینه زیادی صرف می‌شود. ضمن این‌که آزمایش‌هایی که درجـه بـالاتر دارند، اثر کم‌تری روی نتیجه آزمایش دارند.

طراحی آزمایش Fractional Factorial Design:

در این روش، آزمایش‌های با درجه بالاتر، که در روش Full Factorial Design وجـود داشـت حـذف مـی‌شـود چـون هرچـه درجات آزمایش بیش‌تر شود، اثر آن‌ها روی نتیجه آزمایش کم‌تر می‌شود. پس نسبت به طراحی آزمایش قبلی تعداد آزمایش‌هـا کم‌تر می‌شود و این مزیت این طراحی است.

آزمون‌های یک‌طرفه و دوطرفه:

آزمون‌هایی که در آن احتمال دو رخداد وجود دارد، آزمون دوطرفه نام دارد. مثل این‌کـه خطـای سیسـتماتیک وجـود دارد یـا خطای سیستماتیک وجود ندارد. اما آزمون‌های یک‌طرفه آزمون‌هایی است که در آن فقط یک احتمال وجود دارد مثل ایـن‌کـه استفاده از یک کاتالیزور در یک واکنش فقط سرعت را بیش‌تر خواهد نمود.

برای مقادیر Critical یا Table برای آزمون‌های یک‌طرفه و دوطرفه، تنها یک عدد گزارش شده که براسـاس آزمـون دوطرفـه گزارش کرده‌اند و باید بدانیم داده‌های Critical برای آزمون یک‌طرفه را چطور از این جدول به‌دست بیاوریم.

در جداول، داده‌های Critical را برحسب درصد اطمینان بیان کرده‌اند، مثلاً ٪۹۰ (یا همان ۰/۱) یا ٪۹۵ (یا همان ۰/۰۵) و یـا ٪۹۸ (که همان ۰/۰۲) و... است. حالا مثلاً اگر بخواهیم مقدار t را برای آزمون یک‌طرفـه بـا سـطح اطمینـان ٪۹۵ (یـا ۰/۰۵) به‌دست بیاوریم. طبق درجه آزادی، مقدار t را برای ۰/۰۵ پیدا می‌کنیم که مربوط به یک آزمون دوطرفه است. حالا بـرای پیـدا کـردن t بـرای آزمـون یـک‌طرفـه ۰/۰۵ (یـا هـر سـطح اطمینـانی کـه داشـتیم) را در ۲ ضـرب مـی‌کنـیم کـه مـثلاً در مورد $۰/۰۵ \Leftarrow ۰/۱ = ۲ \times ۰/۰۵$ می‌شود. حالا t مربوط به سـطح اطمینـان ۰/۱ (یـا همـان ٪۹۰) را بـه‌عنـوان t بـرای آزمـون یک‌طرفه به‌کار می‌بریم.

گاهی ممکن است، آزمون یک‌طرفه‌ای داشته باشیم (که برعکس اثر کاتالیزور که اثر افـزایش سـرعت را بررسـی مـی‌کنـد) کـه کاهش یک اتفاق را بررسی می‌کند. مثلاً اگر در یک واکنش یک عامل بازدارنده به‌کار مـی‌بـریم و مـی‌خـواهیم بـدانیم کـه آیـا سرعت را کاهش داده یا نه؟ در این موارد t را که از جدول به روش بالا به‌دست آوردیم را باید با علامت منفی (-) به‌کار ببریم.

مثال: بررسی کنید آیا اختلاف معنی‌دار بین نتایج به‌دست آمده از دو روشی که در جدول زیر نمایش داده شده، وجـود دارد یـا نه؟

شماره تولید	UV-Vis	FTIR
قرص شماره ۱	84.63	83.15
۲	84.38	83.72
۳	84.08	83.74
۴	84.41	84.20
۵	83.82	83.92
۶	83.55	84.16
۷	83.92	84.02
۸	83.69	83.60
۹	83.06	84.13
۱۰	84.03	84.24

نکته: چون در هر سری آزمایش هم روش و هم نمونه تغییر یافته نمی‌توانیم همه داده‌ها را با هم بررسی کنیم. و باید تـک‌تـک هر سری را بررسی کرده و $\bar{d}$ را برای هرکدام به‌دست آورده و سپس t را به‌کار ببریم.

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{S_d} \qquad S_d = ۰/۵۶۵۳$$

$$\bar{d} = ۰/۱۶۱$$

$$t_{exp} = \frac{۰/۱۶۱\sqrt{۱۰}}{۰/۵۷} = ۰/۸۸ \le t_{table} = ۲/۲۶ \Leftarrow \text{اصل صفر تأیید می‌شود}$$

پس اختلاف معنی‌دار وجود ندارد.

اختلاف ناشی از خطای راندوم است.

در این مثال نتایج جفت-جفت با یکدیگر متناظر می باشند.

فصل دوم

تعادلات شیمیایی

آنچه که در این فصل می‌خوانیم

- ☑ مقدمه
- ☑ حالت‌های استاندارد
- ☑ اثرات نمک در ثابت‌های تعادل واکنش‌ها
- ☑ رفتار گونه‌های بدون بار در محلول حاوی نمک
- ☑ اندازه‌گیری ضریب فعالیت گونه‌های فرار

با استفاده از GC

فصل دوم

تعادلات شیمیایی

مقدمه

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

ثابت تعادل $k = \frac{a_C \times a_D}{a_A \times a_B}$

زمانی یک واکنش شیمیایی به تعادل می‌رسد که پتانسیل شیمیایی مواد اولیه و پتانسیل شیمیایی فرآورده‌ها، یکسان باشد:

$$\mu_A + \mu_B = \mu_C + \mu_D$$

هدف، به‌دست آوردن ثابت تعادل است.

پتانسیل شیمیایی برابر است با:

پتانسیل شیمیایی استاندارد $\mu_i = k_i + RT\ln a_i$

$$\Rightarrow k_A + RT\ln a_A + k_B + RT\ln a_B = k_C + RT\ln a_C + k_D + RT\ln a_D$$

$$\Rightarrow k_A + k_B - k_C - k_D = RT\ln\frac{a_C.a_D}{a_A.a_B} \rightarrow \text{ثابت تعادل}$$

$$\Rightarrow \ln k_{eq} = \frac{k_A + k_B - k_C - k_D}{RT}$$

اگر $a_i = 1$ باشد $\Leftarrow \mu_i = k_i$ است که معمولاً آن را با μ_i° نشان می‌دهیم که همان پتانسیل شیمیایی استاندارد می‌باشد.

تفاوت غلظت و فعالیت: غلظت مقداری از یک گونه است که ما با محاسبه آن را تهیه کرده‌ایم اما ممکن است تمام این گونه‌ها حلال‌پوش نشده و به‌صورت Free Ion عمل نکنند و هم‌چنان به‌صورت Ion Pair در محلول باقی بمانند. مقدار Free Ion موجود فعالیت محلول است.

محاسبه k_i کار راحتی نیست. چون گونه‌ها باید حالت استاندارد داشته باشند.

حالت‌های استاندارد ($a_i = 1$):

ـ در نمونه محلول، باید مقدار حل‌شونده به سمت صفر میل کند.

ـ در نمونه گازی، باید فشار جزئی گونه به سمت صفر میل کند.

ـ در نمونه جامد، گونه باید کاملاً خالص باشد.

به‌خاطر رفع این مشکل، فعالیت را از این رابطه حساب می‌کنیم: