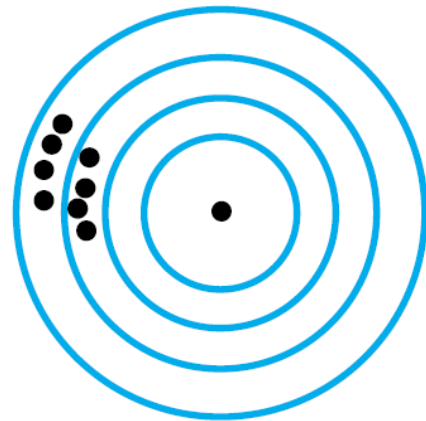


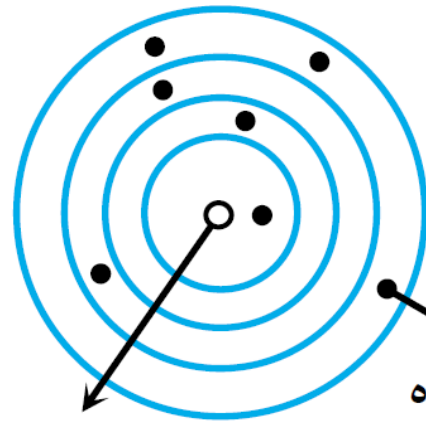
شیمی تجزیه جلسه دوم

انواع خطا در شیمی تجزیه

دقت (precision): عبارت است از نزدیکی یک اندازه گیری به سایر اندازه گیریها که به طریق یکسان بدست آمده باشند.



«دقت زیاد»



مقدار واقعی

«دقت کم»

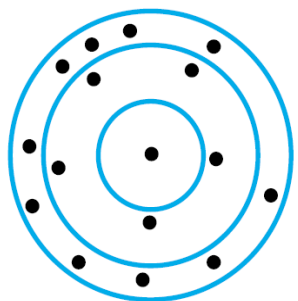
اندازه گیری شده

میزان توافق بین داده های اندازه گیری شده را نشان می دهد.

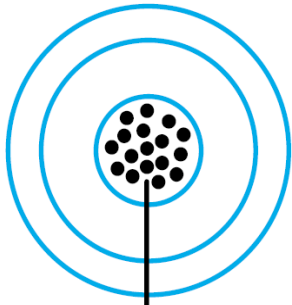
به عبارت دیگر دقت، بیانگر میزان تکرارپذیری داده هاست

صحت (accuracy):

بیانگر میزان نزدیکی یک اندازه گیری به مقدار حقیقی پذیرفته شده است و بر حسب خطای مطلق (E) بیان میگردد. برخلاف دقت، صحت را نمی توان هرگز دقیقاً معلوم کرد زیرا مقدار حقیقی یک کمیت هرگز معلوم نمی گردد. ولی دقت به راحتی با تکرار یک اندازه گیری قابل تعیین است.




صحت کم، دقت کم



صحت زیاد، دقت زیاد

$$E = x_i - \mu$$

مقدار حقیقی \rightarrow
مقدار اندازه گیری \rightarrow

 **مثال ۴:** یک روش تجزیه‌ای نتایجی می‌دهد که 0.5 mgr کمتر از مقدار واقعی است. در صورتیکه از این روش برای تجزیه 10.42 gr از سنگ

معدنی که حاوی 0.8% مس است، استفاده کنیم، خطای نسبی را تا چه حدی می‌توان تقلیل داد؟

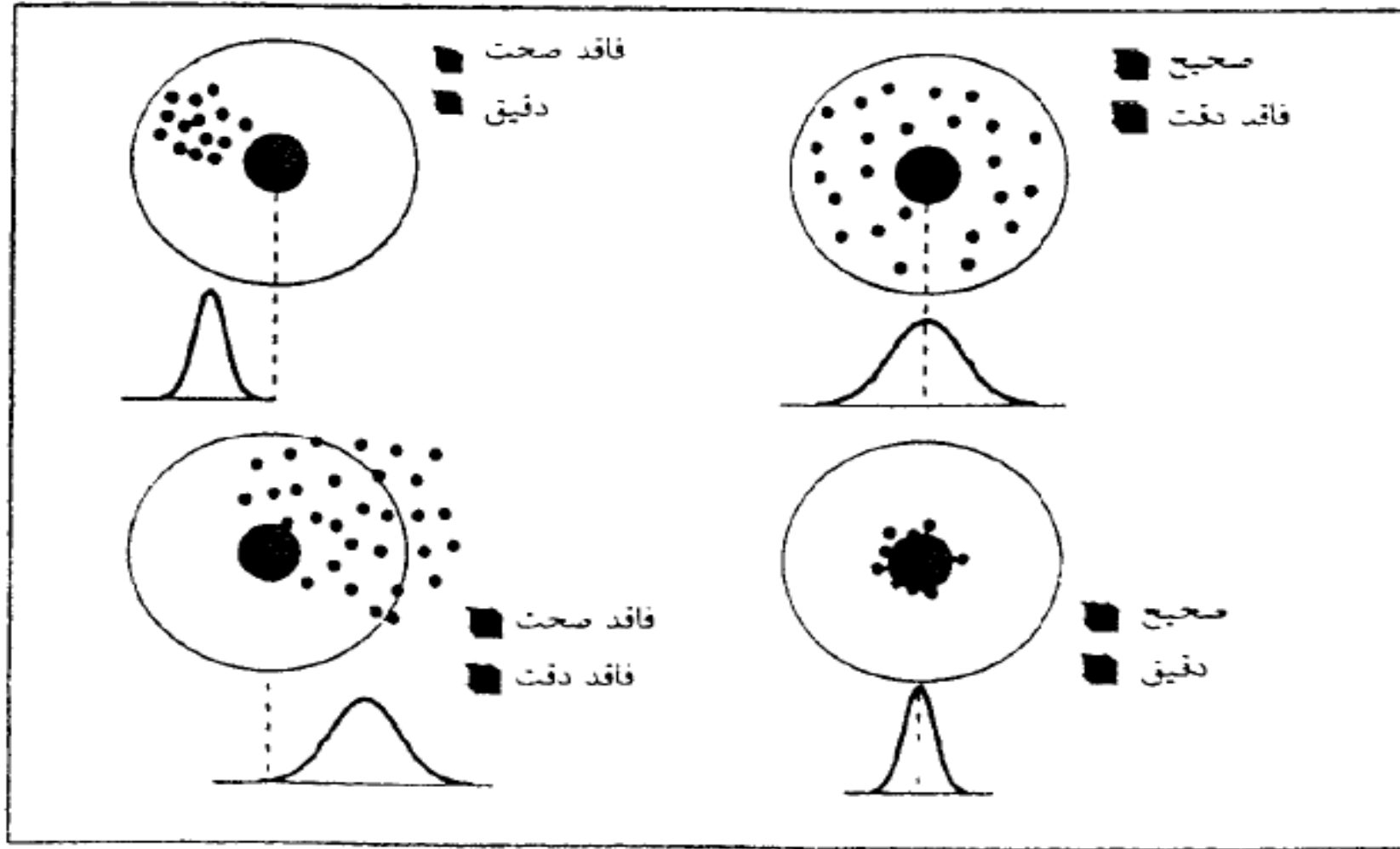
(۴) 0.5%

(۳) 0.1%

(۲) -4.8%

(۱) -0.1%

آیا رابطه مستقیمی بین صحت و دقت وجود دارد؟



«تفاوت دقت و صحت در سیستم اندازه گیری»

انواع خطاها:

1. خطای معین (systematic error or determined error):
2. خطای نامعین یا رندم (Random error):
3. خطای فاحش (gross error):

خطاهای معین

خطای معین (**Determined error**): این نوع خطاها روی صحت اندازه‌گیری تأثیر می‌گذارند. منابع معینی دارند که قابل شناسایی و برطرف می‌باشند: ۱- شخص (Personal)، ۲- دستگاه (Instrumental)، ۳- روش (Method)

روشهای شناسایی و از بین بردن خطای معین:

1. تجزیه مستقل
2. کالیبراسیون دستگاه
3. تجزیه نمونه های استاندارد
4. استفاده از نمونه های شاهد

مهمترین خطاهای شخصی

- عدم تشخیص رنگ
- نمونه برداری نادرست
- کم یا زیاد شستن رسوب در تجزیه وزنی
- درست نخواندن اعداد وسیله های مورد استفاده
- داشتن تمایلات و تعصبات شخصی
- گرد کردن اعداد به هنگام قرائت

مهمترین خطاهای دستگاهی

- دقیق نبودن حجم وسایل مورد استفاده
- تغییر شکل جداره ظرف در اثر حرارت دادن و خشک کردن آنها
- آلودگی سطوح داخلی وسایل مورد استفاده
- اثر مواد شیمیایی بر ظروف
- کاهش ولتاژ برای دستگاه های باتری دار
- وجود ناخالصی در مواد شیمیایی مورد استفاده
- خطا در استاندارد کردن محلول ها

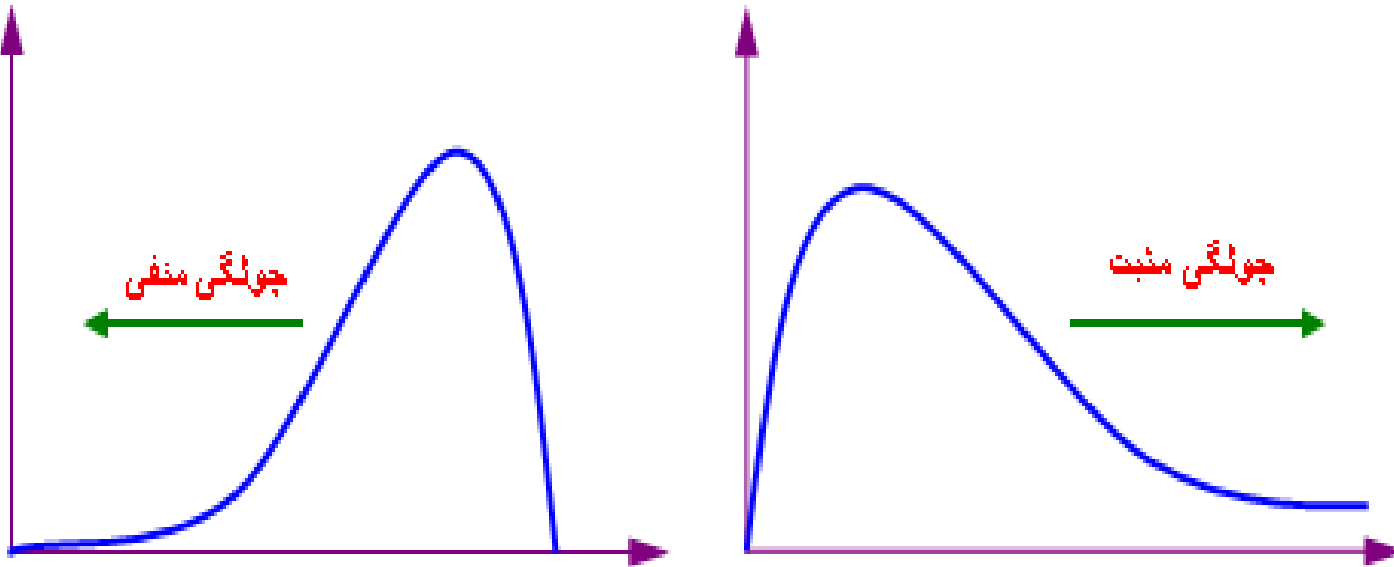
مهمترین خطاهای روشی

- کند بودن واکنش ها
- کامل انجام نشدن واکنش ها
- ناپایدار بودن گونه های مورد آزمایش
- ایجاد واکنش های جانبی
- حل شدن رسوب در اثر تغییرات PH در روشهای رسوبی
- جذب مواد خارجی و آب در تجزیه های رسوبی

• نکته:

• خطای معین دارای جهت و نظم خاصی بوده و فقط در یک جهت مثبت یا منفی اتفاق میافتد.

• اگر همه اندازه گیریها بزرگتر از مقدار واقعی یا اگر همه اندازه گیریها کوچکتر از مقدار واقعی بود، خطای معین یا سیستماتیک در اندازه گیری وجود دارد.



محاسبه خطای معین:

- **خطای مطلق:** تفاوت بین مقدار مشاهده شده و مقدار واقعی را نشان میدهد. میتواند منفی یا مثبت باشد
یعنی:

$$E = x_i - \mu$$

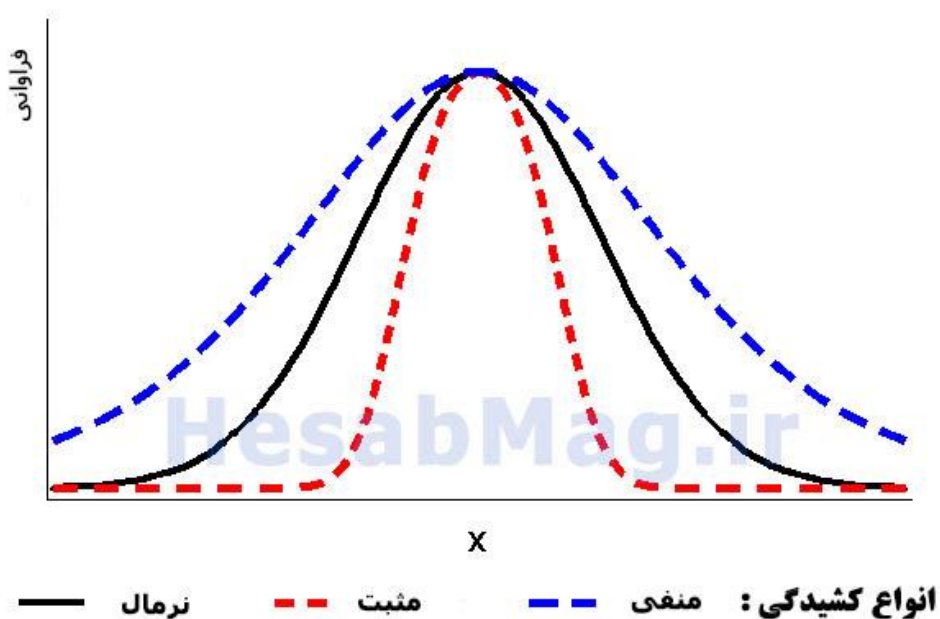
مقدار حقیقی →
مقدار اندازه‌گیری ↙

- **خطای نسبی:** برای مقایسه صحت از این نوع خطا استفاده می‌شود. در صورتی که خطای نسبی در روشهای دستگاهی کمتر از ۳ درصد و در روشهای کلاسیک کمتر از ۵ درصد باشد، صحت مورد تایید است.

$$E_r \text{ خطای نسبی} = \frac{E \text{ خطای مطلق}}{\mu \text{ مقدار واقعی}} = \frac{x_i - \mu}{\mu}$$

خطای نامعین (Random error):

- جهت و نظم معینی نداشته و قابل تعیین هم نمی‌باشند.
- معمولاً بسیار کوچک اند ولی اثر انباشتگی آنها باعث می‌گردد که داده‌های حاصل از اندازه‌گیری‌های مکرر در یک مجموعه به طور تصادفی حول میانگین نوسان کرده و منحنی خطای نرمال را بوجود آورند.



مهمترین خطاهای تصادفی

- تغییرات دما و فشار هوای آزمایشگاه
- آلوده بودن هوای آزمایشگاه به ماده ای که در آزمایش مورد نظر اثر دارد.
- ارتعاشات ساختمان به هنگام وزن کردن
- قطع لحظه ای برق به هنگام آنالیز دستگاهی

• نکته:

- خطاهای نامعین روی دقت آزمایش تأثیر میگذارند و از این رو با انحراف استاندارد در ارتباط هستند.
- میزان این نوع خطاها با تکرار آزمایش تا حدی کاهش مییابد.

مثال

- حجم ۵۰ میلی لیتر اسید سولفوریک را با استوانه مدرج ۴ بار خوانده شده و نتایج ۴۹/۸، ۴۹/۹، ۵۰/۱ و ۴۹/۸ بدست آمده است در این اندازه گیری چند درصد خطا وجود دارد؟

مراحل انجام تجزیه کمی

طرح مسأله

فاکتورها:

- مسأله چیست - چه چیز باید پیدا شود؟ کمیت یا کیفیت؟
- از اطلاعات در چه زمینه‌ای استفاده می‌شود؟ چه کسی از آن استفاده می‌کند؟
- چه زمانی مورد نیاز است؟
- تا چه اندازه باید از صحت و دقت برخوردار باشد؟
- بودجه چقدر است؟
- آنالیز باید با مراجعه‌کننده برای آنالیز به طور کارآمد مشورت کند.

انتخاب یک روش

فاکتورها:

- نوع نمونه
- اندازه نمونه
- آماده‌سازی نمونه
- غلظت و محدوده (حساسیت مورد نیاز)
- انتخاب‌پذیری مورد نیاز
- صحت و دقت مورد نیاز
- وسایل و ابزار مورد نیاز
- تجربه
- هزینه
- سرعت
- آیا نیاز به خودکار بودن است؟
- آیا روش ما در مقالات شیمی موجود می‌باشد؟
- آیا روش‌های استاندارد موجود هستند؟



مراحل انجام تجزیه کمی

تهیه نمونه نماینده

فاکتورها:

- نوع نمونه / همگن بودن / سایز
- نمونه آماری / خطاها

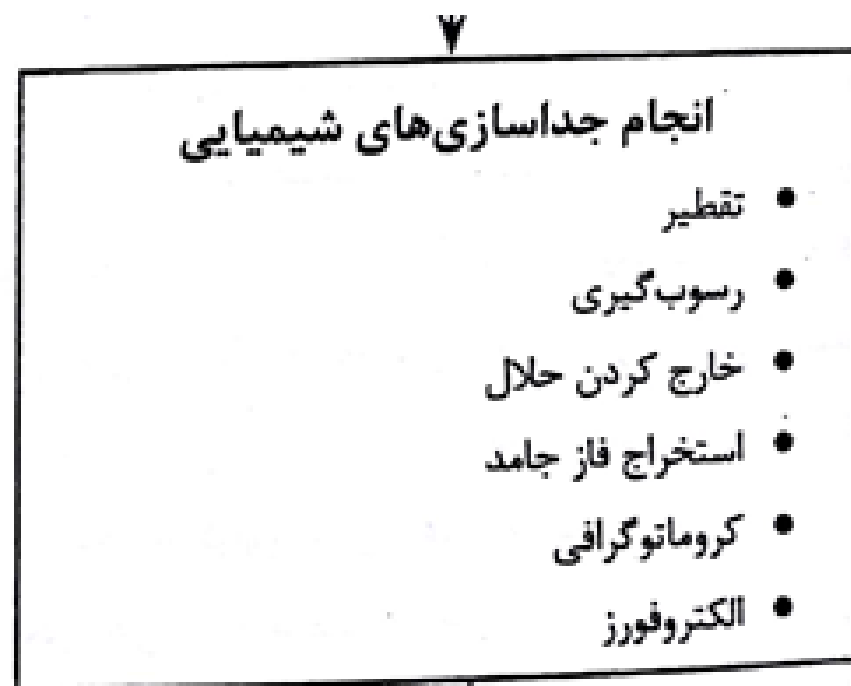
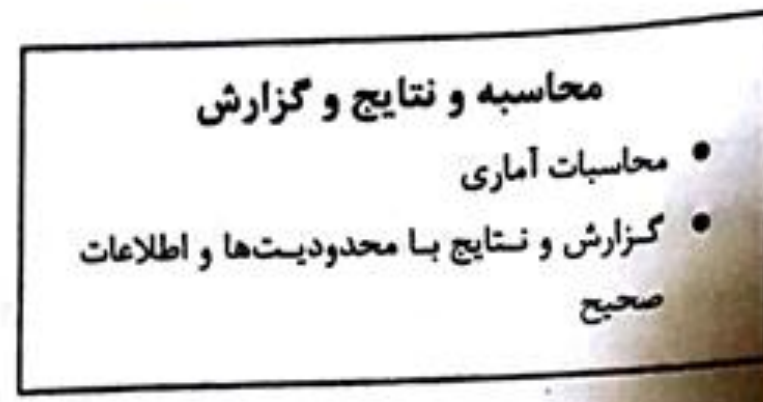
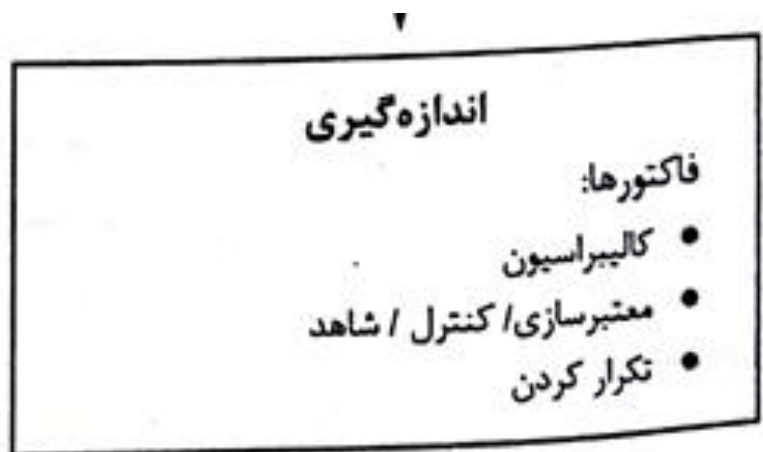


آماده‌سازی نمونه برای تجزیه

فاکتورها:

- جامد/ مایع یا گاز؟
- انحلال پذیری؟
- خاکستر یا هضم؟
- آیا جداسازی شیمیایی یا حذف مزاحمت‌ها لازم است؟
- آیا غلیظ کردن آنالیت لازم است؟
- آیا برای اندازه‌گیری مشتق‌سازی لازم است؟
- آیا تنظیم شرایط نمونه (pH یا افزودن شناساگر) لازم است؟

مراحل انجام تجزیه کمی



مراحل انجام تجزیه کمی:

1. انتخاب روش
2. تعیین نمونه نماینده (نمونه برداری)
3. تعیین نمونه آزمایشگاهی
4. تعیین نمونه های تکراری (توسط اندازه گیری های وزن یا حجم)
5. حل نمونه در حلال مناسب (تهیه محلول)
6. جداسازی مواد مزاحم
7. اندازه گیری خصوصیات آنالیت
8. محاسبه نتایج
9. برآورد اعتبار

انتخاب روش:

- الف) تعریف مسئله
- ب) بررسی نوشتارها
- ج) امتحان کردن روش کار
- د) تجزیه نمونه های استاندارد

بطور کلی عوامل موثر در انتخاب روش بصورت ذیل هستند:

1. دقت
2. تعداد نمونه ها
3. هزینه و وقت
4. مقدار نمونه
5. تعداد اجزایی که باید در یک نمونه تعیین شوند