

فصل ۱

مقدمه

شیمی تجزیه شامل جداسازی، شناسایی و تعیین مقدار نسبی اجزای سازنده یک نمونه از ماده است. تجزیه کیفی، هویت شیمیایی گونه‌ها را در نمونه آشکار می‌سازد. تجزیه کمی، مقدار نسبی یک یا چند گونه یا آنالیت را به صورت عددی معلوم می‌دارد. پیش از انجام تجزیه کمی، ابتدا لازم است اطلاعات کیفی به دست آید. معمولاً تجزیه کیفی و کمی شامل یک مرحله جداسازی نیز هست.

ما در این کتاب اصولاً به روشهای تجزیه کمی و همچنین به روشهای جداسازی تجزیه‌ای می‌پردازیم. مع‌هذا، به روشهای کیفی نیز گاهی اشاراتی خواهیم داشت.

الف نقش شیمی تجزیه در علوم

شیمی تجزیه نقش حیاتی در توسعه علوم دارد. به عنوان مثال، ویلهلم آسوالد^۱ در سال ۱۸۹۴ نوشت

شیمی تجزیه، یا هنر تشخیص مواد مختلف و تعیین اجزای سازنده آن، نقش اول را در کار بردهای مختلف علوم دارد، چرا که پاسخگوی سؤالاتی است که در هنگام اجرای فرایندهای شیمیایی برای مقاصد علمی و فنی مطرح می‌شود. اهمیت فوق‌العاده آن باعث شده است که از همان دوران نخستین تاریخ شیمی، مجدانه شروع به رشد و توسعه کند و سوابق موجود شامل بخش قابل ملاحظه‌ای از کارهای کمی است که تمامی علوم را در بر می‌گیرد.

از زمان آسوالد تاکنون، شیمی تجزیه از یک هنر به یک علم در زمینه‌های مختلف صنعت، طب و سایر علوم تحول و تکامل یافته است. برای روشن شدن موضوع، به ذکر چند مثال می‌پردازیم. برای تعیین کارایی وسایل کنترل دور، لازم است مقدار هیدروکربنها، اکسیدهای نیتروژن و مونوکسیدکربن موجود در گازهای آگروز اتومبیل اندازه‌گیری شوند. اندازه‌گیری کمی کنسیم یونیده در سرم خون، ما را در تشخیص مرض پاراتیروئید در بیماران یاری می‌کند. با

1. Wilhelm Ostwald

اجزای سازنده یک نمونه مورد اندازه‌گیری را اغلب آنالیت می‌نامند.

اندازه‌گیری کمی نیتروژن در مواد غذایی، میزان پروتئین موجود در آنها و در نتیجه ارزش غذایی آنها معلوم می‌شود. تجزیه فولاد در مرحله تولید، امکان تنظیم غلظت عناصری مانند کربن، نیکل و کروم را برای رسیدن به یک استحکام، سختی، مقاومت در برابر خوردگی و قابلیت مفتول شدن مطلوب فراهم می‌کند. مقدار مرکباتان موجود در گاز مصرفی خانه‌ها به طور مستمر تحت کنترل قرار می‌گیرد، تا از وجود مقدار معینی مرکباتان برای ایجاد بوی نامطبوع، که هشدار دهنده نشت گاز است، اطمینان حاصل کنند. کشاورزان متجدد، برنامه کود شیمیایی و آبیاری را به نحوی تنظیم می‌کنند که منطبق با نیاز گیاه در طی فصلهای رشد باشد. آنها این نیاز را از تجزیه کمی گیاه و خاکی که گیاه در آن می‌روید معلوم می‌کنند.

به علاوه، اندازه‌گیریهایی کمی دارای نقش حیاتی در بسیاری از کارهای پژوهشی در زمینه‌های شیمی، زیست‌شیمی، زیست‌شناسی، زمین‌شناسی و سایر علوم است. به عنوان مثال، شیمیدانان، مکانیسم واکنشهای شیمیایی را از طریق بررسی سرعت واکنش معلوم می‌کنند. سرعت مصرف واکنش‌دهنده‌ها یا سرعت ایجاد محصولات در یک واکنش شیمیایی می‌تواند از اندازه‌گیری کمی در فواصل زمانی برابر محاسبه شود. اندازه‌گیری کمی یونهای پتاسیم، کلسیم و سدیم در مایعات بدن حیوان باعث می‌شود تافیز یولوژیست نقش این یونها را در رسانایی علامات عصبی و انقباض و انبساط عضلانی مطالعه کند. دانشمندان رشته مواد در مطالعات مربوط به رفتار نیم‌رساناها، عمدتاً به تجزیه کمی ژرمانیم و سیلیسیم بلورین اتکا دارند. ناخالصی در این نیم‌رساناها، در گستره غلظت 10^{-6} تا 10^{-10} درصد است. باستان‌شناسان منشأ شیشه‌های آتشفشانی (آبزیان) را با سنجش غلظت عناصر فرعی در نمونه‌هایی که از نقاط مختلف گردآوری شده‌اند تعیین می‌کنند. از طرف دیگر، این اطلاعات، ردیابی مسیر تجارت ماقبل تاریخ ابزار و سلاحهای ساخته شده از آبزیان را ممکن می‌سازد.

بسیاری از شیمیدانان و زیست‌شیمیدانان بخش قابل توجهی از وقت خود را در آزمایشگاهها صرف گردآوری اطلاعات کمی برای سیستمهای مورد نظر خود می‌کنند. شیمی به عنوان ابزار ارزشمندی در خدمت تلاش فاضلانه چنین پژوهشگرانی است.

۱ ب طبقه‌بندی روشهای تجزیه کمی

نتایج یک تجزیه کمی را از دو اندازه‌گیری به دست می‌آوریم. یکی وزن یا حجم نمونه مورد اندازه‌گیری است. دوم، اندازه‌گیری کمیتی است که با مقدار ماده مورد تجزیه در آن نمونه متناسب می‌باشد. معمولاً، در مرحله دوم، تجزیه کامل می‌شود. شیمیدانان روشهای تجزیه را بر طبق طبیعت این اندازه‌گیری اخیر طبقه‌بندی می‌کنند. در یک روش وزنی، جرم آنالیت یا جرم ماده‌ای که به طور شیمیایی به آن ارتباط دارد تعیین می‌شود. در یک روش حجمی، حجم محلولی که دارای مقدار کافی واکنشگر برای واکنش کامل با آنالیت است اندازه‌گیری می‌شود. روشهای الکتروشیمیایی شامل اندازه‌گیری خواصی نظیر پتانسیل، جریان، مقاومت و مقدار الکتروسیته است. روشهای طیف‌بینی بر مبنای اندازه‌گیری برهم‌کنش بین تابش الکترومغناطیسی و آنها یا مولکولهای آنالیت و یا تولید چنین تابشی توسط آنالیت استوارند. بالاخره، باید به چند روش

تابش الکترو مغناطیسی شامل پرتو ایکس، فرابنفش، مرئی، زیرقرمز، میکروموج و تابش فرکانس رادیویی است.

روش را انتخاب کنید

یک نمونه نماینده برگزینید

یک نمونه آزمایشگاهی تهیه کنید

نمونه‌های مکرر به‌کار برید

نمونه‌ها را حل کنید

تداخل‌کننده‌ها را حذف کنید

خواص آنالیت را اندازه‌گیری کنید

نتایج را محاسبه کنید

قابلیت اطمینان نتایج را برآورد کنید

شکل ۱-۱ مراحل مختلف تجزیه کمی.

متفرقه نیز اشاره کرد. این روشها شامل اندازه‌گیری خواصی چون نسبت جرم به بار (طیف‌سنجی جرمی)، سرعت واپاشی پرتوزایی، گرمای واکنش، سرعت واکنش، رسانندگی گرمایی، فعالیت نوری و ضریب شکست است.

۱-ج مراحل در تجزیه کمی نوعی

یک تجزیه کمی شامل مراحل مختلف طبق شکل ۱-۱ است. گاهی می‌توانیم یک یا چند مرحله را کنار بگذاریم. هر چند، معمولاً در انجام موفقیت‌آمیز یک تجزیه، تمامی آنها نقش مهمی دارند.

۲۳ فصل مقدم این کتاب درسی به سه مرحله آخر شکل ۱-۱ توجه دارد. در مرحله اندازه‌گیری، یکی از خواص فیزیکی مذکور در بخش ۱-ب را تعیین می‌کنیم. در مرحله محاسبه، مقدار نسبی آنالیت در نمونه را محاسبه می‌نماییم. در مرحله پایانی، کیفیت نتایج و قابلیت اطمینان آنها را ارزیابی می‌کنیم. اکنون برای آنکه ایده‌ای از تجزیه کمی داشته باشید، هر یک از این مراحل را شرح می‌دهیم.

۱-ج-۱ انتخاب روش تجزیه

اولین مرحله حیاتی در هر تجزیه کمی، انتخاب روش است. انتخاب گاهی دشوار است و به تجربه و بصیرت شیمیدان بستگی دارد. از عوامل مهم در انتخاب روش، میزان صحت مورد انتظار است. متأسفانه، برای دستیابی به نتایج بسیار مطمئن، همواره لازم است که وقت زیادی نیز صرف شود. معمولاً، روش را بر اساس مصالحه بین میزان صحت و جنبه‌های اقتصادی انتخاب می‌کنند.

دومین عاملی که در ارتباط با جنبه‌های اقتصادی در نظر گرفته می‌شود تعداد نمونه‌های مورد تجزیه است. اگر تعداد نمونه‌ها زیاد باشد، در آن صورت می‌توان وقت زیادی را صرف عملیات مقدماتی نظیر نصب و درجه‌بندی دستگاهها و وسایل و همچنین تهیه محلولهای استاندارد کرد. اما، اگر فقط یک نمونه یا نهایتاً تعداد کمی نمونه داشته باشیم، شاید صلاح در انتخاب روشی باشد که مراحل مقدماتی را یا نداشته و یا حداقل ممکن داشته باشد. بالاخره، انتخاب روش را همواره پیچیدگی نمونه و همچنین تعداد اجزای مورد تجزیه در نمونه تعیین می‌کند. انتخاب روش را به‌طور مشروح در قسمت ۲۹ الف بحث می‌کنیم.

۱-ج-۲ نمونه‌برداری

برای دستیابی به اطلاعات ارزشمند، لازم است تجزیه بر روی نمونه‌ای انجام شود که ترکیب آن کاملاً معرف تمامی ماده‌ای که نمونه از آن انتخاب شده‌است باشد. هنگامی که ماده بزرگ و ناهمگن است، برای انتخاب نمونه نماینده باید سعی و دقت بسیار معظوف شود. به‌عنوان مثال، یک واگن قطار را در نظر بگیرید که محتوی ۲۵ تن کانی نقره است. خریدار و فروشنده باید بر روی قیمتی که اصولاً بر اساس مقدار نقره در محموله است توافق کنند. کانه خود فی‌نفسه ناهمگن است و از تعداد زیادی کلوخه در اندازه‌های مختلف و همچنین مقدار نقره متفاوت

عیار عبارت از فرایندی است که در آن مقدار یک ماده را که به نام مذکور است تعیین می‌کنند. برای مثال، آلیاز روی برای میزان روی آن تعیین عیار می‌شود.

تشکیل شده است. عیار این محموله بر مبنای نمونه‌ای با وزن در حدود یک گرم تعیین می‌شود. برای آنکه تجزیه معنی و مفهومی داشته باشد، لازم است این نمونه کوچک نمایندهٔ ۲۵ تن (یا تقریباً ۲۲۷۰۰۰۰۰۰g) کانه در محموله باشد. برداشت یک گرم ماده، که با دقت زیاد بازتاب متوسط مشخصات تقریباً ۲۳۰۰۰۰۰۰g محموله باشد، کار دشواری است و به یک برخورد دقیق و اصولی با کل محموله نیاز دارد.

مشکلات مربوط به نمونه برداری اغلب به دشواری مورد ذکر شده نیست. معهدا، نمونه برداری چه ساده باشد و چه پیچیده، شیمیدان قبل از آغاز عملیات تجزیه باید از اینکه نمونه آزمایشگاهی نمایندهٔ کل محموله است اطمینان یابد. مشروح روش نمونه برداری انواع مواد در قسمت ۳۰ الف ارائه شده است.

۱-ج-۳ تهیه نمونه آزمایشگاهی

یک نمونه جامد آزمایشگاهی را آسیاب می‌کنند تا اندازه ذرات آن کاهش یابد، سپس مخلوط می‌کنند تا همگن شود و قبل از انجام تجزیه بر روی آن، برای مدت زمانهای مختلف نگهداری می‌کنند. در هر یک از این مراحل، برحسب میزان رطوبت محیط، ممکن است جذب یا دفع سطحی آب اتفاق افتد. چون ممکن است جذب یا دفع آب باعث تغییرات شیمیایی در نمونه شود، لذا بهتر است نمونه‌ها را درست قبل از انجام تجزیه خشک کنیم. روش دیگر آنکه رطوبت نمونه را همزمان با انجام تجزیه بر روی نمونه، طبق یک روش جداگانه، اندازه‌گیری کنیم. اطلاعات بیشتر در زمینه آماده‌سازی نمونه برای انجام تجزیه و همچنین گرفتن رطوبت، دو فصل ۳۰ ارائه شده است.

۱-ج-۴ استفاده از نمونه‌های همتا

اکثر تجزیه‌های شیمیایی بر روی چندین نمونه همتا که وزن یا حجم آنها با دقت توسط ترازوی تجزیه و یا یک وسیلهٔ حجمی دقیق تعیین شده است انجام می‌شود. همتا سازی موجب ارتقای کیفیت نتایج و همچنین معیاری برای قابلیت اطمینان آنها خواهد شد.

مشروح چگونگی فنون اندازه‌گیری وزن یا حجم نمونه‌ها در قسمت‌های ۳۳ د و ۳۳ ح ارائه شده است.

نمونه‌های همتا قسمتهایی از یک ماده‌اند که از نظر مقدار تقریباً برابرند و همزمان و بر طبق یک روش یکسان تجزیه می‌شوند.

۱-ج-۵ تهیه محلولهای نمونه

بیشتر تجزیه‌ها بر روی محلول حاصل از نمونه‌ها انجام می‌شود. در حالت ایده‌آل، حلال باید تمامی نمونه (نه فقط آنالیت) را به سرعت و به‌طور کامل حل کند. شرایط انحلال باید در حد امکان ملایم باشد تا مانع از اتلاف آنالیت شود. متأسفانه، بسیاری از مواد مورد تجزیه، در حلالهای معمولی نامحلول‌اند. مواد سیلیکاتی، بسپارهای با جرم مولکولی زیاد یا نسوج حیوانی از این قبیل‌اند. در چنین موادی تبدیل آنالیت به حالت محلول می‌تواند یک امر دشوار و وقتگیر باشد. روشهای تجزیه و حل کردن نمونه‌ها در قسمت‌های مختلف فصل ۳۴ ذکر شده است.

۱-۶ حذف تداخل کننده‌ها

تعداد کمی از خواص شیمیایی و فیزیکی مهم در تجزیه‌های شیمیایی به گونه شیمیایی خاصی منحصر است. در عوض، واکنشهایی که به کار می‌رود و خواصی که اندازه‌گیری می‌شود شامل ویژگی گروهی از عناصر و ترکیبات است. گونه‌های غیر از آنالیت را که بر اندازه‌گیری نهایی مؤثرند تداخل کننده می‌نامند. تدابیری باید اندیشید تا قبل از اندازه‌گیری نهایی، آنالیت از تداخل کننده‌ها جدا شود. هیچ قاعده و قانون قطعی برای حذف تداخل کننده‌ها نمی‌توان ذکر کرد. به‌راستی، حل این مسئله می‌تواند دشوارترین مرحله یک تجزیه باشد. فصلهای ۲۶ تا ۲۸ روشهای جداسازی را شرح می‌دهد.

فنون یا واکنشهایی را که فقط برای یک آنالیت عمل می‌کنند ویژه می‌نامند. فنون یا واکنشهایی را که فقط برای عده معدودی آنالیت عمل می‌کنند گزینش‌پذیر می‌نامند.

۱-۷ درجه‌بندی و اندازه‌گیری

تمی نتایج حاصل از تجزیه به اندازه‌گیری نهایی X که یک خاصیت فیزیکی آنالیت است بستگی دارد. این خاصیت باید به صورت معین و تکرارپذیر با تغییر غلظت آنالیت c_A تغییر کند. در حالت ایده‌آل، خاصیت فیزیکی اندازه‌گیری شده مستقیماً با غلظت متناسب است. یعنی

$$c_A = kX$$

که در آن k ثابت تناسب است. برای روشهای تجزیه، به‌استثنای دو مورد، لازم است مقدار k به‌طور تجربی با استانداردهای شیمیایی که در آنها c_A معلوم است تعیین شود. این استثنائات شامل روشهای وزنی و کولونی هستند که به ترتیب در فصلهای ۴ و ۱۸ بحث شده‌اند. بنابراین، در اکثر تجزیه‌ها، فرایند تعیین مقدار k مرحله مهمی می‌باشد و به نام درجه‌بندی موسوم است.

۱-۸ محاسبه نتایج

معمولاً، محاسبه غلظت آنالیت با استفاده از داده‌های تجربی، به‌ویژه با ماشینهای محاسبه و کامپیوتر مدرن، یک امر ساده و سراسر است. چنین محاسباتی بر مبنای داده‌های خام که در مرحله اندازه‌گیری به دست آمده‌اند و همچنین استوکیومتری واکنش شیمیایی که تجزیه بر اساس آن انجام یافته است و بالاخره عوامل دستگاه استوار است. این محاسبات در طول کتاب ملاحظه می‌شود.

۱-۹ ارزیابی نتایج و برآورد میزان اطمینان آنها

نتایج تجزیه بدون برآورد میزان اطمینان آنها کامل نیست. شخص آزمایش کننده، برای آنکه داده‌ها ارزشمند باشند، لازم است میزان عدم قطعیت نتایج محاسبه شده را معلوم کند. فصلهای ۲ و ۳ مشروح روشهای انجام این امر مهم را که مرحله پایانی تجزیه است ارائه می‌دهد.

فصل ۲

خطا در تجزیه شیمیایی

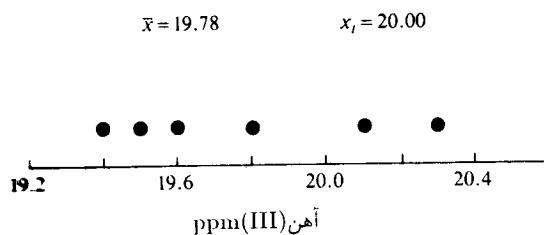
انجام تجزیه شیمیایی به طریقی که نتایج حاصل عاری از هرگونه خطا و عدم قطعیت باشد ممکن نیست. هدف آن است که این خطاها را در یک سطح قابل قبول حفظ و میزان آنها را با یک دقت قابل قبول ارزیابی کنیم. در این فصل طبیعت خطاهای تجربی و تأثیر آنها را بر نتایج حاصل از تجزیه مرور می‌کنیم.

تأثیر خطا بر داده‌های حاصل از تجزیه در شکل ۱-۲ ارائه شده است که نتایج اندازه‌گیری کمی آهن (III) را نشان می‌دهد. شش نمونه کاملاً یکسان از یک محلول آبی را که دقیقاً در 20000 ppm آهن (III) هستند با روش کاملاً یکسان تجزیه کردیم. ملاحظه کنید که نتایج در گستره‌ای، از حداقل 194 ppm تا حداکثر 20300 ppm آهن (III) قرار دارند. میانگین \bar{x} داده‌ها برابر با 1978 ppm است.

هر اندازه‌گیری با عدم قطعیت‌های متعددی همراه است که با هم جمع می‌شوند و موجب پراکندگی نتایج مطابق شکل ۱-۲ می‌گردند. عدم قطعیت‌های هر اندازه‌گیری هرگز کاملاً حذف نمی‌شود و در نتیجه عموماً مقدار حقیقی هر کمیتی نامعلوم باقی می‌ماند. مع هذا، مقدار احتمالی خطا در یک اندازه‌گیری می‌تواند برآورد شود. آن‌گاه، این امکان وجود دارد حدودی را معین کنیم که مقدار حقیقی یک کمیت اندازه‌گیری شده با یک سطح احتمال در آن حدود قرار می‌گیرد. برآورد قابلیت اعتماد داده‌های تجربی عمدتاً کار دشواری است. مع هذا، باید چنین برآوردی را داشته باشیم، چرا که داده‌های با قابلیت اعتماد نامعلوم فاقد ارزش‌اند. به علاوه، نتایجی که مخصوصاً صحیح نیستند ممکن است با مشخص شدن حدود عدم قطعیت آنها ارزش و

قسمت در میلیون (ppm) عبارت است از 20000 قسمت آهن (III) در میلیون قسمت از محلول.

مقدار حقیقی یک اندازه‌گیری هرگز به طور کامل معلوم نمی‌شود.



شکل ۱-۲ نتایج شش اندازه‌گیری مکرر برای آهن در نمونه‌های آبی محلول استاندارد با 20000 ppm آهن (III).

اعتبار بالایی برخوردار شوند.

متأسفانه، روش ساده و با کاربرد وسیع برای تعیین قابلیت اعتماد داده‌ها با قطعیت مطلق وجود ندارد. اغلب ارزیابی کیفیت نتایج تجربی همان میزان وقت و تلاش را می‌طلبد که گردآوری این داده‌ها و اطلاعات. قابلیت اعتماد را به طرق مختلف می‌توان تعیین کرد. از روشهای تجربی که ویژه تشخیص خطاست می‌توان استفاده نمود. استانداردهای با ترکیب معلوم را می‌توان تجزیه و نتایج به دست آمده را با ترکیب معلوم مقایسه کرد. صرف چند دقیقه وقت در کتابخانه و مراجعه به کتب و نشریات شیمی تجزیه می‌تواند سودمند باشد. درجه بندی دستگاه باعث ارتقای کیفیت داده‌ها می‌شود. بالاخره، آزمونهای آماری را می‌توان بر داده‌ها اعمال کرد. هیچ‌یک از این روشها ایده‌آل نیست و لذا در پایان باید در مورد میزان صحت نتایج قضاوت کرد. این قضاوتها به مرور با کسب تجربه بیشتر، دشوارتر و بدبینانه‌تر می‌شود.

یکی از نخستین سؤالاتی که باید قبل از شروع تجزیه به آن پاسخ داد این است که «حداکثر خطایی که من می‌توانم در نتایج به دست آمده بپذیرم چقدر است؟» جواب به این سؤال، زمان لزوم را که باید صرف تجزیه شود معین می‌کند. مثلاً، ده برابر کردن قابلیت اعتماد، ممکن است به ساعتها، روزها یا حتی هفته‌ها کار عملی اضافی منجر شود. هیچ‌کس نمی‌تواند وقت خود را برای حصول به داده‌هایی ضایع کند که قابلیت اعتماد آن بیش از حد مورد نیاز باشد. در این فصل، انواع خطاهایی که در تجزیه شیمیایی با آن روبرو هستیم و روشهای تشخیص خطا و فنون ارزیابی و گزارش مقدار آنها را مورد توجه قرار می‌دهیم [۱].

۲ الف تعریف اصطلاحات

شیمیدانان دو تا پنج نمونه (تکراری) از یک ماده را برای انجام تجزیه به کار می‌برند. به ندرت هر کدام از این نتایج در یک مجموعه با هم یکسان‌اند (شکل ۲-۱)، در نتیجه یک مقدار مرکزی یا «بهترین» را برای آن مجموعه به کار می‌برند. کار و تلاش بیشتری را که صرف تجزیه چندین نمونه تکراری می‌شود به دو صورت توجیه می‌کنیم. اول آنکه، مقدار مرکزی یک مجموعه باید مطمئنتر از هر یک از نتایج به تنهایی باشد. دوم آنکه، اختلاف در داده‌ها باید ملاک و میزانی از عدم قطعیت موجود در مقدار مرکزی باشد. میانگین یا میانه هر کدام می‌تواند نقش مقدار مرکزی را در مجموعه‌ای از اندازه‌گیریهای مکرر داشته باشد.

۲ الف-۱ میانگین و میانه

میانگین، میانگین حسابی و متوسط (\bar{x}) با هم مترادف‌اند و از تقسیم حاصل جمع نتایج به دست آمده از اندازه‌گیریهای مکرر بر تعداد اندازه‌گیریها در مجموعه به دست می‌آید:

نماد $\sum x_i$ به معنی جمع کردن تمامی مقادیر x_i تکراری است.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (1-2)$$

که در آن x_i نشانگر هر یک از مقادیر x است که یک مجموعه با N اندازه‌گیری تکراری را می‌سازند.

میانه یک مجموعه از داده‌ها، در صورتی که داده‌ها برحسب اندازه مرتب شده باشند، نتیجه وسطی خواهد بود. تعداد داده‌هایی که بزرگتر یا کوچکتر از میانه هستند با هم برابرند. برای تعداد نتایج فرد، میانه را مستقیماً می‌توان تعیین کرد. برای تعدادی نتایج زوج، میانگین زوج وسطی استفاده می‌شود.

میانه عبارت است از مقدار میانی در یک مجموعه از داده‌ها که به ترتیب افزایشی یا کاهش‌ی مرتب شده باشند.

مثال ۱-۲

میانگین و میانه را برای داده‌های نشان داده شده در شکل ۱-۲ محاسبه کنید.

$$\begin{aligned} \text{میانگین} = \bar{x} &= \frac{1974 + 1975 + 1976 + 1978 + 2001 + 2003}{6} \\ &= 1978 \approx 1978 \text{ ppm Fe} \end{aligned}$$

چون تعداد اندازه‌گیریها در مجموع زوج است، لذا میانه، متوسط زوج وسطی خواهد بود:

$$\text{میانه} = \frac{1976 + 1978}{2} = 1977 \text{ ppm Fe}$$

در حالت ایده‌آل، میانگین و میانه یکسان‌اند. غالباً، به‌ویژه هنگامی که تعداد اندازه‌گیریها در مجموعه کم باشد، از هم متفاوت‌اند.

الف-۲ دقت

دقت، توافق میان دو یا چند اندازه‌گیری را که با روش کاملاً یکسان به‌دست آمده‌اند ارائه می‌دهد. برای بیان دقت از طرق مختلف می‌توان استفاده کرد.

دقت عبارت از نزدیکی یک اندازه‌گیری به سایر اندازه‌گیریهاست که به‌طریق یکسان به‌دست آمده باشند.

انحراف استاندارد (s)

انحراف استاندارد یک اصطلاح آماری است که عالمان و مهندسان آن را به‌عنوان معیاری از دقت به‌کار می‌برند. برای مجموعه کوچکی از داده‌ها، انحراف استاندارد نمونه s را با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌کنیم:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (2-2)$$

که در آن $x_i - \bar{x}$ عبارت از انحراف از میانگین مربوط به اندازه‌گیری i ام است.

واریانس (s^۲)

واریانس به‌عنوان مربع انحراف استاندارد تعریف می‌شود:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \quad (3-2)$$

معادله ۲-۲ برای مجموعه کوچکی از داده‌ها قابل اجراء است. مفهوم آن این است که انحرافهای x_i ها را از میانگین به‌دست آورید، مجذور نمایید، با هم جمع کنید، حاصل جمع را بر $N - 1$ تقسیم کنید و ریشه دوم آن را به‌دست آورید. کمیت $N - 1$ به‌نام تعداد درجات آزادی نامیده می‌شود.

بسیاری از ماشینهای محاسباتی علمی و بسته‌های نرم‌افزار کامپیوتر، تابع انحراف استاندارد را در خود دارند. اگر شما از آن برای محاسبه انحراف استاندارد مجموعه کوچکی از داده‌ها استفاده می‌کنید، توجه داشته باشید که در این نرم‌افزارها به‌جای تعداد اندازه‌گیری N ، درجه آزادی به‌کاررفته است.

جدول ۱-۲ روشهای بیان دقت و صحت.*

| غلظت Fe, ppm | | انحراف از میانگین | |
|--------------|--------------------|-------------------|-----------------------------------|
| x_i | | $ x_i - \bar{x} $ | $(x_i - \bar{x})^2$ |
| x_1 | ۱۹٫۴ | ۰٫۳۸ | ۰٫۱۴۴۴ |
| x_2 | ۱۹٫۵ | ۰٫۲۸ | ۰٫۰۷۸۴ |
| x_3 | ۱۹٫۶ | ۰٫۱۸ | ۰٫۰۳۲۴ |
| x_4 | ۱۹٫۸ | ۰٫۰۲ | ۰٫۰۰۰۴ |
| x_5 | ۲۰٫۱ | ۰٫۳۲ | ۰٫۱۰۲۴ |
| x_6 | ۲۰٫۳ | ۰٫۵۲ | ۰٫۲۷۰۴ |
| | $\sum x_i = ۱۱۸٫۷$ | | $\sum (x_i - \bar{x})^2 = ۰٫۶۲۸۴$ |

$$\text{میانگین} = \bar{x} = ۱۱۸٫۷/۶ = ۱۹٫۷۸ \approx ۱۹٫۸ \text{ ppm Fe}$$

$$\text{انحراف استاندارد} = s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{۰٫۶۲۸۴}{۶ - 1}}$$

$$= \sqrt{۰٫۱۲۵۷} = ۰٫۳۵۴ \approx ۰٫۳۵ \text{ ppm Fe}$$

$$\text{واریانس} = s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} = \frac{۰٫۶۲۸۴}{۶ - 1} = ۰٫۱۲۵۷ \approx ۰٫۱۳ \text{ (ppm Fe)}^2$$

$$\text{یا گستره} = w = ۲۰٫۳ - ۱۹٫۴ = ۰٫۹ \text{ ppm Fe}$$

$$\text{انحراف استاندارد نسبی} = \frac{s}{\bar{x}} \times ۱۰۰۰ \text{ ppt} = \frac{۰٫۳۵۴}{۱۹٫۷۸} \times ۱۰۰۰ = ۱۷٫۹ \approx ۱۸ \text{ ppt}$$

$$\text{ضریب تغییر} = CV = \frac{s}{\bar{x}} \times \%۱۰۰ = \frac{۰٫۳۵۴}{۱۹٫۷۸} \times \%۱۰۰ \approx \%۱٫۸$$

$$\text{خطای مطلق}^{**} = ۱۹٫۷۸ - ۲۰٫۰۰ = -۰٫۲۲ = -۰٫۲ \text{ ppm Fe}$$

$$\text{خطای نسبی} = \frac{۱۹٫۷۸ - ۲۰٫۰۰}{۲۰٫۰۰} \times \%۱۰۰ = \% - ۱٫۱$$

* برای دسترسی به مآخذ داده‌ها به شکل ۱-۲ مراجعه کنید.

** می‌دانیم نمونه دارای ppm ۲۰٫۰۰ آهن است.

انحراف از میانگین را می‌توان از تفاضل میانگین یک مجموعه از اندازه‌گیری از هر یک از اندازه‌گیریها به دست آورد.

جدول ۱-۲ چگونگی محاسبه انحراف استاندارد و واریانس برای داده‌های شکل ۱-۲ را نشان می‌دهد. انحراف استاندارد مساوی ppm Fe ۰٫۳۵، واریانس مساوی $(\text{ppm Fe})^2$ ۰٫۱۳ و درجه آزادی $(N - 1)$ مساوی ۵ است. اهمیت این سه اصطلاح در آمار، در قسمت ۳ الف بحث شده است.

توجه کنید که انحراف استاندارد و داده‌ها هر دو آحاد یکسانی دارند، در حالی که آحاد واریانس، مربع آحاد داده‌هاست. عالمان و مهندسان، برای سنجش دقت، انحراف استاندارد را به واریانس ترجیح می‌دهند، زیرا به واسطه یکسان بودن آحاد، ارتباط دقت یک اندازه‌گیری به خود آن اندازه‌گیری ساده‌تر است. از طرف دیگر، همچنان که خواهیم دید، واریانس دارای برتری جمع‌پذیری است.

روش دیگر بیان انحراف استاندارد

برای محاسبه s توسط ماشین حسابی که فاقد کلید انحراف استاندارد است استفاده از معادله ۲-۲ با نوآوری زیر ساده تر است:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}}{N-1}} \quad (۴-۲)$$

مثال ۲-۲

با به دست آوردن جذب (x_i) محلولهای تکراری یک کمپلکس رنگی آهن، داده‌های زیر به دست آمد (به فصل ۲۲ مراجعه کنید). میانگین و انحراف استاندارد را برای پنج داده تعیین نمایید. برای اعمال معادله ۴-۲، ابتدا $\sum x_i^2$ و $(\sum x_i)^2/N$ را محاسبه می‌کنیم.

| محلول | x_i | x_i^2 |
|-------|--------------------|-------------------------|
| ۱ | ۰٫۷۵۲ | ۰٫۵۶۵۵۰۴ |
| ۲ | ۰٫۷۵۶ | ۰٫۵۷۱۵۳۶ |
| ۳ | ۰٫۷۵۲ | ۰٫۵۶۵۵۰۴ |
| ۴ | ۰٫۷۵۱ | ۰٫۵۶۴۰۰۱ |
| ۵ | ۰٫۷۶۰ | ۰٫۵۷۷۶۰۰ |
| | $\sum x_i = ۳٫۷۷۱$ | $\sum x_i^2 = ۲٫۸۴۴۱۴۵$ |

$$\begin{aligned} \bar{x} &= ۳٫۷۷۱/۵ = ۰٫۷۵۴۲ \approx ۰٫۷۵۴ \\ \frac{(\sum x_i)^2}{N} &= \frac{(۳٫۷۷۱)^2}{۵} = ۲٫۸۴۴۰۸۸۲ \\ s &= \sqrt{\frac{۲٫۸۴۴۱۴۵ - ۲٫۸۴۴۰۸۸۲}{۵-۱}} \\ &= \sqrt{\frac{۰٫۰۰۰۰۵۶۸}{۴}} = ۰٫۰۰۳۷۷ \approx ۰٫۰۰۳۸ \end{aligned}$$

ملاحظه کنید که اختلاف میان $\sum x_i^2$ و $(\sum x_i)^2/N$ در مثال ۲-۲ خیلی کم است. اگر قبل از کسر کردن این اعداد از یکدیگر آنها را گرد می‌کردیم، خطای عمده‌ای در مقدار محاسبه شده s داشتیم. برای پرهیز از این نوع خطا، هرگز از معادله ۴-۲ برای محاسبه انحراف استاندارد اعدادی که دارای پنج رقم یا بیشتر هستند استفاده نکنید. در عوض، معادله ۲-۲ را به کار برید. * ضمناً توجه داشته باشید که ماشین حسابهای دستی و کامپیوترهای کوچک که تابع

این یک مشکل کلی است. هرگاه تفاضل دو عدد بزرگ را که تقریباً با هم برابرند محاسبه می‌کنیم، نتیجه به دست آمده با عدم قطعیت نسبتاً بزرگی همراه است.

* در مجموعه‌ای از داده‌ها، معمولاً دو یا سه رقم نخست با هم یکسان‌اند. به جای استفاده از معادله ۲-۲، می‌توانیم این ارقام یکسان را کنار بگذاریم و ارقام باقیمانده را در معادله ۴-۲ به کار ببریم. مثلاً انحراف استاندارد برای داده‌های مثال ۲-۲ را می‌توان بر مبنای ۰٫۵۲، ۰٫۵۶، ۰٫۵۲، ۰٫۵۲ و الی آخر و یا حتی ۰٫۵۲، ۰٫۵۶ و الی آخر انجام داد.

انحراف استاندارد را در خود دارند معمولاً اشکالی از معادله ۲-۴ را به کار می‌گیرند. بنابراین، هنگامی که از این وسایل برای محاسبه انحراف استاندارد داده‌هایی استفاده می‌شود که دارای پنج رقم با معنی یا بیشتر هستند، خطای عمده‌ای را در مقدار s باید انتظار داشت.

انحراف استاندارد نسبی (RSD)

شیمیدانان اغلب انحراف استاندارد را به صورت نسبی و نه مطلق آن ذکر می‌کنند. ما انحراف استاندارد نسبی را از تقسیم انحراف استاندارد بر میانگین مجموعه‌ای از داده‌ها محاسبه می‌کنیم. اغلب انحراف استاندارد نسبی بر حسب قسمت در هزار (ppt) یا درصد بیان می‌شود.
مثلاً

$$RSD = (s/\bar{x}) \times 1000 \text{ ppt}$$

وقتی که انحراف استاندارد نسبی در 100% ضرب شود، به نام ضریب تغییر (CV) نامیده می‌شود.

$$CV = (s/\bar{x}) \times 100 \quad (5-2)$$

انحراف استاندارد نسبی برای داده‌های جدول ۲-۱ برابر با 18 ppt است. ضریب تغییر برای مجموعه 18% است.

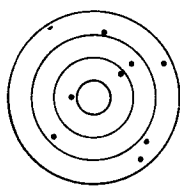
انحراف استاندارد نسبی در مقایسه با انحراف استاندارد مطلق اغلب، تصویر روشتری از کیفیت داده‌ها ارائه می‌دهد. مثلاً فرض کنید که نمونه‌ای محتوی تقریباً 50 mg مس است و انحراف استاندارد برای تعیین مس، 2 mg باشد. مقدار CV برای این نمونه 4% است. برای نمونه‌ای که محتوی 10 mg مس است CV برابر با 20% است.

دامنه یا گستره (w)

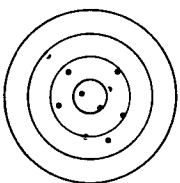
دامنه یا گستره مجموعه‌ای از داده‌ها عبارت از تفاضل میان بزرگترین مقدار و کوچکترین مقدار در مجموعه است. پس دامنه داده‌ها در جدول ۲-۱ برابر با 9 ppm آهن است.

۲الف-۳ صحت

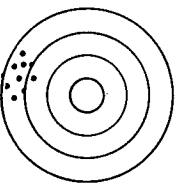
شکل ۲-۲ تفاوت کلی میان صحت و دقت را نشان می‌دهد. صحت نشانگر میزان نزدیکی یک اندازه‌گیری به مقدار حقیقی یا پذیرفته شده است و بر حسب خطا بیان می‌شود. صحت توافق بین یک نتیجه و مقدار حقیقی آن را اندازه می‌گیرد. دقت نزدیکی و توافق میان چندین نتیجه را که به طریق یکسان به دست آمده‌اند شرح می‌دهد. دقت به راحتی با تکرار یک اندازه‌گیری تعیین می‌شود. در مقابل، صحت را هرگز نمی‌توان دقیقاً تعیین کرد، زیرا مقدار حقیقی یک کمیت هرگز دقیقاً معلوم نمی‌شود. به جای آن مقدار پذیرفته شده به کار می‌رود.



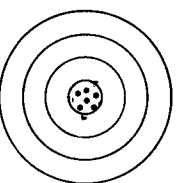
صحت کم، دقت کم



صحت زیاد، دقت کم



صحت کم، دقت زیاد



صحت زیاد، دقت زیاد

شکل ۲-۲ صحت و دقت.

خطای مطلق

خطای مطلق، E در اندازه‌گیری کمیت x_i ، مطابق معادله زیر است:

$$E = x_i - x_t \quad (۶-۲)$$

که در آن x_t مقدار حقیقی یا پذیرفته شده آن کمیت است. با مراجعه به جدول ۲-۱، ملاحظه می‌کنیم که خطای مطلق ppm Fe ۰۲- است. توجه کنید در مورد خطای مطلق علامت را حفظ می‌کنیم (برخلاف سنجش دقت). پس، علامت منفی در مثال نشان می‌دهد که نتیجه تجربی کوچکتر از مقدار پذیرفته شده است.

در اینجا اصطلاح «مطلق» مفهوم دیگری غیر از آنچه در ریاضی مطرح است دارد. مقدار مطلق در ریاضی به معنی بزرگی عدد بدون توجه به علامت آن است. به نحوی که ما به‌کار خواهیم برد، خطای مطلق عبارت از تفاضل میان یک نتیجه تجربی و مقدار پذیرفته شده آن با حفظ علامت است.

خطای نسبی

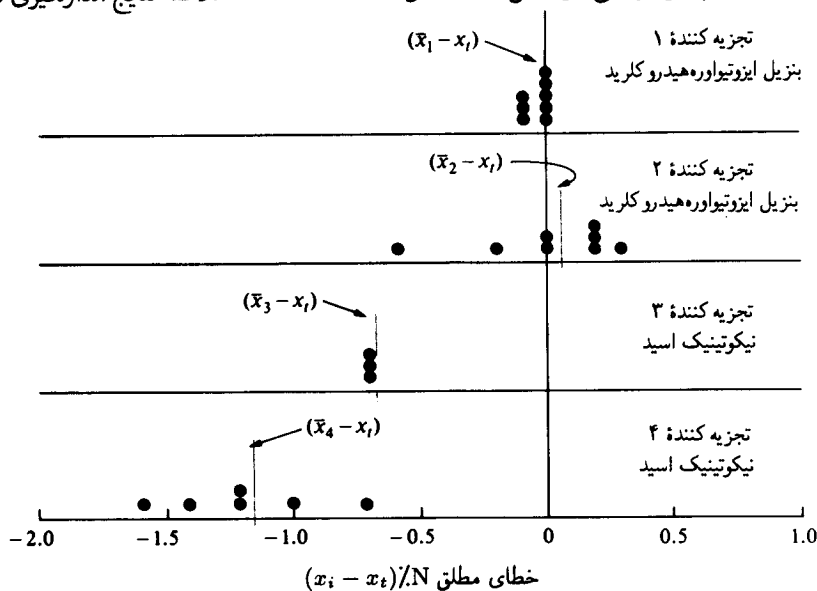
خطای نسبی E_r غالباً کمیت مفیدتری از خطای مطلق است. درصد خطای نسبی مطابق رابطه زیر است:

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times \%100 \quad (۷-۲)$$

خطای نسبی ضمناً به صورت قسمت در هزار (ppt) نیز بیان می‌شود. پس، خطای نسبی برای میانگین داده‌ها در جدول ۲-۱ به صورت ۱٫۱-٪ یا ۱۱ ppt- گزارش می‌شود.

۲ الف-۴ انواع خطاها در داده‌های تجربی

دقت یک اندازه‌گیری به سهولت از مقایسه داده‌های حاصل از آزمایشهای مکرر تعیین می‌شود. متأسفانه، برآورد صحت آن چنان آسان نیست. برای تعیین صحت، لازم است مقدار حقیقی را بدانیم و این دقیقاً آن چیزی است که ما در جستجوی آن هستیم. فرض اینکه، اگر ما جواب را به دقت بدانیم، آن را با صحت نیز می‌دانیم، اغوا کننده است. خطر یک چنین فرضی در شکل ۲-۳ نشان داده شده است که خلاصه نتایج اندازه‌گیری نیتروژن



شکل ۲-۳ خطای مطلق در تعیین نیتروژن به روش میکروکدال. هر نقطه خطای مربوط به یک اندازه‌گیری تنها را نشان می‌دهد. هر خط عمودی که علامت $(\bar{x}_i - x_t)$ را دارد انحراف متوسط مطلق مجموعه از مقدار حقیقی است. [۲]

در دو ترکیب خالص را منعکس کرده است. مطابق شکل، نقطه‌ها خطای مطلق مربوط به نتایج تکراری را که توسط چهار تجزیه کننده به دست آمده است نشان می‌دهد. ملاحظه کنید که تجزیه کننده ۱ دقت و صحت نسبتاً زیادی دارد. تجزیه کننده ۲ دارای دقت کم، اما صحت خوب است. نتایج مربوط به تجزیه کننده ۳ خیلی به یکدیگر نزدیک‌اند. دقت عالی است، اما میانگین عددی داده‌ها بسیار ناصحیح است. نتایج به دست آمده توسط تجزیه کننده ۴ از دقت و صحت کمی برخوردار است.

خطاهای نامعین خطاهایی هستند که بر دقت اندازه‌گیریها اثر می‌گذارند.

شکلهای ۱-۲ و ۳-۲ نشان می‌دهند که تجزیه‌های شیمیایی تحت تأثیر حداقل دو نوع خطا قرار دارند. یک نوع، به نام خطای نامعین (یا تصادفی) است و باعث می‌شود که داده‌ها کم و بیش به صورت متقارن در اطراف مقدار میانگین پراکنده گردند. با مراجعه مجدد به شکل ۳-۲ ملاحظه می‌کنید که پراکندگی در داده‌های تجزیه کننده ۱ و ۳ خیلی کمتر از مورد تجزیه کننده‌های ۲ و ۴ است.

دقت داده‌ها منعکس کننده خطای نامعین در یک تجزیه است. مثلاً، انحراف استاندارد نسبی برابر با 18ppm آهن، که در جدول ۱-۲ محاسبه شده است، معیار معتبری از خطاهای نامعین مربوط به این روش برای تعیین آهن است.

نوع دوم خطا، به نام خطای معین (یا سیستماتیک) نامیده شده است و باعث می‌شود که میانگین مجموعه داده‌ها از مقدار پذیرفته شده متفاوت گردد. مثلاً، داده‌ها در شکل ۱-۲ دارای خطای معین در حدود 22ppm Fe است. نتایج به دست آمده توسط تجزیه کننده‌های ۱ و ۲ در شکل ۳-۲ دارای خطای معین کمی هستند. در حالی که داده‌های تجزیه کننده‌های ۳ و ۴ به ترتیب خطای معین در حدود 7ppm و 2ppm - نشان می‌دهند.

خطاهای ناخالص معمولاً فقط یک نتیجه را در یک مجموعه از داده‌های مکرر تحت تأثیر قرار می‌دهند و باعث می‌شوند که آن نتیجه به نحو بارزی از سایر نتایج در آن مجموعه متفاوت باشد.

نوع سوم خطا، خطای ناخالص است. تفاوت خطاهای ناخالص با خطاهای معین و نامعین در این است که این خطاها فقط گاهی بروز می‌کنند، اغلب بزرگ‌اند و ممکن است باعث شوند که یک نتیجه یا خیلی بزرگ شود یا خیلی کوچک. خطاهای ناخالص به دور افتادن نتایجی منجر می‌شوند که با تمامی داده‌های حاصل از اندازه‌گیری مکرر در یک مجموعه تفاوت فاحش دارند. هیچ آثاری از وجود خطای ناخالص در شکلهای ۱-۲ و ۳-۲ نیست.

۲ ب خطاهای معین

خطاهای معین منبع معینی دارند که قابل شناسایی است. این نوع خطاها باعث می‌شوند تا تمامی نتایج حاصل از اندازه‌گیریهای تکراری یا خیلی بالا باشند و یا خیلی پایین. نظر به اینکه این خطاها تک‌جهتی‌اند، آنها را خطاهای سیستماتیک نیز می‌گویند.

مثلاً، آخرین دو مجموعه داده‌ها در شکل ۳-۲ حاکی از خطای معین منفی است. منبع احتمالی این خطای سیستماتیک را می‌توان در طبیعت شیمیایی نمونه، یعنی نیکوتینیک اسید، جستجو کرد. روش مورد استفاده شامل تجزیه نمونه توسط سولفوریک اسید گرم و غلیظ است که نیتروژن را به آمونیوم سولفات تبدیل می‌کند. سپس در مرحله اندازه‌گیری مقدار آمونیوم در آمونیوم سولفات تعیین می‌شود. تجارب نشان داده است که ترکیبات حاوی حلقه پیریدین (مانند

خطاهای معین، یا سیستماتیک، بر صحت نتایج اثر می‌گذارند.

نیکوتینیک اسید) به طور کامل توسط سولفوریک اسید تجزیه نمی شوند، مگر آنکه احتیاطهای خاصی را در نظر گرفته باشیم. بدون این احتیاطها نتایج پایین خواهد بود. بسیار محتمل است که خطاهای منفی، $(\bar{x}_t - x_t)$ و $(\bar{x}_r - x_t)$ در شکل ۲-۳ خطاهای معین اند که می توانند از تجزیه ناقص ناشی شوند.

۲-۱ منابع خطای معین

سه نوع خطای معین وجود دارد. (۱) خطای دستگاه که به واسطه نقص وسایل اندازه گیری و ناپایداری سیستم تأمین نیروی برق ایجاد می شود. (۲) خطاهای روش که برخاسته از رفتار غیر ایده آل شیمیایی و فیزیکی سیستمهای تجزیه ای است. (۳) خطاهای شخصی که حاصل بی مبالاتی، بی توجهی و محدودیتها و ناتوانیهای شخصی آزمایش کننده است.

خطاهای دستگاه

تمامی وسایل اندازه گیری منبع خطاهای معین هستند. مثلاً پی پی ت، بورت و بالن حجم سنجی ممکن است حجمی داشته باشند که کمی با مدرجهای آنها متفاوت باشد. این تفاوتها ممکن است به واسطه استفاده از شیشه آلات در دمایی که خیلی با دمای درجه بندی آنها اختلاف دارد ایجاد شود. ممکن است به واسطه تغییر شکل جداره ظروف بر اثر گرما دادن و همزمان خشک کردن آنها باشد یا از آلودگیهای سطوح داخل ظروف ناشی شود. درجه بندی اکثر خطاهای معین از این نوع را حذف می کند.

دستگاههای الکترونیکی دارای خطای معین اند که منبع تولید آنها نیز بسیار متعدد است. مثلاً به تدریج که ولتاژ یک سیستم تأمین نیرو که با باتری کار می کند کاهش می یابد، خطا ظاهر می شود. افزایش مقاومت در مدارها، به واسطه کثیف شدن اتصالات موجب خطا می شود. تغییر دما باعث نوسان در مقاومتها و منابع ایجاد پتانسیل استاندارد می شود. جریانهای القایی حاصل از خطوط قدرت $110V$ ، دستگاههای الکترونیکی را تحت تأثیر قرار می دهد. خطاهای حاصل از این منابع و دیگر منابع را می توان شناسایی و تصحیح کرد.

خطاهای روش

رفتار غیر ایده آل شیمیایی و فیزیکی واکنشگرها و واکنشهایی که تجزیه برمبنای آنها انجام می شود می تواند موجب خطای روش از نوع معین شود. از جمله رفتارهای غیر ایده آل شامل کند بودن بعضی از واکنشها، کامل انجام نشدن تعداد دیگری از واکنشها، ناپایداری بعضی از گونه ها، ویژه نبودن اکثر واکنشگرها و انجام احتمالی واکنشهای جانبی است که موجب تداخل با فرایند اندازه گیری می شوند. مثلاً یکی از خطاهای روش که در اندازه گیریهای حجمی خیلی معمول است به اضافه حجم مصرفی واکنشگر مربوط است تا باعث تغییر رنگ شناساگر شود و در نتیجه پایان واکنش را اعلام دارد. لذا، بر اثر پدیده های مختلفی که در انجام تیتراسیون تأثیر می گذارند صحت یک چنین تجزیه ای محدود خواهد بود.

مثال دیگر در زمینه خطای روش قبلاً در رابطه با داده های به دست آمده توسط تجزیه-

کننده‌های ۳ و ۴ در شکل ۲-۳ شرح داده شده است. در اینجا، منبع خطا عبارت از واکنش ناقص میان نیتروژن پیریدین در نیکوتینیک اسید و سولفوریک است. خطاهای ذاتی یک روش به سختی شناسایی می‌شوند و لذا از هر سه نوع خطای معین جدی‌ترند.

خطاهای شخصی

بسیاری از اندازه‌گیریها به قضاوت شخصی نیاز دارند. مثلاً، برآورد وضعیت یک عقربه در حد فاصل دو تقسیم‌بندی یک صفحه مدرج، رنگ یک شناساگر در نقطه پایانی یک تیتراسیون یا سطح یک مایع نسبت به درجه یک پی‌بت یا بورت. این گونه قضاوتها اغلب متأثر از خطاهای سیستماتیک و بدون جهت‌اند. مثلاً، ممکن است شخصی همواره عقربه را زیادتر بخواند یا شخص دیگری کرومومتر را با تأخیر به کار اندازد و شخص سوم به تغییرات رنگ خیلی حساس نباشد. تجزیه کننده‌ای که به تغییرات رنگ حساس نیست تمایل دارد که در تجزیه حجمی، واکنشگر به مقدار اضافی مصرف کند. موانع و نقایص فیزیکی اغلب منبع خطای شخصی معین‌اند. یک منبع عمده و جامع خطای شخصی، داشتن تمایلات و تعصبات شخصی است. اکثر ما، صرف‌نظر از این میزان امانت و درست‌کاریمان، این کشش طبیعی داریم که عقربه صفحه مدرج را در جهتی بخوانیم که موجب ارتقای دقت در مجموعه‌ای از داده‌ها بشویم. یا آنکه ممکن است ما ایده و تصورات قبلی از مقدار حقیقی در اندازه‌گیری داشته باشیم. در این‌گونه موارد، ناخودآگاه، به نحوی عمل می‌کنیم که نتایج به مقدار حقیقی نزدیک شوند. تمایل و تعصب عددی نیز منبع دیگری از خطای شخصی است که از شخصی به شخص دیگر خیلی متفاوت است. معمولترین آنها برآورد موقعیت عقربه بر روی صفحه مدرج است که هنگام خواندن مقدار، ارقام صفر و پنج را ترجیح می‌دهیم. از موارد دیگری که خیلی متداول است تمایل به عداد با ارقام کم به جای زیاد و اعداد زوج به جای فرد است.

در pH سنجها، ترازوهای آزمایشگاهی و سایر دستگاههای الکترونیکی که نتایج را به صورت رقمی نشان می‌دهند نظرها و تمایلات شخصی دخالت ندارد، زیرا در خواندن کمیت هیچ قضاوتی صورت نمی‌پذیرد.

۲-۲ تأثیر خطاهای معین بر نتایج تجزیه

خطاهای معین ممکن است ثابت یا متناسب باشند. میزان خطای ثابت به مقدار کمیت مورد اندازه‌گیری بستگی ندارد. خطاهای متناسب با توجه به مقدار نمونه انتخاب شده برای تجزیه فزایش یا کاهش می‌یابند.

خطاهای ثابت

هرچه مقدار نمونه انتخابی برای تجزیه کمتر باشد، میزان خطای ثابت جدی‌تر می‌شود. اتلاف رسوب بر اثر انحلال و تأثیری که بر نتایج تجزیه‌های وزنی می‌گذارد گویای این رفتار است.

کوررنگی مثال خوبی از موانع فیزیکی است که باعث تشدید خطاهای شخصی در تجزیه‌های حجمی می‌شود. یک شیمی تجزیه‌دان مشهور از همسر خود خواسته بود که به آزمایشگاه بیاید و او را در تشخیص تغییر رنگ در نقطه پایانی تیتراسیون یاری کند.

اشخاصی که عمل اندازه‌گیری را انجام می‌دهند لازم است برای حفظ ارزش و اعتبار داده‌های به دست آمده، از تعصبات و تمایلات شخصی بپرهیزند.

مثال ۲-۳

فرض کنید که بر اثر شستشوی رسوب با ۲۰۰ mL مایع شستشو، ۵۰ mg رسوب از بین برود. اگر وزن رسوب ۵۰۰ mg باشد، خطای نسبی حاصل از انحلال رسوب برابر است با: $100\% \times (50/500) = 10\%$. اگر این رسوب از بین رفته متعلق به ۵۰ mg رسوب باشد، خطای نسبی ۱۰% خواهد بود.

مقدار واکنشگر اضافی برای ایجاد تغییر رنگ در طی تیتراسیون، مثال دیگری از خطای ثابت است. این حجم واکنشگر، که معمولاً کم است، صرف نظر از حجم کلی واکنشگر مورد نیاز برای تیتراسیون، ثابت باقی می ماند. در اینجا نیز با کاهش حجم کل، خطای نسبی شدت می یابد. یکی از راههای به حداقل رساندن تأثیر خطای ثابت این است که مقدار نمونه را تا آنجا که ممکن است زیاد انتخاب کنیم.

خطاهای متناسب

از معمولترین عوامل ایجاد خطای متناسب، حضور مواد آلوده کننده مزاحم در نمونه است. مثلاً، یکی از روشهای معمول برای اندازه گیری مس عبارت از واکنش یون مس (II) با پتاسیم یدید و تشکیل ید است. آنگاه، مقدار ید را که متناسب با مقدار مس است اندازه گیری می کنند. اگر آهن (III) نیز در محیط باشد، باعث آزاد شدن ید از پتاسیم یدید می شود. اگر از تأثیر این تداخل کننده جلوگیری نکنیم، نتیجه بالایی برای درصد مس به دست خواهیم آورد، زیرا ید ایجاد شده در محیط معیاری از مس (II) و آهن (III) در نمونه است. میزان این خطا توسط کسر آلودگی آهن تعیین می شود که مستقل از اندازه نمونه انتخابی است. مثلاً، اگر اندازه نمونه را دو برابر کنیم، مقدار ید آزاد شده توسط مس و آلوده کننده آهن نیز دو برابر می شود. پس، مقدار درصد مس گزارش شده مستقل از اندازه نمونه خواهد بود.

۲-ب-۳ آشکارسازی خطاهای معین دستگاهی و شخصی

خطاهای معین دستگاه را معمولاً با درجه بندی تشخیص می دهند و تصحیح می کنند. درجه بندی متناوب دستگاه همیشه مطلوب است، زیرا عکس العمل اکثر دستگاهها به واسطه سایش، خوردگی یا استفاده غلط تغییر می کند.

اکثر خطاهای شخصی را می توان با توجه و مراقبت و انضباط فردی به حداقل رسانید. این یک عادت پسندیده است که به طور سیستماتیک دستگاهها، دستورالعملها و محاسبات را امتحان کنیم. از خطاهایی که ناشی از نقایص فیزیکی شناخته شده است معمولاً می توان با انتخاب دقیق روش اجتناب کرد.

۲-ب-۴ آشکارسازی خطاهای معین روش

آشکارسازی خطاهای معین روش دارای دشواری خاص خود است. جهت تشخیص و تنظیم برای خطاهای سیستماتیک از این نوع ممکن است به برداشتن یک یا چند گام ذیل مبادرت کنیم:

خطای معین مربوط به یک روش تجزیه را اغلب به نام تمایل آن روش می نامند.

مواد مرجع استاندارد (SRM) برای آشکارسازی خطاهای معین در روشهای تجزیه‌ای موادی هستند که محتوی یک یا چند گونه با غلظت دقیقاً معلوم اند.

مواد مرجع استاندارد از NIST.



شاهد محلولی است که حلال و تمامی واکنشگرهایی را که در تجزیه به کار می‌رود، به‌استثنای نمونه، در خود دارد.

تجزیه نمونه‌های استاندارد

بهترین راه برآورد خطای معین یک روش تجزیه‌ای عبارت از تجزیه مواد مرجع استاندارد (SRM) است—موادی که محتوی یک یا چند آنالیت با غلظت دقیقاً معلوم اند. مواد مرجع استاندارد را می‌توان به چند طریق به دست آورد.

مواد استاندارد را می‌توان گاهی به طریق سنتز تهیه کرد. مقادیر معلومی از اجزای سازنده خالص یک ماده را که دقیقاً وزن شده باشند انتخاب و مخلوط می‌کنیم تا یک نمونه همگن به دست آید؛ مشخصات این نمونه طبق مقدار مواد خالص سازنده آن معلوم است. ترکیب کلی این ماده استاندارد سنتزی باید تقریباً در حدود ترکیب نمونه مورد تجزیه باشد. برای آنکه به غلظت آنالیتها در نمونه استاندارد کاملاً مطمئن باشیم، لازم است در تهیه آنها دقت خاصی مبذول داریم. متأسفانه، سنتز چنین نمونه‌های استانداردی یا غیر ممکن است و یا آن قدر دشوار و وقتگیر است که تهیه آنها ممکن است عملی نباشد.

مواد مرجع استاندارد را می‌توان از چند منبع دولتی و صنعتی تهیه کرد. مثلاً، مؤسسه ملی استانداردها و تکنولوژی (قبلاً اداره ملی استانداردها) بیش از ۹۰۰ ماده مرجع استاندارد قابل عرضه دارد که شامل سنگها و کانیها، مخلوط گازها، شیشه، مخلوط هیدروکربنها، بسپارها، گردوغبار شهری، آب باران و رسوبات رودخانه‌هاست [۳]. غلظت اجزای سازنده این مواد به یکی از سه روش زیر تعیین شده است: (۱) تجزیه آن با یک روش مرجع که قبلاً اعتبار آن تأیید شده است، (۲) تجزیه با دو یا چند روش اندازه‌گیری مستقل و مطمئن یا (۳) تجزیه توسط نسبی تجزیه‌دانهایی که از نظر فنی توانا هستند و در مورد ماده مورد آزمایش کاملاً دانش و گاهی دارند.

چند مؤسسه تجارتي دیگر نیز مواد تجزیه شده را برای امتحان روش عرضه می‌کنند [۴].

تجزیه مستقل

نمونه‌ای استاندارد موجود نباشد، می‌توان از یک روش تجزیه مستقل و قابل اطمینان به‌طور مستقل روشی که تحت ارزشیابی است استفاده کرد. روش مستقل باید تا حد ممکن از روش تحت مطالعه متفاوت باشد تا احتمال اینکه عامل مشترکی در نمونه بر هر دو روش تأثیر یکسان حداقل به حداقل کاهش یابد.

تعیین شاهد

تعیین شاهد برای شناسایی بعضی از انواع خطاهای ثابت مفید است. در تعیین شاهد، یا شاهد، نمی‌توان مراحل تجزیه در غیاب نمونه اجرا می‌شود. مثلاً، اگر دستور کار چنین آمده است که قبل از تیتراسیون، نمونه سنگ معدن را در ۲۵ mL هیدروکلریک اسید حل کنید، یک شاهد مناسب عبارت از ۲۵ mL هیدروکلریک اسید است. آن‌گاه هر مقدار واکنشگر را که برای تیتراسیون شاهد نیاز باشد، جهت تصحیح حجمهای مورد نیاز برای تیتراسیون نمونه‌ها استفاده می‌کنند. تعیین شاهد وجود خطاهای ناشی از تداخل‌کننده‌ها در واکنشگر و ظروف به کار رفته در تجزیه را مشخص می‌کند. ضمناً شاهد این امکان را برای تجزیه کننده فراهم می‌کند که داده‌های

تیتراسیون را بر اساس حجمی از واکنشگر که برای تغییر رنگ شناساگر در نقطه پایانی مصرف می شود تصحیح کند.

تغییر در اندازه نمونه

مثال ۲-۳ نشان می دهد که با افزایش اندازه نمونه، تأثیر خطای ثابت کاهش می یابد. پس، خطاهای ثابت را اغلب می توان با تغییر اندازه نمونه آشکار کرد.

۲ ج خطاهای ناخالص

اکثر خطاهای ناخالص شخصی است و به بی توجهی، تبلی یا بی لیاقتی ارتباط دارد. خطاهای ناخالص می توانند تصادفی باشند، ولی از آنجا که وقوع آنها مستمر نیست، لذا عموماً آنها را جزو خطاهای نامعین محسوب نمی کنند. منابع ایجاد خطای ناخالص می تواند شامل اشتباهات محاسباتی، جابه جایی اعداد در هنگام ثبت داده ها، خواندن معکوس عقربه ها، معکوس کردن یک علامت، به کار بردن مقیاس غلط، ریختن محلول یا صرفاً یک بدببیری باشد. بعضی از خطاهای ناخالص فقط یک نتیجه را تحت تأثیر قرار می دهند. بعضی دیگر، مانند به کار بردن مقیاس غلط یک دستگاه، تمامی مجموعه اندازه گیریهای مکرر را متأثر می کنند. خطاهای ناخالص در ضمن می توانند بر اثر قطع لحظه ای برق یا آب و سایر اتفاقات پیش بینی نشده نیز ملاحظه شوند.

خطاهای ناخالص را می توان از طریق خودانضباطی حذف کرد. بسیاری از عالمان عمل دوباره خوانی را پس از آنکه اولین خواندن را ثبت کردند انجام می دهند و سپس مطمئن می شوند که دو نتیجه با هم مطابقت دارند.

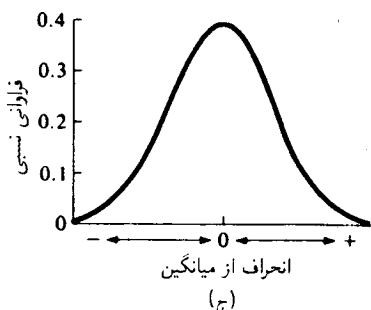
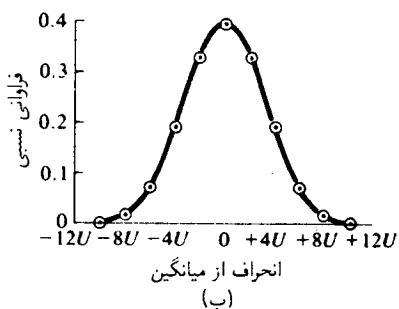
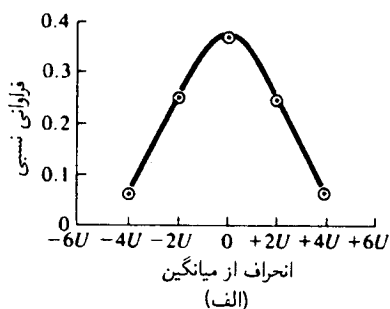
۲ د خطاهای نامعین

خطاهای نامعین یا تصادفی هنگامی ظاهر می شوند که سیستم اندازه گیری در حداکثر حساسیت عمل کند. این خطاها بر اثر تعداد زیادی از متغیرهای غیر قابل کنترل ایجاد می شوند که در هر اندازه گیری فیزیکی یا شیمیایی اجتناب ناپذیرند.

منابع خطاهای نامعین بسیار است، اما هیچ کدام از آنها را نمی شود به صورت مثبت و عملی تشخیص داد و اندازه گیری کرد، زیرا اکثراً آن قدر کوچک اند که اصولاً قابل آشکار سازی نیستند. ولی، اثر انباشتگی هر یک از آنها باعث می شود که داده های حاصل از اندازه گیری مکرر در یک مجموعه، به طور تصادفی حول میانگین مجموعه نوسان کنند. مثلاً، داده ها در شکل های ۱-۲ و ۲-۳ نمایانگر پراکندگی حاصل از انباشته شدن خطاهای کوچک نامعین هستند. ملاحظه کنید که در شکل ۲-۳ خطای نامعین در نتایج به دست آمده توسط تجزیه کننده های ۲ و ۴ بزرگتر از مورد تجزیه کننده های ۱ و ۳ است.

جدول ۲-۲ ترکیبهای احتمالی چهار عدم قطعیت هم اندازه.

| ترکیب عدم قطعیتها | بزرگی عدم قطعیت | تعداد ترکیبات | فراوانی نسبی |
|--|-----------------|---------------|-----------------|
| $+U_1 + U_2 + U_3 + U_4$ $-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$ $+U_1 - U_2 + U_3 + U_4$ $+U_1 + U_2 - U_3 + U_4$ $+U_1 + U_2 + U_3 - U_4$ | $+4U$ | ۱ | $1/16 = 0.0625$ |
| $-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$ $+U_1 + U_2 - U_3 - U_4$ $+U_1 - U_2 + U_3 - U_4$ $-U_1 + U_2 + U_3 - U_4$ $+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$ | $+2U$ | ۴ | $4/16 = 0.250$ |
| $-U_1 - U_2 - U_3 + U_4$ $-U_1 + U_2 - U_3 - U_4$ $-U_1 - U_2 + U_3 - U_4$ $+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$ | $-2U$ | ۴ | $4/16 = 0.250$ |
| $-U_1 - U_2 - U_3 - U_4$ | $-4U$ | ۱ | $1/16 = 0.0625$ |



۲-۱-۳ منابع خطای نامعین

عزیم زیر می توانیم یک ایده کیفی از اینکه چگونه خطاهای کوچک موجب یک عدم قطعیت کمی می شوند به دست آوریم. وضعیتی را تجسم کنید که در آن فقط چهار خطای کوچک صدفی با هم جمع شده و یک خطای کلی را بدهند. فرض کنید که هر یک از خطاها برای وقوع ز احتمال برابر برخوردار باشد و اینکه هر یک می تواند باعث شود که نتیجه نهایی به مقدار $\pm U$ کم یا زیاد شود.

جدول ۲-۲ تمامی راههای احتمالی را که چهار خطا می توانند باهم ترکیب شوند تا ایجاد حرف از میانگین در حد اشاره شده را بکنند نشان می دهد. ملاحظه کنید که فقط یکی از ترکیب خطاها به انحراف $+4U$ منجر می شود، چهار ترکیب، انحراف $+2U$ را به دست می دهند و نسی ترکیب نیز باعث انحراف $0U$ می شوند. خطاهای منفی نیز رابطه مشابهی دارند. این سبب ۱:۴:۶:۴:۱ مقیاسی از احتمال انحراف مقدار معینی از هر خطاست. بنابراین، اگر ما به گیری را به تعداد زیاد انجام دهیم، می توانیم انتظار یک فراوانی توزیع مشابه آنچه را که در نکل ۲-۴ الف نشان داده شده است داشته باشیم. ملاحظه کنید که محور عرضها در منحنی

شکل ۲-۴ توزیع فراوانی برای اندازه گیریهای محتوی (الف) چهار عدم قطعیت نامعین؛ (ب) ده عدم قطعیت نامعین؛ (ج) عدم قطعیت نامعین به تعداد بسیار زیاد.

عبارت از فراوانی نسبی وقوع حاصل از پنج ترکیب احتمالی است.

شکل ۲-۴ توزیع نظری برای ده عدم قطعیت هم‌اندازه را نشان می‌دهد. مجدداً ملاحظه می‌کنیم که انحراف صفر از میانگین، فراوانترین اتفاق است. در حد دیگر، حداکثر انحراف $10^{\circ}U$ ، فقط یک بار در هر 500° اندازه‌گیری اتفاق می‌افتد.

هنگامی که همین روش در مورد تعداد بی‌شماری خطا اجرا می‌شود، منحنی مشابه شکل ۲-۴ حاصل می‌شود. این منحنی شبیه به زنگ را منحنی گوسی یا منحنی خطای نرمال می‌نامند.

در مثال، تمامی عدم قطعیتها یک اندازه است. جهت استخراج معادله برای یک منحنی گوسی، نیازی به برقراری این محدودیت نیست.

۲-۵۲ توزیع داده‌های تجربی

به‌طور تجربی دریافته‌ایم که توزیع داده‌های مکرر اکثر اندازه‌گیریهای کمتی شباهت به منحنی گوسی در شکل ۲-۴ دارد. مثلاً، داده‌های جدول ۲-۳ مقدار حداکثر مربوط به درجه‌بندی

جدول ۲-۳ داده‌های مکرر در درجه‌بندی کردن یک پی‌بت 10° میلی‌لیتری.*

| آزمایش | حجم، mL | آزمایش | حجم، mL | آزمایش | حجم، mL |
|--------|---------|--------|------------|--------|---------|
| ۱ | ۹٫۹۸۸ | ۱۸ | ۹٫۹۷۵ | ۳۵ | ۹٫۹۷۶ |
| ۲ | ۹٫۹۷۳ | ۱۹ | ۹٫۹۸۰ | ۳۶ | ۹٫۹۹۰ |
| ۳ | ۹٫۹۸۶ | ۲۰ | **۹٫۹۹۴ | ۳۷ | ۹٫۹۸۸ |
| ۴ | ۹٫۹۸۰ | ۲۱ | ۹٫۹۹۲ | ۳۸ | ۹٫۹۷۱ |
| ۵ | ۹٫۹۷۵ | ۲۲ | ۹٫۹۸۴ | ۳۹ | ۹٫۹۸۶ |
| ۶ | ۹٫۹۸۲ | ۲۳ | ۹٫۹۸۱ | ۴۰ | ۹٫۹۷۸ |
| ۷ | ۹٫۹۸۶ | ۲۴ | ۹٫۹۸۷ | ۴۱ | ۹٫۹۸۶ |
| ۸ | ۹٫۹۸۲ | ۲۵ | ۹٫۹۷۸ | ۴۲ | ۹٫۹۸۲ |
| ۹ | ۹٫۹۸۱ | ۲۶ | ۹٫۹۸۳ | ۴۳ | ۹٫۹۷۷ |
| ۱۰ | ۹٫۹۹۰ | ۲۷ | ۹٫۹۸۲ | ۴۴ | ۹٫۹۷۷ |
| ۱۱ | ۹٫۹۸۰ | ۲۸ | ۹٫۹۹۱ | ۴۵ | ۹٫۹۸۶ |
| ۱۲ | ۹٫۹۸۹ | ۲۹ | ۹٫۹۸۱ | ۴۶ | ۹٫۹۷۸ |
| ۱۳ | ۹٫۹۷۸ | ۳۰ | ** * ۹٫۹۶۹ | ۴۷ | ۹٫۹۸۳ |
| ۱۴ | ۹٫۹۷۱ | ۳۱ | ۹٫۹۸۵ | ۴۸ | ۹٫۹۸۰ |
| ۱۵ | ۹٫۹۸۲ | ۳۲ | ۹٫۹۷۷ | ۴۹ | ۹٫۹۸۳ |
| ۱۶ | ۹٫۹۸۳ | ۳۳ | ۹٫۹۷۶ | ۵۰ | ۹٫۹۷۹ |
| ۱۷ | ۹٫۹۸۸ | ۳۴ | ۹٫۹۸۳ | | |

حجم میانگین = ۹٫۹۸۲ mL

حجم میانه = ۹٫۹۸۲ mL

دامنه = ۲۵ mL $^{\circ}$

انحراف استاندارد = ۰٫۰۵۶ mL $^{\circ}$

* داده‌ها به همان ترتیبی که به‌دست آمده‌اند در جدول درج شده‌اند.

** مقدار حداکثر.

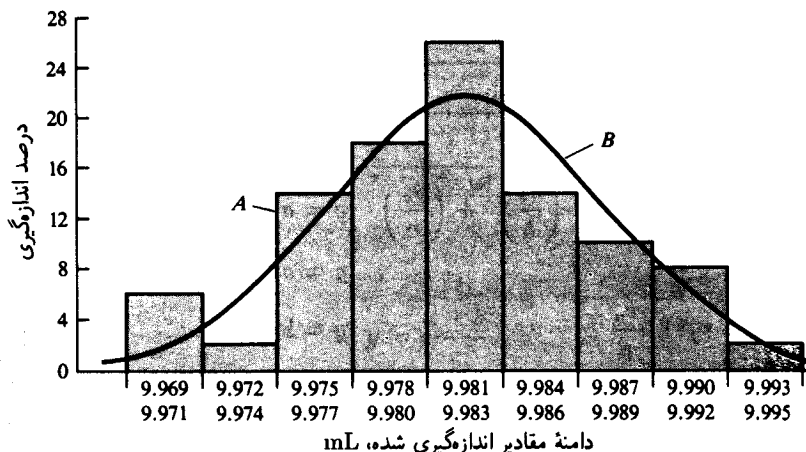
*** مقدار حداقل.

یک پی پت ۱۰ میلی لیتری را در نظر بگیرید. در این آزمایش، یک بالن کوچک با یک درپوش وزن می‌گردد و ۱۰ mL آب توسط پی پت به بالن منتقل و درپوش آن گذاشته می‌شود. سرانجام، بالن، درپوش و آب مجدداً وزن می‌گردد. ضمناً دمای آب جهت تعیین چگالی آن اندازه‌گیری می‌شود. آن‌گاه وزن آب از تفاضل دو وزن به دست آمده محاسبه می‌گردد. این تفاضل بر چگالی آب تقسیم می‌شود تا حجم تحویلی توسط پی پت معین گردد. آزمایش ۵۰ بار تکرار می‌شود. داده‌های موجود در جدول ۲-۳ نتایج نوعی است که توسط یک شخص با تجربه با دقت در حد میلی‌گرم (که معادل ۱ mL ۰.۰۰۱ است) با یک ترازوی یک کفه و با حداکثر سعی جهت اجتناب از خطای معین، به دست می‌آید. با وجود این، انحراف استاندارد ۵۰ اندازه‌گیری برابر با ۰.۰۵۶ mL و دامنه برابر با ۰.۲۵ mL است. این توزیع داده‌ها حول میانگین، بر اثر تعداد بی‌شماری خطای نامعین در آزمایش ایجاد شده است.

هنگامی که داده‌ها را به گروه‌های توزیع فراوانی نواری کنیم، در آن صورت اطلاعات موجود در جدول ۲-۳ را بهتر رویت خواهیم کرد، مانند جدول ۲-۴. در اینجا، تعداد داده‌ها را که در یک سری سلولهای همجوار ۰.۰۳ mL قرار می‌گیرند جدول بندی و درصد داده‌ها را که در هر سلول قرار می‌گیرند محاسبه می‌کنند. ملاحظه کنید که ۲۶٪ داده‌ها در سلولی قرار می‌گیرند که دارای میانگین و میانه ۹.۹۸۲ mL هستند و بیش از نیمی از داده‌ها در محدوده ۰.۰۴ mL \pm از این میانگین قرار دارند. همچنین ملاحظه کنید که ۷۲٪ داده‌ها در محدوده ۰.۰۵۶ mL \pm یا یک واحد انحراف استاندارد از میانگین قرار دارند. همچنان‌که در فصل ۳ نشان خواهیم داد، درصد نظری در این گستره برابر با ۶۸ است.

توزیع فراوانی داده‌ها در جدول ۲-۴، به صورت نمودار میله‌ای یا بافتنگار در شکل ۲-۵ رسم شده است. ضمناً، در این شکل، یک منحنی گوسی نظری برای یک مجموعه با بی‌نهایت داده‌ها را نشان داده‌ایم. داده‌های این منحنی دارای میانگین یکسان (۹.۹۸۲ mL)، انحراف استاندارد یکسان (۰.۰۵۶ mL) و سطح زیر منحنی یکسان با داده‌های بافتنگار است. متوجه باشید که تعداد آزمایشهای درجه بندی افزایش می‌یابد و از اندازه سلول کاسته می‌شود، شکل بافتنگار به شکل منحنی پیوسته نزدیکتر می‌شود.

تغییرات در نتایج تکراری، نظیر آنچه در جدول ۲-۳ ملاحظه می‌شود، از تعداد زیادی



جدول ۲-۴ توزیع فراوانی داده‌های جدول ۲-۳.

| گستره حجم، mL | تعداد در گستره | % در گستره |
|----------------|----------------|------------|
| ۹.۹۶۹ تا ۹.۹۷۱ | ۳ | ۶ |
| ۹.۹۷۲ تا ۹.۹۷۴ | ۱ | ۲ |
| ۹.۹۷۵ تا ۹.۹۷۷ | ۷ | ۱۴ |
| ۹.۹۷۸ تا ۹.۹۸۰ | ۹ | ۱۸ |
| ۹.۹۸۱ تا ۹.۹۸۳ | ۱۳ | ۲۶ |
| ۹.۹۸۴ تا ۹.۹۸۶ | ۷ | ۱۴ |
| ۹.۹۸۷ تا ۹.۹۸۹ | ۵ | ۱۰ |
| ۹.۹۹۰ تا ۹.۹۹۲ | ۴ | ۸ |
| ۹.۹۹۳ تا ۹.۹۹۵ | ۱ | ۲ |

بافتنگار یک نمودار میله‌ای مطابق شکل ۲-۵ است.

شکل ۲-۵ بافتنگار (A) نمایشگر توزیع ۵۰ نتیجه از جدول ۲-۳ و منحنی گوسی (B) برای داده‌های با میانگین یکسان و انحراف استاندارد یکسان با داده‌های بافتنگار است.

خطاهای نامعین کوچک انفرادی غیر قابل آشکارسازی دستگاه، روش و شخص ناشی می‌شود. این خطاها به متغیرهای کنترل نشده در آزمایش نسبت داده می‌شود و اثر خالص چنین خطاهایی نیز نامعین است. معمولاً خطاهای کوچک یکدیگر را خنثی می‌کنند و در نتیجه حداقل تأثیر را به جا می‌گذارند. ولی، گاهی نیز این خطا همجهت می‌گردد و موجب خطاهای بزرگ مثبت یا منفی می‌شود.

منبع عدم قطعیت در درجه‌بندی یک پی‌پت شامل قضاوت‌های چشمی سطح آب نسبت به علامت روی پی‌پت و سطح جیوه در دماسنج (هر دو خطای شخصی نامعین) است. سایر منابع عبارت‌اند از تغییرات در زمان تخلیه و زاویه پی‌پت در هنگام تخلیه (هر دو خطای روش). خطاهای دستگاه که به نوسانات دما مربوط است بر (۱) حجم پی‌پت، (۲) گرانروی مایع و (۳) کارایی ترازو اثر می‌گذارد. سایر منابع خطای دستگاهی شامل لرزش و جریان هواست که موجب تغییرات کوچک در خواندن ترازو می‌شوند. روشن است که تعداد زیادی خطاهای کوچک و غیر قابل کنترل، حتی بر یک فرایند ساده نظیر درجه‌بندی یک پی‌پت، تأثیر می‌گذارند. تعیین اثر هر یک از خطاهای نامعین، مگر تأثیر جمعی آنها که مسئول پراکندگی داده‌ها حول میانگین می‌باشد، بسیار دشوار است [۵].

۵۲ انحراف استاندارد نتایج محاسبه شده

اغلب لازم است که انحراف استاندارد نتیجه‌ای را که از دو یا چند داده تجربی با انحراف استاندارد معلوم به دست آمده‌اند برآورد کنیم. همان‌طور که در جدول ۲-۵ نشان داده شده است، نحوه یک چنین برآوردی به نوع محاسبات بستگی دارد.

روابط مربوط به جدول ۲-۵ در پیوست شماره ۱۲ استخراج شده است.

۱-۵۲ انحراف استاندارد جمع و تفریق

مجموعیاتی زیر را در نظر بگیرید:

جدول ۲-۵ انتشار خطا در محاسبات حسابی.

| انحراف استاندارد y | مثال * | نوع محاسبه |
|---|-----------------------------|--------------|
| (۱) $s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$ | $y = a + b - c$ | جمع یا تفریق |
| (۲) $\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$ | $y = a.b/c$ | ضرب یا تقسیم |
| (۳) $\frac{s_y}{y} = x \frac{s_a}{a}$ | $y = a^x$ | نمایی |
| (۴) $s_y = 0.434 \frac{s_a}{a}$ | $y = \log_{10} a$ | لگاریتم |
| (۵) $\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a$ | $y = \text{antilog}_{10} a$ | آنتی لگاریتم |

* a, b, c متغیرهای تجربی‌اند که به ترتیب انحراف استاندارد آنها s_a, s_b, s_c است.

$$+0.50 (\pm 0.2)$$

$$+4.10 (\pm 0.3)$$

$$\frac{-1.97}{2.63} (\pm 0.5)$$

$$2.63$$

که عددهای داخل پرانتز، انحرافهای استاندارد مطلق اند. اگر علامت هر سه انحراف استاندارد به طور اتفاقی یکی باشد، انحراف استاندارد حاصلجمع می‌تواند به بزرگی $+0.10 = +0.50 + 0.30 + 0.20$ یا $-0.10 = -0.50 - 0.30 - 0.20$ شود. در مقابل، امکان دارد که سه انحراف استاندارد با هم جمع و برابر صفر شوند: $0 = +0.50 + 0.30 - 0.20$ یا $0 = -0.50 - 0.30 + 0.20$. ولی، این احتمال بیشتر است که حاصلجمع مابین این دو حد قرار گیرد. همان‌طور که در جدول ۲-۵ نشان داده شده است، انحراف استاندارد حاصلجمع یا تفریق را می‌توان با گرفتن جذر از حاصلجمع مربعات هر یک از انحرافهای استاندارد مطلق به دست آورد. بدین ترتیب، برای محاسبه

$$y = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) - c(\pm s_c)$$

انحراف استاندارد نتیجه s_y مطابق رابطه زیر است:

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \quad (8-2)$$

که در آن s_a, s_b, s_c انحرافهای استاندارد سه جزء در حاصلجمع است. با قرار دادن مقادیر انحراف استاندارد از مثال فوق، داریم

$$s_y = \sqrt{(0.20)^2 + (0.30)^2 + (0.50)^2} = 0.56$$

و حاصلجمع باید به صورت $2.63(\pm 0.56)$ گزارش شود.

برای جمع و تفریق، انحراف استاندارد مطلق جواب عبارت از جذر حاصلجمع مربعات انحرافهای استاندارد مطلق اعدادی است که در جمع و تفریق شرکت می‌کنند.

۲-۳-۲ انحراف استاندارد ضرب و تقسیم

محاسبه زیر را که در آن اعداد داخل پرانتز، انحرافهای استاندارد مطلق اند در نظر بگیرید:

$$\frac{4.10(\pm 0.2) \times 0.050(\pm 0.001)}{1.97(\pm 0.4)} = 0.10406(\pm ?)$$

در این مورد، انحراف استاندارد ۲ تا از اعداد در محاسبه، بزرگتر از خود نتیجه است. روش محاسبه انحراف استاندارد ضرب و تقسیم نمی‌تواند با مورد محاسبه جمع و تفریق حدس زده شده همان‌طور که در جدول ۲-۵ نشان داده شده است، انحراف استاندارد نسبی ضرب و تقسیم توسط انحرافهای استاندارد نسبی اعدادی که در محاسبه نتیجه شرکت می‌کنند تعیین می‌شود. برای محاسبه

$$y = \frac{a \times b}{c} \quad (8-3)$$

جمع کردن مربعات انحرافهای استاندارد نسبی a, b, c و سپس گرفتن جذر از حاصلجمع،

انحراف استاندارد نسبی s_y/y را برای نتیجه y به دست می آوریم:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \quad (10-2)$$

با قرار دادن مقدار عددی در این معادله خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \frac{s_y}{y} &= \sqrt{\left(\frac{\pm 0.002}{4.10}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.0001}{0.005}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.004}{1.97}\right)^2} \\ &= \sqrt{(0.00049)^2 + (0.0200)^2 + (0.0203)^2} = \pm 0.0289 \end{aligned}$$

برای تکمیل محاسبه، باید انحراف استاندارد مطلق نتیجه را به دست آوریم

$$s_y = y \times (\pm 0.0289) = 0.0104 \times (\pm 0.0289) = \pm 0.000301$$

می توانیم جواب و عدم قطعیت آن را به صورت $0.0104(\pm 0.0003)$ بنویسیم.

مثال زیر طریقه محاسبه انحراف استاندارد نتیجه را برای یک محاسبه پیچیده تر شرح

می دهد

مثال ۴-۲

انحراف استاندارد را برای نتیجه محاسبه زیر به دست آورید:

$$\frac{[14.3(\pm 0.2) - 11.6(\pm 0.2)] \times 0.050(\pm 0.001)}{[120(\pm 10) + 1030(\pm 5)] \times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725(\pm ?) \times 10^{-6}$$

ابتدا، باید انحراف استاندارد جمع و تفریق را به دست آوریم. برای تفریق در صورت کسر

$$s_a = \sqrt{(\pm 0.2)^2 + (\pm 0.2)^2} = \pm 0.283$$

برای جمع در مخرج کسر

$$s_b = \sqrt{(\pm 10)^2 + (\pm 5)^2} = 11.2$$

آن گاه، معادله را می توانیم به صورت زیر بنویسیم:

$$\frac{2.7(\pm 0.283) \times 0.050(\pm 0.001)}{1850(\pm 11.2) \times 42.3(\pm 0.4)} = 1.725 \times 10^{-6}$$

معادله اکنون فقط شامل ضرب و تقسیم است و معادله 10^{-2} می تواند به کار رود:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\pm 0.283}{2.7}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.001}{0.050}\right)^2 + \left(\frac{11.2}{1850}\right)^2 + \left(\frac{0.4}{42.3}\right)^2} = 0.107$$

برای به دست آوردن انحراف استاندارد مطلق، می نویسیم:

$$s_y = y \times 0.107 = 1.725 \times 10^{-6} \times (\pm 0.107) = \pm 0.185 \times 10^{-6}$$

و جواب را به صورت $1.725(\pm 0.2) \times 10^{-6}$ گرد می کنیم.

برای ضرب و تقسیم، انحراف استاندارد نسبی نتیجه عبارت از جذر حاصل جمع مربعات انحراف استاندارد نسبی اعدادی است که ضرب یا تقسیم می شوند.

برای به دست آوردن انحراف استاندارد مطلق یک ضرب یا تقسیم، ابتدا انحراف استاندارد نسبی نتیجه را به دست آورید و سپس آن را در مقدار نتیجه ضرب کنید.

۳-۵۲ انحراف استاندارد در محاسبات نمایی

رابطه زیر را در نظر بگیرید:

$$y = a^x$$

که نمای x را می‌توان بدون عدم قطعیت فرض کرد. همان‌طور که در جدول ۲-۵ و پیوست ۱۲ نشان داده شده است، انحراف استاندارد نسبی در y که ناشی از عدم قطعیت در a است برابر است با

$$\frac{s_y}{y} = x \left(\frac{s_a}{a} \right) \quad (۱۱-۲)$$

پس، انحراف استاندارد نسبی مربع یک عدد مساوی دو برابر انحراف استاندارد نسبی آن عدد و انحراف استاندارد نسبی کعب یک عدد مساوی یک سوم انحراف استاندارد نسبی آن عدد و نی‌آخر است.

مثال ۲-۵

انحراف استاندارد اندازه‌گیری قطر d یک کره برابر با $۰.۲ \text{ cm} \pm$ است. انحراف استاندارد حجم V محاسبه شده کره، در صورتی که $d = ۲.۱۵ \text{ cm}$ باشد، چقدر است؟ طبق معادله حجم مکعب داریم:

$$V = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{۲.۱۵}{۲} \right)^3 = ۵.۲۰ \text{ cm}^3$$

در اینجا می‌توان نوشت:

$$\frac{s_V}{V} = 3 \times \frac{s_d}{d} = 3 \times \frac{۰.۲}{۲.۱۵} = ۰.۲۷۹$$

انحراف استاندارد مطلق V برابر است با

$$s_V = ۵.۲۰ \times ۰.۲۷۹ = ۱.۴۵$$

پس

$$V = ۵.۲ (\pm ۰.۱) \text{ cm}^3$$

مثال ۲-۶

محضرب انحلال‌پذیری K_{sp} برای نمک نقره AgX برابر است با $۱۰^{-۸} (\pm ۰.۴)$. انحلال‌پذیری AgX در آب برابر است با

$$(K_{sp})^{\frac{1}{2}} = (۴.۰ \times ۱۰^{-۸})^{\frac{1}{2}} = ۲.۰ \times ۱۰^{-۴}$$

عدم قطعیت در انحلال پذیری محاسبه شده AgX درآب چقدر است؟
با جایگزین کردن انحلال پذیری $y = K_{sp}$ ، $a = \frac{1}{4}$ و $x = \frac{1}{4}$ در معادله ۱۱-۲ داریم

$$\frac{s_a}{a} = \frac{0.4 \times 10^{-8}}{4.0 \times 10^{-8}}$$

$$\frac{s_y}{y} = \frac{1}{2} \times \frac{0.4}{4.0} = 0.05$$

$$s_y = 2.0 \times 10^{-2} \times 0.05 = 0.1 \times 10^{-2}$$

$$\text{انحلال پذیری} = 2.0 (\pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ M}$$

توجه به اینکه نکته حائز اهمیت است که انتشار خطا در به توان رسانیدن یک عدد با انتشار خطا در ضرب متفاوت است. مثلاً، عدم قطعیت در مربع (± 0.2) را در نظر بگیرید. در اینجا، خطای نسبی در نتیجه (16%) ، مطابق معادله ۱۱-۲ است:

$$\frac{s_y}{y} = 2 \times (0.2/4) = 0.1 \quad \text{یا} \quad 10\%$$

اکنون حالتی را در نظر بگیرید که y حاصل ضرب دو عدد مستقلاً اندازه گیری شده است که به طور اتفاقی مقادیر $a_1 = 4.0 (\pm 0.2)$ و $a_2 = 4.0 (\pm 0.2)$ دارند. در اینجا، خطای نسبی حاصل ضرب $a_1 a_2 = 16\%$ طبق معادله ۱۰-۲ است:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{(0.2/4)^2 + (0.2/4)^2} = 0.07 \quad \text{یا} \quad 7\%$$

دلیل چنین مورد آشکار غیر عادی آن است که در اندازه گیریهای نهایی که از یکدیگر مستقل اند علامت مربوط به یک خطا می تواند یکسان یا مغایر خطای دیگر باشد. اگر خطاها به طور اتفاقی یکسان باشند، در آن صورت خطا به حالت اول که در آن علامتها باید یکسان باشند شباهت خواهد داشت. در مقابل، اگر یک علامت مثبت و یک علامت منفی باشد، خطاهای نسبی یکدیگر را حذف می کنند. پس، خطای احتمالی در جایی در حفاصل بین حداکثر (10%) و صفر قرار می گیرد.

انحراف استاندارد نسبی $y = a^2$ با انحراف استاندارد نسبی $y = abc$ که در آن $a = b = c$ است یکسان نیست.

۴-۵۲ انحراف استاندارد لگاریتم و آنتی لگاریتم

دو ردیف آخر مندرج در جدول ۲-۵ نشان می دهد که برای $y = \log a$

$$s_y = 0.434 \frac{s_a}{a} \quad (12-2)$$

و برای $y = \text{antilog } a$

$$\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a \quad (13-2)$$

پس، انحراف استاندارد مطلق لگاریتم یک عدد از انحراف استاندارد نسبی آن عدد به دست می‌آید. برعکس، انحراف استاندارد نسبی آنتی لگاریتم یک عدد از انحراف استاندارد مطلق آن عدد به دست می‌آید.

مثال ۲-۷

انحراف استاندارد مطلق نتایج حاصل از محاسبات زیر را محاسبه کنید. انحراف استاندارد مطلق هر کمیت در داخل پرانتز مذکور است:

$$y = \log [2.00(\pm 0.02) \times 10^{-2}] = -3.699 \pm ? \quad (\text{الف})$$

$$y = \text{antilog} [1.200(\pm 0.003)] = 15.849 \pm ? \quad (\text{ب})$$

$$y = \text{antilog} [45.4(\pm 0.3)] = 2.5119 \times 10^{45} \pm ? \quad (\text{ج})$$

(الف) عطف به معادله ۲-۱۲، ملاحظه می‌کنیم که باید انحراف استاندارد نسبی را در

۰.۴۳۴ ضرب نماییم:

$$s_y = \pm 0.434 \times \frac{0.02 \times 10^{-2}}{2.00 \times 10^{-2}} = \pm 0.004$$

پس

$$\log [2.00(\pm 0.02) \times 10^{-2}] = -3.699(\pm 0.004)$$

(ب) با استفاده از معادله ۲-۱۳ خواهیم داشت:

$$\frac{s_y}{y} = 2.303 \times (\pm 0.003) = \pm 0.0069$$

$$s_y = \pm 0.0069 y = \pm 0.0069 \times 15.849 = \pm 0.11$$

پس

$$\text{antilog}[1.200(\pm 0.003)] = 15.8 \pm 0.1$$

(ج)

$$\frac{s_y}{y} = 2.303 \times (\pm 0.3) = \pm 0.69$$

$$s_y = +0.69 y = +0.69 \times 2.5119 \times 10^{45} = +1.7 \times 10^{45}$$

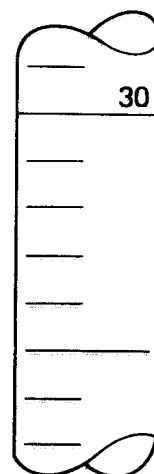
پس

$$\text{antilog} [45.4(\pm 0.3)] = 2.5(\pm 1.7) \times 10^{45}$$

مثال ۲-۷ ج نشان می‌دهد که یک خطای مطلق بزرگ متعلق به آنتی لگاریتم عددی است که قدر کمی بعد از ممیز دارد. این خطای بزرگ به واسطه این حقیقت است که اعداد سمت چپ سر (منگنه) فقط نقش تعیین محل ممیز را دارند. خطای بزرگ در آنتی لگاریتم ناشی از عدم فصاحت نسبتاً بزرگ در جزء اعشاری عدد است (یعنی، 0.3 ± 0.4).

۲ و روشهای گزارش داده‌های تجزیه‌ای

نظر به اینکه نتایج عددی تا زمانی که از صحت آنها اطلاعاتی نداشته باشیم فاقد ارزش‌اند، لذا همواره باید سعی کنیم که قابلیت اعتماد داده‌ها را مشخص کنیم. یک روش بسیار خوب عبارت از تعیین حدود اطمینان در سطح ۹۰ یا ۹۵٪ اطمینان است (به قسمت ۳-ب-۱ مراجعه کنید). روش دیگر، عبارت از گزارش انحراف استاندارد مطلق یا ضریب تغییر داده‌هاست. در اینجا، خوب است که تعداد داده‌های به‌کارگرفته شده برای محاسبه انحراف استاندارد ذکر شود. روش معمولتر برای کیفیت داده‌ها، که کمتر رضایتبخش است، عبارت از قرارداد ارقام با معنی است.



شکل ۲-۶ برش بورت که سطح و هلاله را نشان می‌دهد.

۲-۱ قرارداد ارقام با معنی

یک راه ساده برای نشان دادن عدم قطعیت موجود در یک اندازه‌گیری تجربی، عبارت از گرد کردن نتیجه است، به نحوی که فقط محتوی ارقام با معنی باشد. مطابق تعریف، ارقام با معنی در یک عدد عبارت از تمامی ارقام قطعی و اولین رقم غیر قطعی است. مثلاً، وقتی که شما یک بورت ۵۰ mL را که درجه‌بندی ۱ mL دارد می‌خوانید، می‌توانید به‌سادگی بگویید که سطح مایع بیش از ۳۰۲ mL و کمتر از ۳۰۳ mL است. شما ضمناً می‌توانید سطح مایع بین دو درجه‌بندی را تا حدود ۰.۲ mL ± برآورد نمایید. (به شکل ۲-۶ مراجعه کنید). لذا، طبق قرارداد ارقام با معنی، شما باید حجم را مثلاً ۳۰۲.۶ mL که چهار رقم با معنی است گزارش کنید. در اینجا سه رقم نخست قطعی و رقم آخر (۴) غیر قطعی است.

تعداد ارقام با معنی شامل تمام ارقام قطعی به‌علاوه اولین رقم غیرقطعی است.

داده‌ها را با نمادگذاری علمی بیان کنید تا در تعیین اینکه صفرهای انتهایی با معنی هستند دچار ابهام نشوید.

قواعد ارقام با معنی:

۱. از تمامی صفرهای ابتدایی صرف‌نظر کنید.
۲. از تمامی صفرهای انتهایی صرف‌نظر کنید، مگر آنکه پس از ممیز باشند.
۳. ارقام باقیمانده از جمله صفرهای مابین ارقام غیر صفر جزو ارقام با معنی هستند.

صفر، برحسب اینکه در یک عدد در چه موقعیتی قرار گیرد، می‌تواند با معنی باشد یا نباشد. یک صفر در صورتی که با ارقام دیگر احاطه شده باشد همواره با معنی خواهد بود (مانند ۳۰۲۶ mL)، زیرا مستقیماً و با قطعیت از روی مقیاس و مدرج دستگاه خوانده می‌شود. در مقابل، صفرهایی که فقط محل ممیز را برای ما مشخص می‌کنند با معنی نیستند. اگر ۳۰۲۶ mL را به صورت ۰.۳۰۲۶ L بنویسیم، تعداد ارقام با معنی بدون تغییر باقی می‌ماند. تنها نقش صفر قبل از ۳ این است که محل ممیز را تعیین کند، لذا این صفر با معنی نیست. صفرهای انتهایی ممکن است با معنی باشند یا نباشند. مثلاً، اگر حجم یک بشر به صورت ۲۰ L بیان شود، وجود صفر به ما می‌گوید که حجم بشر تا دقت چند دهم لیتر معلوم است، و لذا ۲ و صفر هر دو ارقام با معنی هستند. اگر این حجم به صورت ۲۰۰۰ mL گزارش شود، وضعیت نامشخص و مبهم خواهد بود. اگر عدم قطعیت کماکان همان چند دهم لیتر یا چند صد میلی‌لیتر باشد، در آن صورت دو صفر آخر با معنی نخواهند بود. در اینجا برای تبعیت از قرارداد ارقام با معنی، از نمادگذاری علمی استفاده و حجم را ۲×10^2 mL گزارش کنید.

محدودیت آشکار قرارداد ارقام با معنی به‌عنوان معیاری از قابلیت اعتماد داده‌ها، ابهام آن است. در غیاب سایر اطلاعات، عدم قطعیت در یک نتیجه را معمولاً نصف کوچکترین تقسیم‌بندی درجات دستگاه که برای اندازه‌گیری به‌کار می‌رود فرض می‌کنند. پس، عدم قطعیت در ۶۱۵ می‌تواند در دامنه ۰.۵ تا ۰.۵ تغییر کند.

۲-۲ ارقام با معنی در محاسبات عددی

برای تعیین تعداد درست ارقام با معنی در نتیجه یک محاسبه ریاضی دو یا چند عدد، دقت خاصی باید مبذول گردد [۶].

جمع و تفریق

برای جمع و تفریق، تعداد ارقام بامعنی را با بررسی نظری می‌توان یافت. مثلاً، در رابطه

$$۱۰۷ = ۱۰۷۳ = ۷۳۱ + ۰۲۰ + ۳۴$$

رقم دوم و سوم بعد از سوم در جواب نمی‌تواند با معنی باشد، زیرا ۳۴ در اولین رقم اعشار غیر قطعی است. ملاحظه کنید که حاصلجمع، با وجود آنکه دو عدد شرکت کننده در محاسبه فقط دو رقم با معنی دارند، سه رقم بامعنی دارد.

ضرب و تقسیم

یک قاعده عملی که گاهی برای ضرب و تقسیم اعمال می‌شود این است که جواب باید گرد شود، به نحوی که تعداد ارقام با معنی آن با عدد اصلی که دارای کمترین ارقام بامعنی است بر سر شود. متأسفانه، این روش می‌تواند به گرد کردن غلط منجر شود. مثلاً، دو محاسبه زیر را در نظر بگیرید:

$$\frac{۲۴ \times ۴۵۲}{۱۰۰۰} = ۱۰۸ \quad \text{و} \quad \frac{۲۴ \times ۴۰۲}{۱۰۰۰} = ۰۹۶۵$$

• قاعده‌ای که هم‌اکنون توضیح دادیم، جواب اول به صورت ۱۰۸ و دوم به صورت ۰۹۶ گرد می‌شوند. ولی، اگر رقم آخر اعدادی که خارج قسمت اول را تشکیل می‌دهند به اندازه ۱ وجه عدم قطعیت داشته باشد، عدم قطعیت نسبی هر یک از این اعداد مساوی $\frac{۱}{۲۴}$ و $\frac{۱}{۴۵۲}$ خواهد بود. چون اولین عدم قطعیت نسبی خیلی بزرگتر از دو مورد دیگر است، لذا عدم قطعیت نتیجه حاصل نیز $\frac{۱}{۲۴}$ خواهد بود. بدین ترتیب، عدم قطعیت مطلق برابر است با

$$۱۰۸ \times \frac{۱}{۲۴} = ۰۴۵ = ۰۰۴$$

• بنابراین مشابه، عدم قطعیت مطلق خارج قسمت دوم به صورت زیر است:

$$۰۹۶۵ \times \frac{۱}{۲۴} = ۰۴۰ = ۰۰۴$$

بنابراین نتیجه خارج قسمت اول باید تا سه رقم با معنی گرد شود، یعنی ۱۰۸، اما خارج قسمت دوم فقط تا دو رقم باید گرد شود، یعنی ۰۹۶.

جزء اعشاری لگاریتم شامل ارقام سمت راست ممیز است. مفسر لگاریتم شامل ارقام سمت چپ ممیز است.

لگاریتم و آنتی لگاریتم

در گردکردن نتایج محاسباتی که شامل لگاریتم است با احتیاط خاص عمل کنید. قواعد زیر در اکثر موارد صادقاند [۷]:

۱. در لگاریتم یک عدد، به همان تعداد ارقام بامعنی در عدد اصلی، از ارقام سمت راست ممیز نگاه دارید.

۲. در آنتی لگاریتم یک عدد، به همان تعداد ارقام بعد از ممیز در عدد اصلی، از ارقام نگاه دارید.

تعداد ارقام با معنی در جزء اعشاری، یا ارقام سمت راست ممیز یک لگاریتم، با تعداد ارقام بامعنی عدد اصلی یکسان است.

$$\log 9.57 \times 10^4 = 4.981$$

مثال ۸-۲

جوابهای زیر را به نحوی گرد کنید که فقط ارقام بامعنی باقی بمانند.

$$\text{antilog } 12.5 = 3.162277 \times 10^{12} \text{ (ب) و } \log 4.000 \times 10^{-5} = -4.3979400 \text{ (الف)}$$

(الف) طبق قاعده ۱، چهار رقم سمت راست ممیز را نگه می‌داریم:

$$\log 4.000 \times 10^{-5} = -4.3979$$

(ب) طبق قاعده ۲، فقط یک رقم را نگه می‌داریم:

$$\text{antilog } 12.5 = 3 \times 10^{12}$$

۲-۳ گردکردن داده‌ها

همواره نتایج به دست آمده از تجزیه شیمیایی را به طور مناسبی گرد کنید. مثلاً نتایج تکراری ۶۱۶۰، ۶۱۴۶، ۶۱۵۵ و ۶۱۶۱ را در نظر بگیرید. میانگین این داده‌ها برابر با ۶۱۵۵ و انحراف استاندارد برابر با ۰٫۶۹ است. وقتی که میانگین را گرد می‌کنیم، آیا ۶۱۵۵ را انتخاب می‌کنیم یا ۶۱۵۶ را؟ یک دستورالعمل خوب برای گرد کردن ۵ این است که همیشه آن را به نزدیکترین عدد زوج گرد کنیم. در این صورت، از هر نوع تمایل به گردکردن در یک جهت جلوگیری به عمل می‌آید. به عبارت دیگر، اینکه نزدیکترین عدد زوج در هر وضعیتی بالاتر یا پایینتر باشد، احتمال یکسان است. بدین ترتیب، ممکن است ۰٫۷ ± ۶۱۵۶ را انتخاب و گزارش کنیم. اگر دلایلی برای تردید در قابلیت اعتماد انحراف استاندارد برآورد شده داشته باشیم، ممکن است نتیجه را به صورت ۰٫۱ ± ۶۱۶ گزارش کنیم.

در گردکردن عددی که به ۵ ختم می‌شود به نحوی عمل کنید که نتیجه به یک عدد زوج ختم شود.

۲-۴ گردکردن نتایج حاصل از محاسبات شیمیایی

طی این متن وسایر متون، از خواننده خواسته می‌شود که محاسبات را با داده‌هایی انجام دهد که دقت آنها فقط با قرارداد ارقام بامعنی مشخص شده باشد. در چنین شرایطی، در مورد عدم قطعیت هر عدد باید به طریق متعارف عمل کرد. آن‌گاه عدم قطعیت نتیجه را برطبق فنون ارائه شده در قسمت ۲ ه برآورد نمود. بالاخره، نتیجه را گرد کرد تا فقط

تمام محاسبات پایان نیافته است، عمل گرد کردن را انجام ندهید.

محتوی ارقام با معنی باشد. به‌ویژه به تعویق انداختن گرد کردن تا بعد از اتمام محاسبات از اهمیت خاصی برخوردار است. برای جلوگیری از خطای گرد کردن، باید حداقل یک رقم دیگر بعد از ارقام با معنی را در تمامی محاسبات نگه داریم. این رقم اضافی را گاهی رقم «محافظ» می‌نامند. ماشینهای محاسباتی جدید عموماً چند رقم اضافی دیگر را که با معنی نیستند نگه می‌دارند، و استفاده کننده باید دقت نماید که نتایج نهایی را به درستی گرد کند، به نحوی که فقط ارقام با معنی باقی بمانند. مثال زیر این روش را نمایش می‌دهد.

مثال ۹-۲

یک نمونه ۳٫۴۸۴۲ g از یک مخلوط جامد محتوی بنزویک اسید، C_6H_5COOH (fw = ۱۲۲٫۱۲۴۷) را در آب حل و با ۴۱٫۳۶ mL سود $M = ۰٫۲۳۲۸$ تا نقطه پایانی فنول فتالین تیتراسیون می‌کنند. درصد بنزویک اسید (HBz) را در نمونه محاسبه کنید. همان‌طور که در قسمت ۵-ج ۳ می‌توان نشان داد، محاسبه به صورت زیر انجام می‌شود:

$$\begin{aligned} \%HBz &= \frac{41.36 \text{ mL} \times \frac{0.2328 \text{ mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} \times \frac{1 \text{ mmol HBz}}{\text{mmol NaOH}} \times \frac{122.125 \text{ g HBz}}{1000 \text{ mmol HBz}}}{3.4842 \text{ g نمونه}} \\ &\times 100 \\ &= 33.749\% \end{aligned}$$

نظر به اینکه تمامی عملیات فقط شامل ضرب و تقسیم است، لذا عدم قطعیت نسبی حوب بر اساس عدم قطعیت‌های نسبی داده‌های تجربی به دست می‌آید. اکنون ببینیم این عدم قطعیت چه هستند.

الف) سطح مایع در یک بورت را می‌توان تا $\pm 0.02 \text{ mL}$ برآورد کرد. ولی، این خواندن بورت را باید دو بار در ابتدا و انتها انجام داد. پس، انحراف استاندارد حجم برابر خود خواهد بود.

$$\sqrt{(0.02)^2 + (0.02)^2} = \pm 0.028 \text{ mL} \quad (\text{معدله } 2-10)$$

و عدم قطعیت نسبی برابر است با

$$\frac{\pm 0.028}{41.36} \times 1000 \text{ ppt} = \pm 0.68 \text{ ppt}$$

ب) عدم قطعیت مطلق وزن کردن با یک ترازوی آزمایشگاهی در حدود $\pm 0.0001 \text{ g}$ است پس عدم قطعیت نسبی مخرج کسر برابر است با

$$\frac{0.0001}{3.4842} \times 1000 \text{ ppt} = 0.29 \text{ ppt}$$

(ج) معمولاً می‌توان فرض کرد که عدم قطعیت مولاریته محلول یک واکنشگر، ۰.۰۰۰۱ است و لذا

$$\frac{0.0001}{0.2328} \times 1000 \text{ ppt} = 0.43 \text{ ppt}$$

(د) عدم قطعیت در وزن فرمولی HBz چند برابر کوچکتر از سه داده تجربی بالا بوده و لذا قابل صرف نظر کردن است. ولی، توجه داشته باشید که ما باید در محاسبه به تعداد کافی از ارقام نگه‌داریم، به نحوی که وزن فرمولی لا اقل یک رقم (رقم محافظ) بیشتر از هر یک از داده‌های تجربی داشته باشد. بدین ترتیب، در محاسبه، برای وزن فرمولی ۱۲۲.۱۲۵ را به کار می‌بریم (در اینجا، دو رقم اضافی نگه‌داشته شده است).

(ه) از آنجایی که ۱.۰٪ و ۱۰۰۰ میلی‌مول HBz اعداد قطعی هستند، لذا هیچ‌گونه عدم قطعیتی نخواهند داشت.

معمولاً کافی است که جواب را به نحوی گرد کنیم که عدم قطعیت نسبی آن به همان اندازه عدم قطعیت نسبی عددی که دارای بزرگترین عدم قطعیت نسبی است باشد. در عمل، مفهوم آن این است که جواب به نحوی گرد شود که عدم قطعیت نسبی آن در حدفاصل ۰.۲ تا ۲ برابر بزرگترین عدم قطعیت‌های داده‌های ورودی باشد.

ملاحظه می‌کنیم که بزرگترین عدم قطعیت سه داده ورودی ۰.۶۸ ppt است. پس، جواب نیز باید در همان حد ۰.۶۸ ppt یا تقریباً ۰.۷ ppt گرد شود. اگر جواب به صورت ۳۳.۷ گرد شود، در آن صورت عدم قطعیت نسبی پیشنهادی برابر با $3 \text{ ppt} = 1000 \text{ ppt} \times (0.1/33.7)$ خواهد بود که خیلی بیشتر از $1.4 \text{ ppt} = 0.7 \text{ ppt} \times 2$ است. گرد کردن به صورت ۳۳.۷۵ به معنی عدم قطعیت نسبی $3 \text{ ppt} = 1000 \text{ ppt} \times (0.1/33.75)$ است که در حد فاصل $1 \text{ ppt} \times 0.2$ و $1 \text{ ppt} \times 2$ می‌باشد. پس، جواب به صورت $33.75 \text{ HBz} =$ نوشته می‌شود.

این یک امر عادی است که در یک مجموعه از محاسبات، برای جلوگیری از خطای گرد کردن، حداقل یک رقم اضافی را حفظ کنیم. رقم اضافی را رقم محافظ می‌نامند. باماشین حساب و کامپیوتر اغلب تعداد بیشتری ارقام محافظ به کار می‌گیریم.

با کمی تمرین، می‌توانید در مغز خود در رابطه با گرد کردن، مانند موردی که در مثال ۲-۹ نشان داده شده است، تصمیم بگیرید. مثلاً، با یک نگاه مجدد به اولین معادله در این مثال، ملاحظه می‌کنیم که عدم قطعیت نسبی در اندازه‌گیری حجم، تقریباً کمتر از ۴ قسمت در ۴۰۰۰ قسمت یا ۱ قسمت در ۱۰۰۰ قسمت (در واقع ۲.۸ قسمت در ۴۱۳۶ قسمت) است. به همین نحو، عدم قطعیت در مولاریته تقریباً ۱ قسمت در ۲۰۰۰ و عدم قطعیت در مخرج کسر تقریباً کمتر از ۱ در ۳۴۰۰۰ است. بنابراین، عدم قطعیت در نتیجه، توسط عدم قطعیت در اندازه‌گیری حجم تعیین می‌شود، که همان‌طور که گفتیم، تقریباً ۱ قسمت در ۱۰۰۰ است. بدین ترتیب، عدم قطعیت در نتیجه محاسبه شده یک هزارم ۳۳.۷٪ و یا تقریباً در حدود ۰.۳٪ است. بنابراین، آن را به صورت ۳۳.۷۵٪ گرد می‌کنیم.

باید به یاد داشته باشیم که تصمیم در مورد گرد کردن از بخش‌های مهم هر محاسبه است و یک چنین تصمیم‌گیری را نمی‌توان بر مبنای تعداد ارقامی که ماشین حساب نشان می‌دهد قرار داد.

هیچ رابطه‌ای بین تعداد ارقامی که ماشین حساب نشان می‌دهد و تعداد واقعی ارقام با معنی وجود ندارد.

۲ از سؤالات و مسائل

- ۱-۲ تفاوت بین عبارات در هر یک از موارد زیر را شرح دهید:
- ۱-۱ صحت و دقت. (د) خطای مطلق و نسبی.
 ۱-۲ خطای معین و نامعین. (ه) خطای ثابت و متناسب.
 ۱-۳ میانگین و میانه. (و) واریانس و انحراف استاندارد.
- ۲-۲ عبارات زیر را تعریف کنید:
- ۲-۱ گستره (د) توزیع گوسی.
 ۲-۲ ضریب تغییر. (ه) تمایل شخصی.
 ۲-۳ بافتنگار. (و) ارقام بامعنی.
- ۳-۲ سه نوع خطای معین را نام ببرید.
- ۴-۲ خطاهای معین روش چگونه شناخته می‌شوند؟
- ۵-۲ چه نوع خطای معینی با تغییر اندازه نمونه شناخته می‌شود؟
- ۶-۲ بعضی از منابع خطای نامعین را در اندازه‌گیری عرض یک میز سه‌متری با یک خطکش فلزی یک‌متری پیشنهاد کنید.
- ۷-۲ مجموعه‌های سنجشهای تکراری زیر را در نظر بگیرید:
- | الف* | ب | ج* | د | ه* | و |
|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| ۱۶٫۴۰ | ۰٫۸۸۸ | ۳۵٫۶۴ | ۰٫۱۰۰۶ | ۴۱٫۳۷ | ۰٫۷۶۵ |
| ۱۶٫۳۶ | ۰٫۸۸۹ | ۳۵٫۸۰ | ۰٫۰۹۹۱ | ۴۱٫۳۳ | ۰٫۷۶۱ |
| ۱۶٫۰۶ | ۰٫۹۰۴ | ۳۵٫۵۹ | ۰٫۱۰۱۰ | ۴۱٫۳۷ | ۰٫۷۴۷ |
| ۱۶٫۳۴ | | ۳۵٫۵۷ | ۰٫۰۹۹۷ | ۴۱٫۲۰ | ۰٫۷۵۴ |
| | | | ۰٫۰۹۹۹ | ۴۱٫۶۰ | |
- ری هر مجموعه، (الف) میانگین، (ب) میانه، (ج) دامنه یا گستره،
 د. انحراف استاندارد و (ه) ضریب تغییر را محاسبه کنید.
- ۸-۲ مقادیر پذیرفته‌شده برای مجموعه‌های داده‌ها در مسئله ۷-۲ عبارتند از: الف* ۱۶٫۲۸؛ ب، ۰٫۸۹۱؛ ج*، ۳۵٫۷۰؛ د، ۰٫۱۰۰۹؛ ه* ۴۱۴۰؛ و، ۰٫۷۶۶. برای هر مجموعه، (الف) خطای مطلق و (ب) خطای نسبی به صورت قسمت در هزار را محاسبه کنید.
- ۹-۲ تغییر رنگ یک شناساگر شیمیایی به تیتراسیون اضافی ۳ mL ۰٫۳٪ در درد. اگر کل حجم تیتراکننده به صورت زیر باشد، درصد خطای نسبی را محاسبه کنید:

▪ خوب مسائل یا قسمتی از مسائلی را که با ستاره مشخص شده است در انتهای کتاب می‌توان یافت.

* (الف) ۵۰۰ mL (ب) ۱۰۰ mL

* (ج) ۲۵۰ mL (د) ۴۰۰ mL

۱۰-۲ در طی تجزیه عنصر Zn، ۴ mg هدررفت خواهیم داشت. درصد خطای نسبی بر اثر این هدررفت را محاسبه کنید، در صورتی که وزن Zn در نمونه برابر باشد با

* (الف) ۴۰ mg (ب) ۱۷۵ mg (ج) ۴۰۰ mg (د) ۶۰۰ mg

۱۱-۲ روش مورد استفاده در مسئله ۲-۱۰ را برای تجزیه نمونه‌های کانی که دارای Zn ۲۰٪ است به کار می‌بریم. چه وزن حداقلی را باید انتخاب کنیم اگر بخواهیم خطای نسبی حاصل از این منبع کمتر از * (الف) ۱۰٪، (ب) ۶٪، (ج) ۲٪، * (د) ۱٪ باشد.

۱۲-۲ انحراف استاندارد مطلق و ضریب تغییر را برای نتایج محاسبات زیر برآورد نمایید. نتایج را به نحوی گرد کنید که فقط محتوی ارقام بامعنی باشند. مقادیر در داخل پرانتز، انحراف استانداردهای مطلق هستند.
 (الف)

$$y = ۶۷۵(±۰٫۰۳) + ۸۴۳(±۰٫۰۰۱) - ۷۰۲۱(±۰٫۰۰۱) = ۰٫۵۷۲$$

(ب)

$$y = ۱۹۹۷(±۰٫۰۴) + ۰٫۰۳۰(±۰٫۰۰۰۱) + ۱٫۲۹(±۰٫۰۰۸) = ۲۱٫۲۶۳$$

(ج)

$$y = ۶۷٫۱(±۰٫۳) \times ۱٫۰۳(±۰٫۰۲) \times ۱۰^{-۱۷} = ۶٫۹۱۱۳ \times ۱۰^{-۱۶}$$

(د)

$$y = ۲۴۳(±۱) \times \frac{۷۶۰(±۲)}{۱٫۰۰۶(±۰٫۰۰۶)} = ۱۸۳۵۷۸٫۵$$

(ه)

$$y = \frac{۱۲۳(±۶) - ۶۴(±۳)}{۱۲۲۹(±۱) + ۷۷(±۸)} = ۵٫۹۵۷۸ \times ۱۰^{-۲}$$

(و)

$$y = \frac{۱٫۹۷(±۰٫۰۱)}{۲۴۳(±۳)} = ۸٫۱۰۶۹۹۶ \times ۱۰^{-۲}$$

$$y = \frac{۱۴۳(\pm ۰.۰۲) \times ۱۰^{-۲} - ۴۷۶(\pm ۰.۰۶) \times ۱۰^{-۲}}{۲۴۳(\pm ۰.۰۷) + ۸۰۶(\pm ۰.۰۸)} = ۲,۹۴۸ \times ۱۰^{-۲}$$

۱۴-۲ هر یک از نتایج زیر را به نحوی گرد کنید که فقط شامل ارقام بامعنی باشند:

$$y = \log ۱,۷۳ = ۰,۲۳۸۰۴۶ \quad (\text{الف})^*$$

$$y = \log ۰,۰۴۳۲ = -۱,۳۶۴۵۱۶ \quad (\text{ب})$$

$$y = \log ۶,۰۲۲ \times ۱۰^{۲۲} = ۲۳,۷۷۹۶۰ \quad (\text{ج})^*$$

$$y = \log ۴,۲۱۳ \times ۱۰^{-۲۱} = -۲۰,۳۷۵۴۰۹ \quad (\text{د})$$

$$y = \text{antilog}(-۳,۴۷) = ۳,۳۸۸۴۴ \times ۱۰^{-۴} \quad (\text{ه})^*$$

$$y = \text{antilog } ۵,۷ = ۵,۰۱۱۸۷ \times ۱۰^۵ \quad (\text{و})$$

$$y = \text{antilog } ۰,۹۹ = ۹,۷۷۲۳۷ \quad (\text{ز})^*$$

$$y = \text{antilog}(-۲۷,۲۴۲۴) = ۵,۷۲۲۶۸۷ \times ۱۰^{-۲۸} \quad (\text{ح})$$

۱۳-۲ انحراف استاندارد مطلق و ضریب تغییر را برای نتایج محاسبات زیر برآورد نمایید. نتایج را به نحوی گرد کنید که فقط محتوی ارقام بامعنی باشند. مقادیر داخل پرانتز، انحراف استانداردهای مطلق هستند.

(الف)

$$y = -۱,۰۲(\pm ۰.۰۲) \times ۱۰^{-۷} - ۳,۵۴(\pm ۰.۲) \times ۱۰^{-۸} = -۱,۳۷۴ \times ۱۰^{-۷}$$

(ب)

$$y = ۱۰۰,۲۰(\pm ۰.۰۸) - ۹۹,۶۲(\pm ۰.۰۶) + ۰,۲۰۰(\pm ۰.۰۰۴) = ۰,۷۸۰$$

(ج)

$$y = ۰,۰۰۱۰(\pm ۰,۰۰۰۵) \times ۱۸,۱۰(\pm ۰,۰۲) \times ۲۰۰(\pm ۱) = ۳,۶۲$$

(د)

$$y = \frac{۱,۷۳(\pm ۰,۰۳) \times ۱۰^{-۱۲}}{۱,۶۳(\pm ۰,۰۴) \times ۱۰^{-۱۶}} = ۱۰۶,۱۳۴۹۶۹۳$$

(ه)

$$y = \frac{۱۰۰(\pm ۱)}{۲(\pm ۱)} = ۵۰$$

مراجع

1. A. Currie, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., part I, Vol. 1, Chapter 4. New York: Wiley, 1978; and J. Mandel, *ibid.*, Chapter 5.
2. C. O. Willits and C. L. Ogg, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **1949**, *32*, 561.
3. U. S. Department of Commerce, *NIST Standard Reference Materials Catalog*, 1990-91 ed., NIST Special Publication 260. Washington: Government Printing Office, 1990. for a description of the reference material programs of the NIST (formerly NBS), see R. A. Alvarez, S. D. Rasberry, and F. A. Uriano, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1226A; and F. A. Uriano, *ASTM Standardization News*, **1979**, *7*, 8.
4. C. Veillon, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 851A.
5. R. L. Anderson, *Practical Statistics for Analytical Chemists*, p. 107. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1987.
6. L. M. Schwartz, *J. Chem Educ.*, **1985**, *62*, 693.
7. D. E. Jones, *J. Chem Educ.*, **1971**, *49*, 753.