

Bazı önemli terimler

Ortalama: Deneysel verilerin toplamının ölçüm sayısına oranıdır.

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

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog,West, Holler, Crouch.

Ortanca: Deneysel sonuçların küçükten büyüğe doğru sıralandığında ortadaki değerdir. Sonuçlar çift sayı ise ortadaki iki değer in ortalaması alınır.

Örnek: 0,1 M HCl çözeltisi, 20 mL 0,1 M NaOH çözeltisi ile titre edilmiş ve dönüm noktasında aşağıda verilen hacimler (mL) kaydedilmiştir.

20,18; 19,95; 20,39; 20,23; 19,88; 20,21

a) Ortalamayı bulunuz.

b) Ortancayı bulunuz.

a) $x = 20,18 + 19,95 + 20,39 + 20,23 + 19,88 + 20,21 / 6 = 20,14 \text{ mL} = 20,1 \text{ mL}$

b) 19,88

19,95

20,18

20,21

20,23

20,39

Verilerin sayısı çift olduğu için ortadaki iki değerin ortalaması alınır.

$$x = 20,18 + 20,21 / 2 = 20,19 = 20,2 \text{ mL}$$

5 ölçüm yapılsaydı, sondaki veriyi atalım. Bu durumda ortanca 20,18 mL olacaktı. $x = 20,2 \text{ mL}$

Yayılım veya aralık (w)

Maksimum ve minimum değerler arasındaki farktır.

Yukarıdaki örneğe baktığımızda yayılım : $(20,39-19,88) \text{ mL} =$

0,51 mL

Doğruluk: DeneySEL sonuçların gerçek değere yakınlığının ölçüsüdür. Hiçbir zaman gerçek değere ulaşamaz ancak yaklaşılr. **Doğruluğun ölçüsü hatanın büyüklüğüdür.**

Diğer taraftan, bir büyüklüğün değeri hiç bir zaman tam olarak

bilinemediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine, doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak hata veya bağıl hata terimleri ile ifade edilir.

Mutlak Hata

Bir ölçümün mutlak hatası, ölçülen değer ile gerçek değer arasındaki farktır. Bir ölçümle ilgili belirsizliğin sınırlarının bir ifadesidir. Artı veya eksi olarak işareti vardır. Mutlak hatanın işareti söz konusu değer yüksek veya düşük olduğunu gösterir. Ölçülen değer düşükse işaret negatif, yüksekse işaret pozitiftir.

Bir x_i ölçümündeki mutlak hata (E), aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$E = x_i - x_t$$

Bir su numunesinde analiz sonucu ortalama 19,8 ppm Fe bulunmuştur. Demir'in su numunesindeki gerçek değeri 20,0 ppm olduğuna göre mutlak hatayı hesaplayınız.

$$x_i = 19,8 \text{ ppm Fe}$$

$$x_t = 20,0 \text{ ppm Fe}$$

$$\mathbf{E = 19,8 - 20,0 = - 0,2}$$

Bağıl hata

Bir ölçümün bağıl hatası aşağıdaki ifade ile verilir: Mutlak hatanın gerçek değere oranıdır.

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times \%100$$

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog,West, Holler, Crouch.

Sonuçların büyüklüğüne göre bağıl hata, yüzde, binde veya milyonda bir cinsinden ifade edilebilir.

$$E_r = (19,8-20,0 / 20,0) \times 100 = -\%1 \text{ veya } -10 \text{ ppt}$$

Kesinlik: Tekrarlanan deneysel verilerin birbirine yakınlığının ölçüsüdür. Sonuçların tekrarlanabilirliği için en az üç ölçüm yapılmalıdır. Sonuçların ortalaması ya da ortanca değer belirlenmelidir.

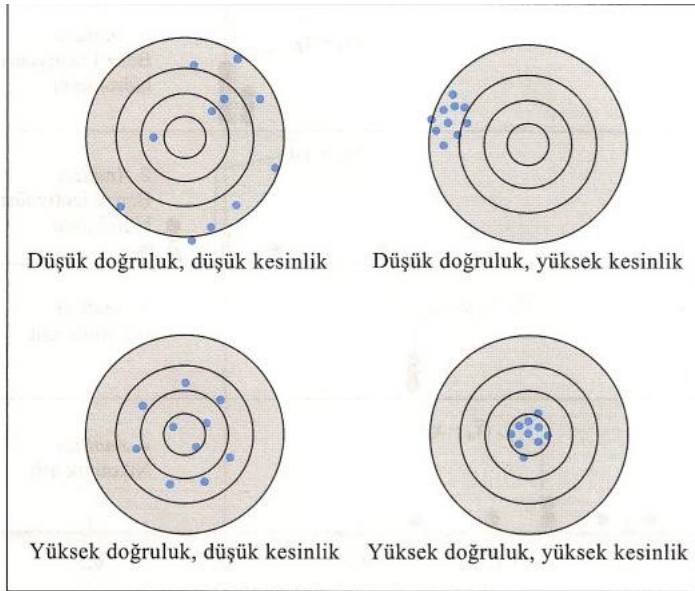
Kesinliğin ölçüsü; standart sapma, varyans, varyasyon katsayısı terimleri ile ifade edilir. Bu üç terim ortalamadan ne kadar uzak olunduğunun göstergesidir.

Bu üç fonksiyon, x_i tekil değerin, ortalamadan ne kadar saptığını gösterir. Ortalamadan sapma d_i ile gösterilir:

$$d_i = |x_i - \bar{x}|$$

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog,West, Holler, Crouch.

Aşağıdaki şekilde kesinlik ve doğruluk arasındaki fark görülmektedir.

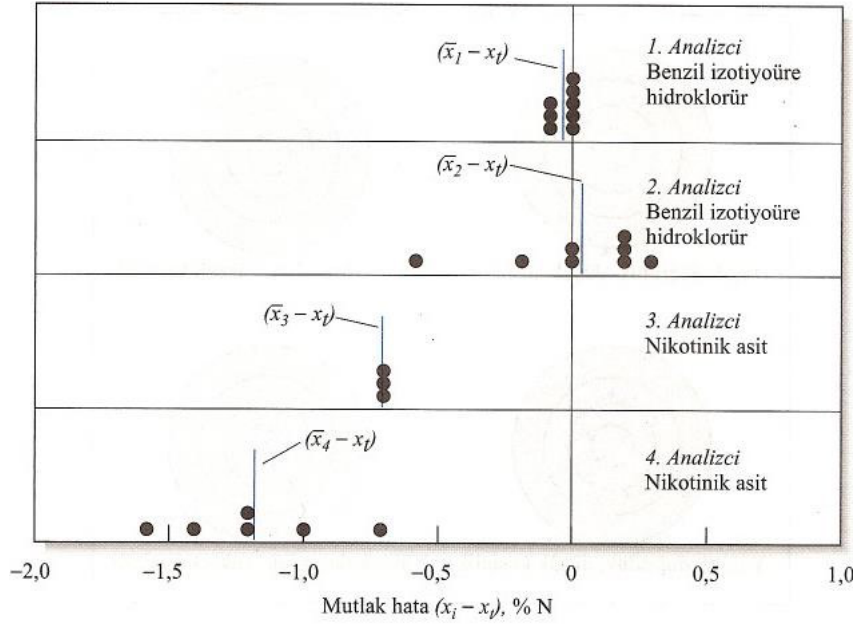


Şekil 1. Bir hedef tahtasındaki oklar modelini kullanarak doğruluk ve kesinliğin gösterimi

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog,West, Holler, Crouch.

Deneysel Hata Tipleri

Daha önce de söylendiği gibi doğruluğu belirlemek çok zordur ve doğru değer bulunamaz, çünkü doğru değer aradığımızın kendisidir. **Ancak kabul edilebilir doğru değer bulunabilir.** Kesinlik ise kolay bir şekilde bulunabilir. Deneylerden elde edilen verilerin birbirine yakınlığına bakılarak belirlenebilir. Sonuçlar yüksek bir kesinlikle bilinirse, bulunan değer doğru olduğunu kabul etme eğilimi vardır. Bu kabulün tehlikesi, aşağıdaki şekilde iki saf bileşikte azot tayininde elde edilen sonuçların özetinde görülmektedir. Şekil 2' deki noktalar, dört analizci tarafından elde edilen paralel sonuçlardaki mutlak hataları gösterir.



Şekil 2. İki saf bileşikte dört analizci tarafından yapılan azot tayini ve mutlak hata

Analitik kimya ilkeleri.,Skoog,West, Holler, Crouch.

1. analizci yüksek kesinlik ve yüksek doğruluk elde etmiştir;
2. analizci zayıf kesinlik fakat iyi doğruluk elde etmiştir;
3. analizcinin sonuçları aynıdır (Bu çok zayıf bir ihtimal).

Burada, kesinlik mükemmeldir; ancak, verilerin sayısal ortalamasında önemli bir hata vardır. Doğru değere uzak sonuçlar bulunmuştur. Yukarıdaki Şekilde hatanın sıfır olduğu nokta doğru değeri göstermektedir. Bu noktadan uzakta yani mutlak hata -0,7 olarak bulunmuştur.

4. analizcinin sonuçlarında ise, hem kesinlik hem de doğruluk zayıftır. Şekil 1, kimyasal analizlerin en az iki tip hatadan etkilendiğini göstermektedir. Rasgele (veya belirsiz) hata olarak bilinen birinci tip hata, verilerin ortalama değeri etrafında çok veya az simetrik olarak dağılmasına yol açar. Şekil 2'ye tekrar bakarak verilerdeki dağılmaya dikkat edilirse, rasgele hatanın **1. ve 3. analizcilerde**, **2. ve 4. analizcilere göre önemli oranda daha az olduğu** görülür. Bu yüzden, genel olarak, bir ölçümdeki rasgele hata, onun **kesinliği** ile yansıtılır. Sistematik (veya belirli) hata olarak bilinen ikinci tip hata, veriler takımının ortalamasının kabul edilen değerden farklılaşmasına sebep olur. Örneğin, Şekil 2'deki **1. ve 2. analizcinin sonuçları küçük sistematik** hataya sahipken, **3. ve 4. analizcinin verileri -% 0,7 ve -% 1,2 azot civarında sistematik hata göstermektedir**. Genel olarak, bir sistematik hata, tekrarlanan ölçümler serisindeki sonuçların hepsinin yüksek veya hepsinin düşük olmasına sebep olur. Uçucu bir analitin numune ısıtılırken **buharlaşması**, gözden kaçan tipik bir sistematik hata örneğidir. Üçüncü tip hata kaba hatadır. Kaba hatalar, belirsiz ve belirli hatalardan farklıdır. Kaba hatalar sadece ara sıra meydana gelirler ve genellikle sonucun **ya yüksek ya da düşük çıkmasına** sebep olabilirler.

Çoğu zaman **insan hatasından** kaynaklanır. Örneğin, bir çökelti tartılmadan önce dökülürse analitik sonuçlar çok düşük çıkar. Sabit tartıma getirilmiş bir tartma şişesine parmaklarla dokunmak, yapılacak tartımın yüksek çıkmasına yol açar. Kaba hatalar sapan değerlere (tekrarlanan ölçümler takımındaki diğer verilerden önemli oranda farklılık gösteren sonuçlara) sebep olur. Bir deneysel sonucun sapan değer olup olmadığını anlamak için istatistik testler uygulamak mümkündür.

Sistematik Hatalar

Sistematik hataların negatif veya pozitif yönde belirli bir değeri ve bilinen bir sebebi vardır. Sistematik hata belirlenebilir ve giderilebilir.

Üç tip sistematik hata vardır:

- 1) Alet hataları; ölçme cihazlarındaki kusurlardan ve güç kaynaklarındaki kararsızlıklardan oluşur.
- 2) Yöntem hataları; analitik sistemlerin ideal olmayan kimyasal veya fiziksel davranışından oluşur.
- 3) Kişisel hatalar; dikkatsizlik, ihmal veya deneycinin kişisel kusurlarından kaynaklanır.

Alet Hataları

Bütün ölçme cihazları sistematik hata kaynaklarıdır. Örneğin, pipetler, büretler ve ölçülü balonlar taksimatlandırmalarında gösterilenlerden biraz farklı hacimleri alırlar veya boşaltırlar. Bu farklılıklar, **cam malzemenin kalibrasyon sıcaklığından önemli ölçüde farklı sıcaklıklarda** kullanılmasından, kurutulurken ısıtma sebebiyle kap duvarlarının bozulmasından, orjinal kalibrasyonundaki hatalardan veya kabın iç yüzeyindeki kirlenmelerden ileri gelebilir. Kalibrasyon, bu tip sistematik hataların çoğunu giderir.

Elektronik aletler, aletsel sistematik hatalara yol açar. Bu belirsizliklerin birçok kaynağı vardır. Batarya ile çalışan güç kaynağının kullandıkça **azalan voltajından** kaynaklanan hatalar buna örnektir. Cihazlar, sık sık ve doğru bir şekilde kalibre edilmediğinde de hatalar ortaya çıkar. **Deneyi yapan kişi, cihazı, hataların büyük olacağı şartlar altında kullanıyor** olabilir. Örneğin, **kuvvetli asidik ortamda** kullanılan bir **pH-metre** asit hatası denilen bir hata verir. **Sıcaklık değişimleri**, pek çok elektronik bileşende değişikliklere sebep olur ve bu da sonuçlarda kaymalara ve hatalara yol açar. Laboratuvar **ortamının nemli olması** da

chazların hatalı sonuçlar vermesine sebep olabilir. Bazı cihazlar, **alternatif akım (ac) iletim** hatlarından indüklenen zemin gürültülerine duyarlıdır ve bu gürültüler ölçme sonuçlarının kesinliğini ve doğruluğunu etkiler.

Yöntem Hataları

Pek çok hallerde, bu tip hatalar anlaşılabilir ve düzeltilebilir. Kimyasal analizlerde karşılaşılan üç tip sistematik hatadan biri olan yöntem hatalarını belirlemek ve düzeltmek genellikle en zordur.

Reaktiflerin ve analizin dayandığı tepkimelerin ideal olmayan kimyasal ve fiziksel davranışları, genellikle sistematik yöntem hatalarına yol açar. İdeal durumdan böyle sapmalar arasında, bazı **tepkimelerin yavaşlığından, bazılarının tamam olmamasından, bazı türlerin kararsızlığı, birçok reaktifin spesifik olmaması ve ölçme istemine bozucu etki yapan yan tepkimeler sayılabilir.** Örneğin, volumetrik analizde yaygın bir yöntem hatası, tepkimenin tamamlandığını gösteren bir indikatörün renk değiştirmesi için gerekli reaktifin biraz aşırısının kullanılması sonucu ortaya çıkar. Yani, böyle bir analizin doğruluğu, titrasyonu yapmak için gerekli bir işlemin kendisinden, olumsuz etkilenmektedir. Yöntem hatasının diğer

bir örneği, Şekil 2 'deki verilerle gösterilmiştir. Burada, 3. ve 4. analizcinin sonuçları, nikotinik asit numunesinin kimyasal yapısı gereği, negatif bir sapma gösterir. Kullanılan analitik yöntem, numunedeki azotun amonyum sülfata dönüştürülmesi için organik numunenin sıcak derişik sülfürik asitle parçalanmasını kapsar. Çoğu zaman parçalanmayı hızlandırmak için, civa oksit, selenyum veya bakır tuzları gibi katalizörler eklenir. Sonra, ölçme basamağında, amonyum sülfattaki amonyak miktarı tayin edilir. Deneyler, nikotinik asit gibi, piridin halkası içeren bileşiklerin özel önlemler alınmadıkça, sülfürik asit ile tamamen parçalanamayacağını göstermektedir.

Böyle bileşiklerde kaynama sıcaklığını yükseltmek için ortama potasyum sülfat konur. Yapısında N-O veya N-N bağı bulunan numuneler için de ön işlemler yapmak veya indirgen ortamlarda parçalama gerekir. Bu önlemler alınmadığında, düşük sonuçlar elde edilir. Şekil 2 'deki negatif hatalar, $(x_3 - x_i)$ ve $(x_4 - x_i)$ numunelerin yetersiz parçalanmasına dayandırılabilen sistematik hatalardır. Yönteme has hataların tespiti, genellikle zordur ve üç tip sistematik hatadan en ciddi olanı da budur.

Kişisel Hatalar

Birçok ölçüm kişisel karar gerektirir. Bir titrasyonda, iki taksimat çizgisi arasındaki bir noktanın yerinin, dönüm noktasındaki çözeltinin renginin veya pipet veya büretteki sıvı seviyesinin tespit edilmesi buna örnektir. Bu tip kararlar, genellikle sistematik, tek yönlü hatalara yol açar. Örneğin, bir kişi bir noktayı sürekli yüksek okuyabilir, diğeri kronometreyi çalıştırırken biraz yavaş kalabilir ve bir başkası, renk değişmelerine karşı daha az duyarlı olabilir. Renk değişmelerine karşı duyarsız olan bir analizci, volumetrik analizde daha fazla reaktif kullanma eğilimindedir. Fiziksel kusurlar, genellikle kişisel belirli hataların kaynağıdır. Kisisel hatanın evrensel bir kaynağı ön yargıdır. Ne kadar dürüst olursak olalım, çoğumuzda, skala okumalarını yaparken, bir sonuçlar takımının kesinliğini artıracak yönde karar verime eğilimi vardır veya bir ölçmenin gerçek değeri hakkında bir ön yargımız olabilir. Böylece, bilinçaltı bir eğilimle sonuçların, bu değere yakın çıkmasına sebep oluruz. Kişiden kişiye önemli ölçüde değişen diğeri bir kişisel hata kaynağı, rakam hatasıdır. En yaygın rakam hatası, bir skaladaki bir ibrenin yerini tahmin ederken 0 ve 5 rakamları lehine tercih kullanmaktır. Ayrıca, küçük rakamların büyüklere ve çift

sayıların tek sayılara göre tercih edilmesi de yaygın bir ön yargıdır.

Anlamlı rakam sayısına yuvarlatma işlemi de, tek yönlü sapmalar getirebilir. Ölçme yapan kişiler, elde edilen verilerin bütünlüğünü korumak için kişisel hatalara karşı dikkatli olmalıdırlar.

Sistematik Hataların Analitik Sonuçlar Üzerine Etkisi

Sistematik hatalar sabit veya orantılı olabilir. Sabit bir hatanın büyüklüğü ölçülen miktarın büyüklüğüne bağlı değildir. Sabit hatalarda, numune miktarı değiştikçe mutlak hata sabit kalırken; bağıl hata, numune miktarı azaldıkça artar. Orantılı hatalar, analiz için alınan numunenin büyüklüğü ile orantılı olarak artar veya azalır. Orantılı hatalarda, mutlak hata numune miktarı ile değişir; fakat, numune miktarı değişirken, bağıl hata sabit kalır.

Sabit Hatalar

Ölçülen büyüklük küçüldükçe, sabit hatalar daha ciddi hale gelir. Bir gravimetrik analizin sonucu üzerine çözünürlük kayıplarının etkisi, bu duruma örnek olarak verilebilir.

Örnek

200 mL yıkama sıvısı ile yıkanması sonucu, 0,50 mg çökeltinin kaybolduğunu varsayalım. Çökelti 500 mg ise, çözünürlük kaybından ileri gelen bağıl hata, $-(0,50/500) \times \%100 = -\% 0,1$ 'dir. 50 mg 'lik çökelti için aynı miktardaki kayıp ise, $-\% 1,0$ 'lık bir bağıl hataya sebep olur. Bir titrasyon sırasında renk değişimi için gerekli reaktifin fazlası, sabit hata kaynağına bir başka örnektir. Bu hacim, genellikle, küçüktür ve titrasyon için gerekli reaktifin toplam hacmine bağlı olmaksızın aynı miktardadır. Yine, toplam hacim azaldıkça, bu kaynaktan gelen bağıl hata daha ciddi hale gelir. Sabit hatanın etkisini azaltmanın bir yolu, mümkün olduğu kadar fazla numune kullanmaktır.

Orantılı Hatalar

Orantılı hataların yaygın bir sebebi, numunede girişim yapan safsızlıkların varlığıdır.

Örneğin, bakır tayini için yaygın olarak kullanılan bir yöntem, bakır (II) iyonunun potasyum iyodür ile iyot oluşturmak üzere tepkimeye girmesine dayanır. Sonra, iyot miktarı ölçülür ve bu büyüklük, numunedeki bakır miktarı ile orantılıdır. Ortamda demir (III) bulunuyorsa, de potasyum iyodürle iyot açığa

ıkarır. Bu bozucu etkiyi önlemek için tedbir alınmadıkça, oluşan iyot numunedeki bakır (II) ve demir (III) 'n ölçüsü olacağından, bakır yüzdesi için yüksek sonuçlar elde edilir. Bu hatanın büyüklüğü, demir safsızlığı oranı ile belirlenir ve bu, alınan numune miktarına bağlı değildir. Örneğin, numune miktarı iki katına çıkarılırsa, hem bakır hem de demir safsızlığı tarafından açığa çıkarılan iyot miktarı da iki katına çıkar. Bu nedenle, bakır yüzdesinin rapor edilen değeri, numune miktarına bağlı değildir.

Sistemati Aletsel ve Kişisel Hataların Tespiti

Sistemati aletsel hatalar, genellikle bulunur ve kalibrasyon ile düzeltilir. Birçok cihazın cevabı, eskime, korozyon veya yanlış işlem sonucu zamanla değiştiğinden, aletlerin periyodik kalibrasyonu her zaman arzu edilir. Pek çok sistemati alet hatası içinde, numunedeki bir türün analite ilişkin sinyali etkilemesi ile ilgili bozucu etkiler de yer alır. Basit bir kalibrasyon, bu etkileri yok etmez. Böyle durumlarda, daha farklı yöntemler ile bozucu etki giderilir. Kişisel hataların çoğu, dikkat ve disiplin ile en aza indirilebilir. Alet okumalarını, not defteri kayıtlarını ve hesaplamaları sistemati olarak kontrol etmek iyi bir alışkanlıktır. Bilinen bir fiziksel

kusurdan kaynaklanan hatalar, ekseriya dikkatli bir yöntem seçimi ile önlenabilir.

Sistematiik Yöntem Hatalarının Tespiti

Bir analitik yöntemin sapma eğilimini tespit etmek özellikle zordur. Bir analitik yöntemdeki sistematiik hataları anlamak ve azaltmak için aşağıdaki basamaklardan birini veya daha fazlasını uygulayabiliriz.

a) Standart Numunelerin Analizi

Bir analitik yöntemin sapma eğilimini belirlemenin en iyi yolu, derişimleri tam olarak bilinen bir veya daha fazla analit içeren standart referans maddelerin analiz (Standart referans madde (SRM) National Institute of Standards and Technology tarafından hazırlanan ve satılan bir maddedir) ve bu maddelerde bir veya daha fazla analitin belirtilen derişimlerde olduğu belgelenmiştir. Standart referans maddeler birkaç yolla elde edilebilir. Standart maddeler, bazen, yapay olarak hazırlanabilir. Burada, saf maddeler tartılıp homojen olarak karıştırılır. Bu karışımın her bileşeni için yüzdeler, tartımlardan bulunur. Sentetik standart maddenin toplam bileşimi, analiz edilecek numunenin bileşimine olabildiğince

yakın olmalıdır. Bu numunelerde, ilgi konusu analitin derişiminin tam olarak bilinmesi önemlidir. Ne yazık ki, böyle yapay standart numuneler beklenmedik bozucu etkileri anlamada işe yaramaz ve bu yüzden, tayin sonucunun doğruluğı bilinmeyebilir.

Dolayısıyla, bu yaklaşım çoğı zaman pratik degildir.

Bazen, standart bir referans maddenin analizinden elde edilen sonuçlar, etiket değerleri ile uyuşmaz. Bu durumda, bu fark ölçümlerdeki rasgele hatadan mı yoksa yöntemdeki sapmadan mı ileri geliyor, şeklindeki bir soru ile karşılaşılırsınız. Bu sorunun cevaplandırılmasında kararınıza yardımcı olmak için **bir istatistiki test uygulanabilir.**

b) Bağımsız Analizler

Standart numuneler bulunamazsa, uygulanan analitik yönteme paralel olarak, bağımsız ve güvenilir ikinci bir yöntem kullanılabilir. Bağımsız yöntem, uygulanan yöntemden mümkün olduğu kadar farklı olmalıdır. Bu, numunedeki bir ortak faktörün, her iki yöntemde de aynı etkiye sahip olması ihtimalini azaltır. Burada da, bulunan herhangi bir farkın, her iki yöntemdeki rasgele hatalardan mı, yoksa uygulanan

yöntemdeki bir sapma eğiliminden mi kaynaklandığını tespit etmek için bir istatistik testi kullanılmalıdır.

c) Tanık Tayinler

Tanık çözelti, tayinde kullanılan reaktif ve çözücüleri içerir; analiti içermez. Analit ile birlikte bulunan diğer maddelere numune matriksi denir. Numune matriksine benzetim için, çoğu zaman, tanık çözeltiye numune bileşenleri de ilave edilir. Tanık tayin yapılırken, tanık çözeltide, bütün analiz basamakları aynen uygulanır. Tanıktan elde edilen sonuçlar, daha sonra numune ile ilgili ölçmeleri düzeltmede kullanılır. Tanık tayinler, analizde kullanılan reaktif ve kaplardan gelen bozucu etki yapan safsızlıklardan doğan hataları ortaya çıkarır. Tanıklar, ayrıca, dönüm noktasında indikatörün renk değiştirilmesi için gerekli reaktif hacmine ilişkin, titrasyon verilerini düzeltme imkanı sağlar.

d) Numune Miktarı

Numune miktarı artması ile sabit hatalar azaltılabilir. Numune miktarı artırılarak sabit hatalar tesbit edilebilir.