

بِسْمِ
الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

آشنایی با روش های دستگاهی

آنالیز مواد معدنی

مدرس: گلناز جوزانی کهن

دکترای مهندسی اکتشاف معدن



زمستان ۱۳۹۴

فهرست موضوعات مورد بحث

مبانی روش‌های آنالیز دستگاهی، آشنایی با روش‌های صحیح نمونه برداری و آماده سازی نمونه، آشنایی با مفاهیم دقت و صحت در اندازه‌گیری‌ها و نحوه محاسبه انواع خطاها

آشنایی مقدماتی با روش‌های XRD، XRF، جذب اتمی، اسپکتروسکوپی لیزری، آنالیزهای حرارتی، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی

مثال هایی از نحوه کنترل داده‌های خروجی از آزمایشگاه‌های معدنی و اعتبارسنجی داده‌ها، نقش استانداردها



مثال هایی از نحوه کنترل داده های خروجی از آزمایشگاه های معدنی و اعتبارسنجی داده ها



اهمیت کنترل کیفیت داده های آزمایشگاهی

○ با کنترل کیفیت داده های آزمایشگاهی، سطح اعتماد به داده ها مشخص می شود.

○ از هدر رفتن زمان و هزینه به علت تفسیر داده های غلط و برنامه ریزی بر اساس آن ها جلوگیری می شود.



روش چک کردن حجم ظروف آزمایشگاهی

○ یک بالن ۱۰ ml و درب آن را با ترازویی با دقت حداقل سه رقم اعشار وزن کنید. سپس ده سی سی آب مقطر با پی پت درون آن بریزید، درپوش بالن را گذاشته و مجدداً آن را وزن کنید. جرم آب درون بالن با کم کردن این دو عدد به دست می آید. با یک دماسنج دمای آب را اندازه گیری نمایید و چگالی آب در این دما را از جداول مربوطه قرائت کنید. سپس حجم آب درون بالن را با تقسیم جرم آن به چگالی آب (در دمای اندازه گیری شده) به دست آورید. این آزمایش را در دماهای مختلف با تمام ظروف آزمایشگاهی به دفعات متعدد تکرار کنید تا بتوانید حجم دقیق ظروف آزمایشگاهی خود را تعیین کنید.

Density of liquid water

Temp (°C)	Density (kg/m ³) ^{[20][21]}
+100	958.4
+80	971.8
+60	983.2
+40	992.2
+30	995.6502
+25	997.0479
+22	997.7735
+20	998.2071
+15	999.1026
+10	999.7026
+4	999.9720
0	999.8395
-10	998.117
-20	993.547
-30	983.854

The values below 0 °C refer to [supercooled water](#).

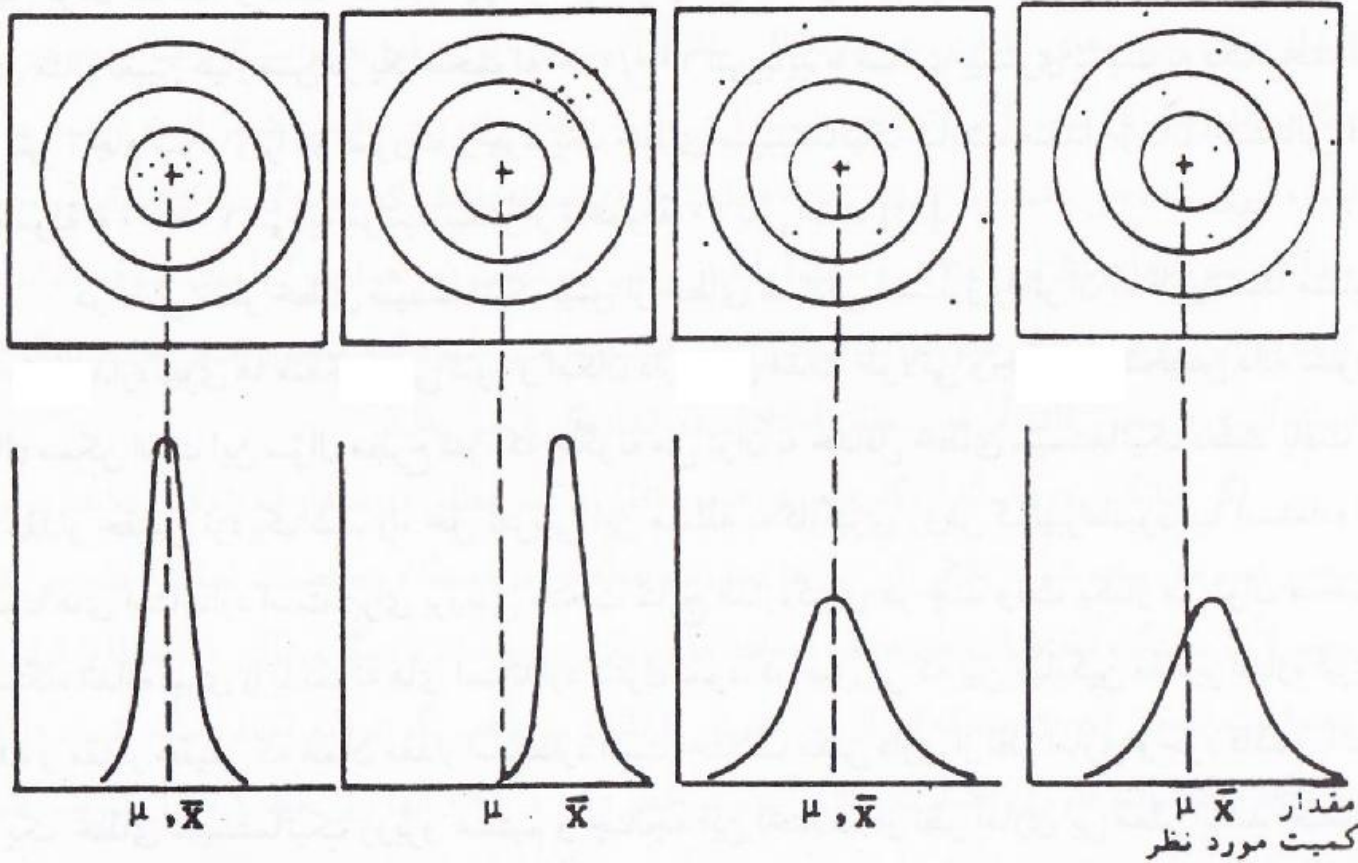


خطای تصادفی – خطای سیستماتیک

- خطای تصادفی در اثر تغییرات تصادفی ذاتی ایجاد می شود. در هر نوع اندازه گیری کم و بیش وجود دارد و از ویژگی های آماری آن است که جمع جبری خطاهای تصادفی حول میانگین باید صفر شود.
- بزرگی اثر خطای سیستماتیک را می توان با اختلاف بین مقدار میانگین اندازه گیری ها و مقدار حقیقی برآورد نمود.
- با کنترل دستگاه توسط نمونه های استاندارد می توان متوجه وجود خطای سیستماتیک در اندازه گیری ها شد.
- انحراف معیار نمایانگر دقت و انحراف معیار میانگین ها (در سری های مختلف اندازه گیری یک نمونه) معرف صحت است.
- در هر پروژه ای با توجه به سقف هزینه ها، حد مجازی از خطا (نتیجتاً صحت و دقت) ملاک انجام کار قرار می گیرد.



شکل تابع توزیع با توجه به صحت و دقت اندازه گیری



دقت و صحت زیاد

دقت زیاد - صحت کم

دقت کم - صحت زیاد

دقت کم - صحت کم

آزمون Q: تعیین داده های خارج از ردیف در نمونه های محدود (کمتر از ۱۰)

$$Q = \frac{x_A - x_r}{R}$$

تعداد نمونه	Q در سطح اعتماد ۹۵%	Q در سطح اعتماد ۹۰%
۳	۰/۹۷	۰/۹۴
۴	۰/۸۴	۰/۷۶
۵	۰/۷۳	۰/۶۴
۶	۰/۶۴	۰/۵۶
۷	۰/۵۹	۰/۵۱
۸	۰/۵۴	۰/۴۷
۹	۰/۵۱	۰/۴۴
۱۰	۰/۴۹	۰/۴۱

○ در صورتی که تعداد اندازه گیری ها کمتر از ۱۰ باشد، از آزمون Q برای تعیین داده های خارج از ردیف استفاده می شود: که در آن x_A ، مقداری است که معنادار بودن آن قرار است بررسی شود، x_r بزرگترین مقدار داده ها بعد از x_A و R دامنه داده ها یعنی اختلاف بین حداکثر و حداقل مقدار در داده هاست. در صورتی مقدار x_A در سطح اعتماد مشخصی قابل قبول است که مقدار Q محاسباتی از مقدار Q در جدول روبرو کوچکتر باشد.



مثال-آزمون Q

○ آیا عیار ۴/۶ درصد در اندازه گیری های زیر در سطح اعتماد ۹۵٪ خارج از ردیف است؟

۰/۷، ۰/۸، ۱/۴، ۱/۵، ۲/۱، ۲/۴، ۴/۶

$$R = 4.6 - 0.7 = 3.9$$

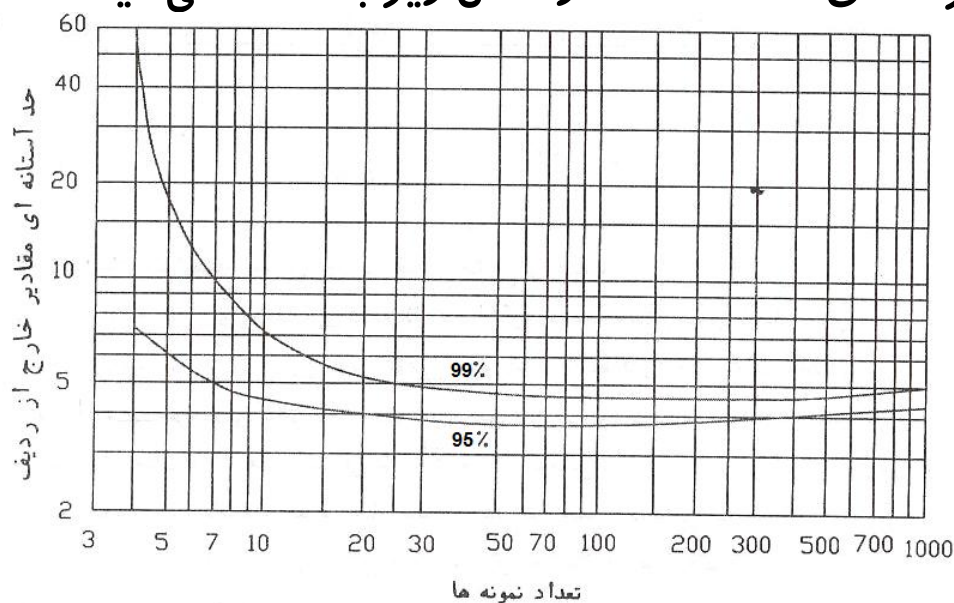
$$Q = \frac{4.6 - 2.4}{3.9} = 0.56$$

در سطح اعتماد ۹۵٪ مقدار Q در جدول اسلاید قبل برای هفت اندازه گیری معادل ۰/۵۹ است، چون مقدار Q محاسباتی کمتر از مقدار Q جدول است، در سطح اعتماد ۹۵٪ عیار ۴/۶ درصد قابل قبول است.



تعیین داده های خارج از ردیف-روش دورفل

○ برای انجام آزمون مقادیر خارج از ردیف، میانگین و انحراف معیار داده ها بدون در نظر گرفتن بزرگترین مقدار داده ها محاسبه می شود. سپس بزرگترین مقدار داده ها (X_A) در صورتی که در رابطه $X_A \geq \bar{X} + S \times g$ صدق کند یک مقدار خارج از ردیف در نظر گرفته می شود. در این رابطه g حد آستانه ای مقادیر خارج از ردیف است که با توجه به تعداد نمونه های مطالعه شده، از شکل زیر به دست می آید.



مثال-روش دورفل

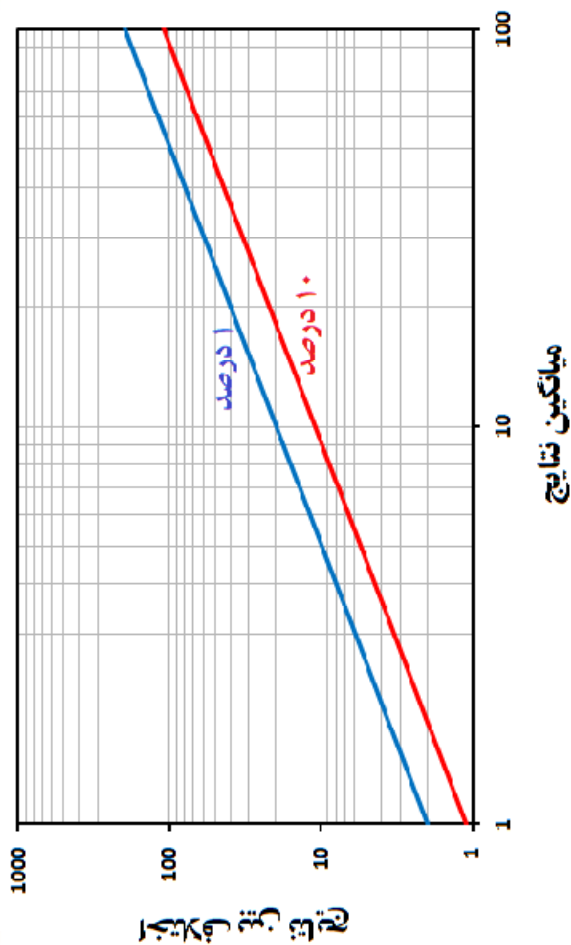
○ در ۱۹ بار اندازه گیری عنصر باریوم برحسب درصد، مقادیر زیر به دست آمده است. تعیین کنید کدام عیارها در سطح اعتماد ۹۵٪ می تواند خارج از ردیف محسوب شود.

۶۸/۵، ۳۸/۹، ۲۴/۵، ۱۷/۸، ۱۷/۲، ۱۳/۷، ۱۳/۰، ۱۲/۱، ۱۲/۰، ۹/۰، ۷/۷، ۵/۵، ۴/۸، ۳/۵،
۳/۲، ۲/۶، ۲/۴، ۲/۳، ۱/۵

با استفاده از نمودار اسلاید قبل در سطح اعتماد ۹۵٪ برای ۱۹ نمونه مقدار g معادل با ۴ به دست می آید. مقدار میانگین و انحراف معیار داده های فوق بدون در نظر گرفتن مقدار ۶۸/۵، به ترتیب برابر با ۱۰/۶۵ و ۹/۶ است. $۴ \times ۹/۶ + ۱۰/۶۵ > ۶۸/۵$. پس ۶۸/۵ مقدار خارج از ردیف محسوب می شود. حال به بررسی ۳۸/۹ می پردازیم: این بار میانگین و انحراف معیار بدون احتساب مقادیر ۶۸/۵ و ۳۸/۹ به ترتیب ۸/۹۹ و ۶/۷۲ است: $۴ \times ۶/۷۲ + ۸/۹۹ > ۳۸/۹$. پس ۳۸/۹ مقدار خارج از ردیف محسوب می شود. حال به بررسی ۲۴/۵ می پردازیم: این بار میانگین و انحراف معیار بدون احتساب مقادیر ۶۸/۵، ۳۸/۹ و ۲۴/۵ به ترتیب ۸/۰۲ و ۵/۵۸ است $۴ \times ۵/۵۸ + ۸/۰۲ < ۲۴/۵$. در نتیجه مقدار ۲۴/۵ قابل قبول است. نهایتاً دو مقدار خارج از ردیف با مقادیر حد آستانه ای که در مرحله دوم به دست آمد یعنی ۳۶ تصحیح می شوند.



بر آورد گرافیکی خطای اندازه گیری ها

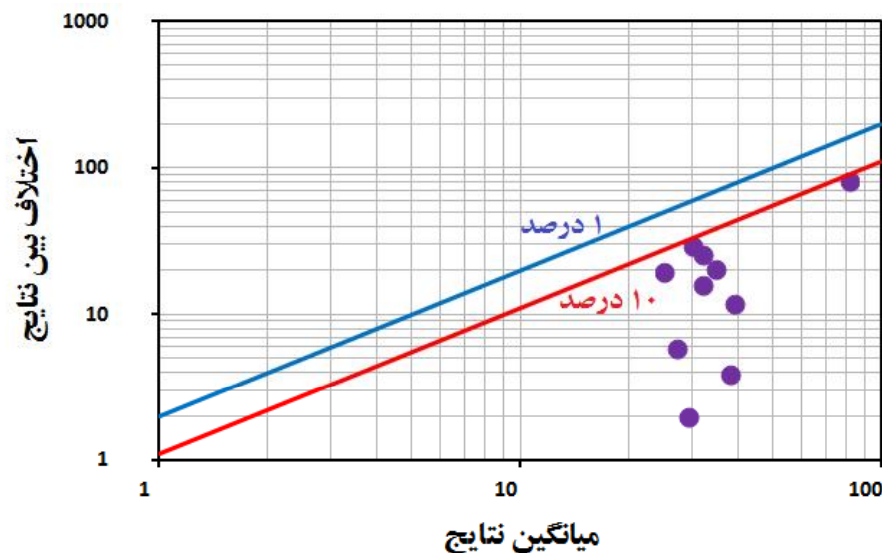


○ زمانی که تعداد اندازه گیری ها کمتر از ۵۰ بار باشد، از روش تامسون و هوارث (Thompson and Howarth) استفاده می شود:

در این روش از یک نمودار تمام لگاریتمی استفاده می شود که محور افقی آن میانگین اندازه گیری جفت نمونه های تکراری و محور قائم آن قدرمطلق اختلاف دو اندازه گیری است. در این نمودار دو خط مایل یکی برای ۱۰٪ خطا و دیگری برای ۱٪ خطا از قبل رسم شده است. اگر توزیع نقاط رسم شده در این دستگاه مختصات به گونه ای باشد که ۹۰٪ نقاط زیر خط ۱۰٪ و ۹۹٪ آن ها زیر خط ۱٪ قرار گیرد، خطای اندازه گیری ها (به عنوان ملاکی از دقت) برابر ۱۰٪ خواهد بود.



مثال - برآورد گرافیکی خطا



میزان خطا: ۱۰٪

قدرمطلق اختلاف اندازه گیری ها ۱۰۰×	میانگین اندازه گیری ها ۱۰۰×	اندازه گیری دوم (ppm)	اندازه گیری اول (ppm)
۱۲	۳۹	۰/۳۳	۰/۴۵
۳۰	۳۰	۰/۱۵	۰/۴۵
۴	۳۸	۰/۳۶	۰/۴۰
۲۶	۳۲	۰/۱۹	۰/۴۵
۸۲	۸۱	۰/۴۰	۱/۲۲
۱۶	۳۲	۰/۲۴	۰/۴۰
۲	۲۹	۰/۲۸	۰/۳۰
۶	۲۶	۰/۲۴	۰/۳۰
۲۰	۲۵	۰/۱۵	۰/۳۵
۲۱	۳۴/۵	۰/۲۴	۰/۴۵

فرمول دیگری برای محاسبه خطای نسبی عیارسنجی

○ از رابطه روبرو استفاده می شود:

$$e = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - y_i|}{x_i + y_i}$$

که در آن n تعداد نمونه های تکراری، x_i و y_i مقادیر اندازه گیری شده در نمونه های تکراری متناظر است.

مثال: نتایج آنالیز ۸ نمونه تکراری طلا به روش جذب اتمی به شرح زیر است، خطای نسبی را محاسبه کنید.

(۵۸ و ۶۳)، (۶۸ و ۶۹)، (۶۷ و ۷۸)، (۷۶ و ۸۷)، (۷۱ و ۷۳)، (۴۸ و

$$e = \frac{2}{8} \left(\frac{63-58}{63+58} + \dots + \frac{64-54}{64+54} \right) = 9.7\% \quad (۵۰، (۱۴۲ و ۱۶۶)، (۵۴ و ۶۴)$$



بازه اطمینان (Confidence Interval)

○ یک بازه عددی در اطراف میانگین مجموعه ای از نتایج تجزیه ای که با احتمال معینی می توان انتظار داشت، میانگین حقیقی در این فاصله قرار گیرد. این بازه به انحراف معیار بستگی دارد.

○ مثلاً وقتی گفته می شود ۹۹٪ احتمال دارد که میانگین حقیقی اندازه گیری های عیار پتاسیم در بازه $\pm 0.15\%$ قرار گیرد یعنی میانگین به احتمال ۹۹٪ در بازه $7/10\%$ تا $7/40\%$ قرار می گیرد. بازه اطمینان برای یک اندازه گیری منفرد از فرمول $CI = \bar{x} \pm z\sigma$ به دست می آید و برای N بار

$$CI = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

اندازه گیری از فرمول زیر به دست می آید:

مثال – بازه اطمینان

○ میانگین عیار طلا ۱۱۰۸ ppm و انحراف معیار آن برابر با ۱۹ است. بازه های اطمینان ۸۰٪ و ۹۵٪ را تعیین کنید

○ ۸۰٪: $CI=1108 \pm 1.28 \times 19 = 1108 \pm 24.3$

○ ۹۵٪: $CI=1108 \pm 1.96 \times 19 = 1108 \pm 37.2$

○ یعنی به احتمال ۸۰٪ میانگین حقیقی در فاصله ۱۰۸۳/۷ تا ۱۱۳۲/۳ ppm قرار می گیرد و با احتمال ۹۵٪ در فاصله ۱۰۷۰/۸ تا ۱۱۴۵/۲ ppm قرار می گیرد.

○ چه تعداد اندازه گیری لازم است تا سطح اطمینان ۹۵٪، به 10.0 ± 1.0 کاهش یابد؟

$$10.0 = \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}; 10.0 = \frac{1.96 \times 19}{\sqrt{N}}$$

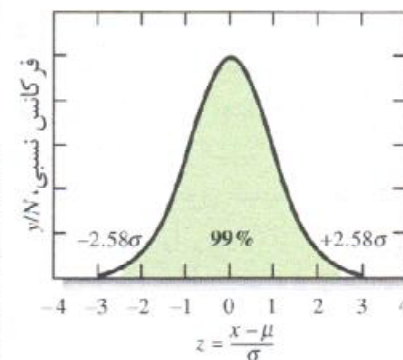
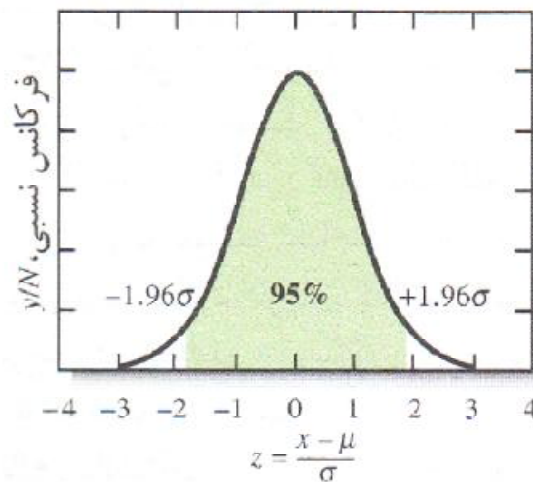
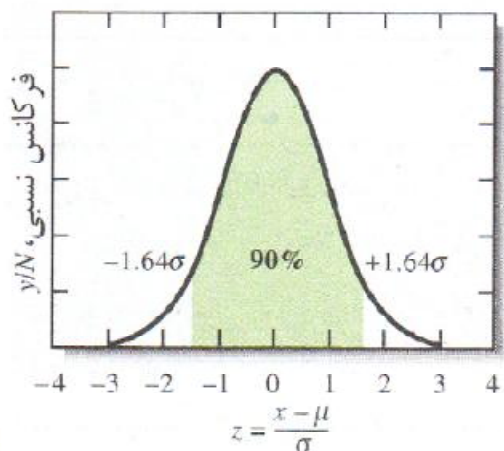
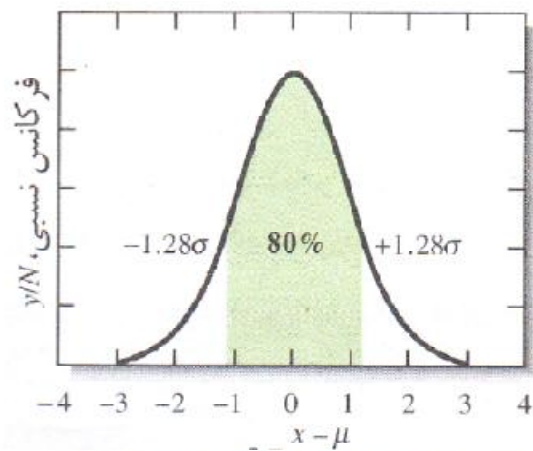
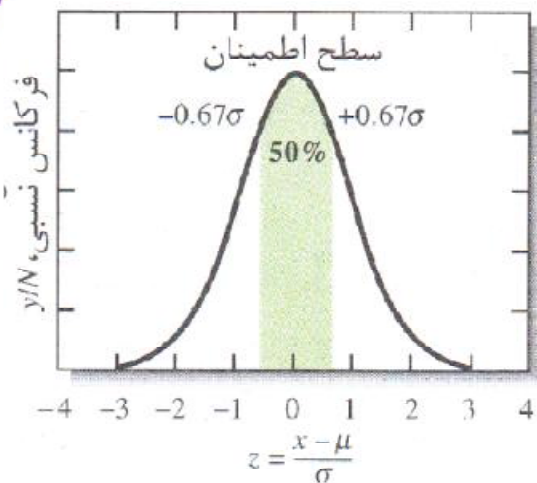
$$\Rightarrow \sqrt{N} = \frac{1.96 \times 19}{10.0} = 3.724$$

$$\Rightarrow N = 13.9$$

○ با ۱۴ اندازه گیری می توان سطح اطمینان ۹۵٪ را بهبود بخشید.



سطح اطمینان



نقش استانداردها



استاندارد چیست؟

- مواد استاندارد حاوی غلظت دقیقاً شناخته شده ای از یک ماده برای استفاده در تجزیه و تحلیل کمی هستند. در واقع، استاندارد مرجعی است که می تواند به منظور تعیین غلظت ناشناخته و یا برای کالیبره ابزار تحلیلی استفاده شود.
- نمونه استاندارد می تواند جامد (CRM یا RM) یا محلول باشد.
- بهتر است از استانداردهای تهیه شده توسط شرکت های معتبر مانند مرک، سیگما آلد ریچ و ... استفاده کرد.



مقایسه با استانداردها

○ مقایسه مستقیم: در برخی روش های تجزیه ای، یک خاصیت آنالیت را با استاندارد می مقایسه می کنند که خاصیت مشابه یا نزدیک دارد. مثلاً در اسپکتروفتومتری، رنگ تولید شده در اثر واکنش شیمیایی آنالیت با معرف ها را با رنگ حاصل از واکنش استانداردها مقایسه می کنند.

○ مقایسه غیر مستقیم: مثلاً در تیتراسیون، آنالیت با یک واکنشگر استاندارد (تیتران) در یک واکنش با استوکیومتری معین شرکت می کند. معمولاً مقدار تیتران تا رسیدن به نقطه هم ارزی شیمیایی که با تغییر رنگ در شناساگر یا با تغییر در پاسخ دستگاه مشخص می شود، متغیر است. مقدار واکنشگر استاندارد شده مورد نیاز تا رسیدن به نقطه هم ارزی به درصد آنالیت موجود در نمونه بستگی دارد.



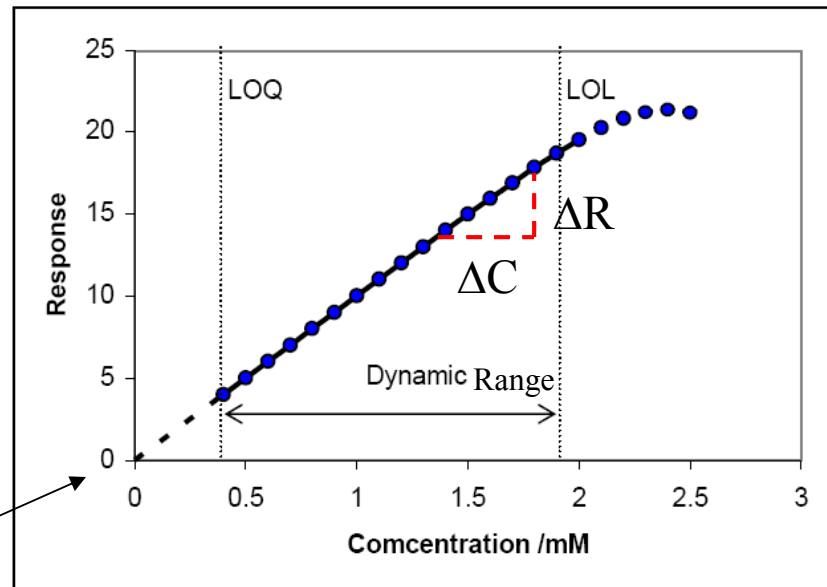
استفاده از استانداردها برای کالیبراسیون

○ محدوده خطی منحنی کالیبراسیون

LOQ - limit of quantitation

LOL - limit of linearity

حد حساسیت کالیبراسیون شیب این نمودار است: $\frac{\Delta R}{\Delta C}$



“blank”

استفاده از استانداردها برای کنترل صحت

○ با استفاده از نمونه های تکراری می توان دقت اندازه گیری ها را کنترل نمود.

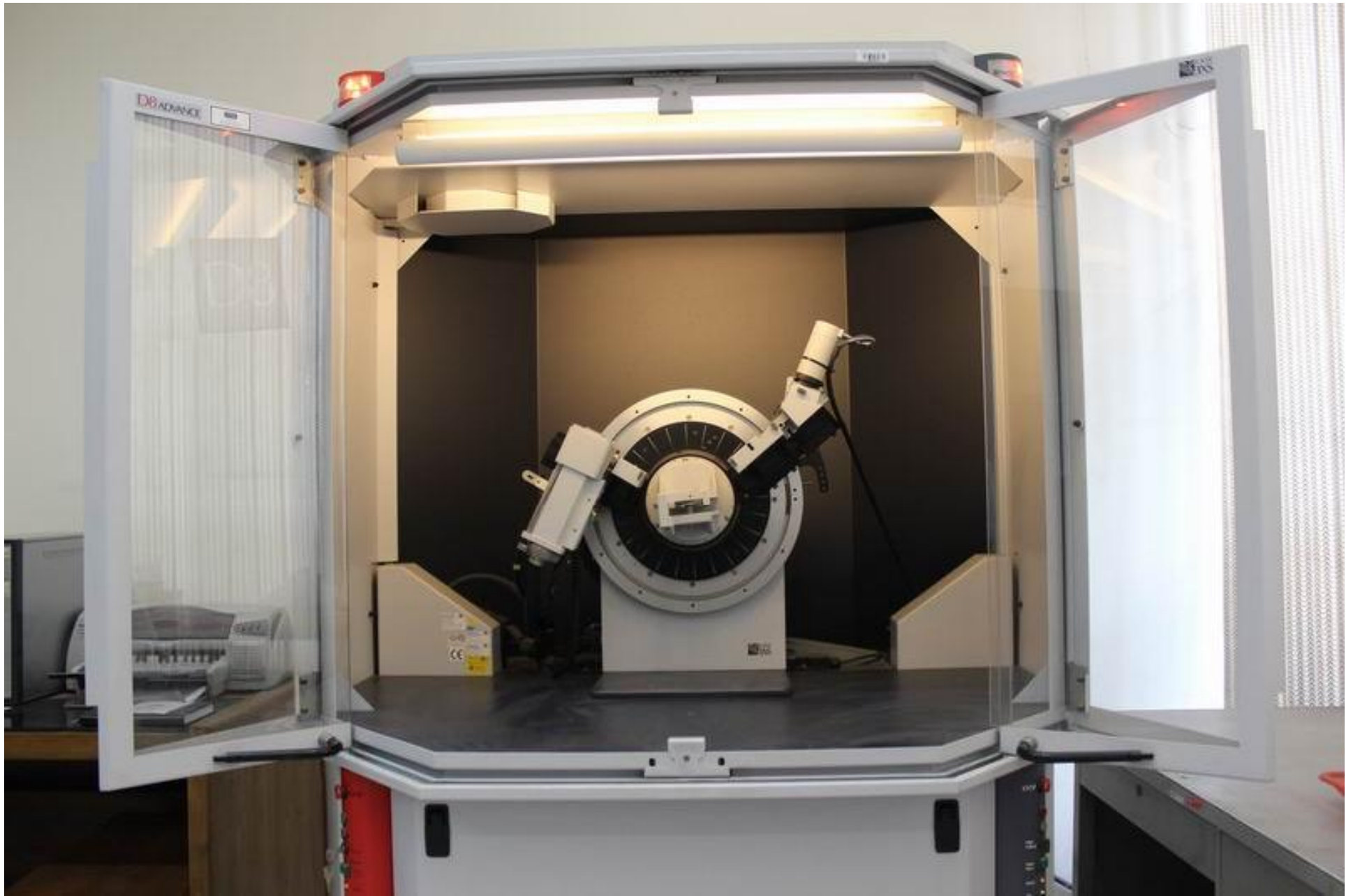
○ با استفاده از نمونه های استاندارد می توان صحت اندازه گیری ها را کنترل نمود.

○ Chemistry Standard Reference Materials Portal:

<http://www.nist.gov/chem-srm-portal.cfm>

Check it out!!





با تشکر از حسن توجه شما