

Analitik Kimyacilar İçin İstatistik ve Kemometri

Professor James N Miler

Dr. Jane C Miler

Çevirmen: Prof. Dr. Ahmet Uyanık

6. Baskı



Çevirmen: Prof. Dr. Ahmet Uyanık

Analitik Kimyacılar İçin İstatistik ve Kemometri

ISBN 978-605-364-377-7

Kitapta yer alan bölümlerin tüm sorumluluğu yazarına aittir.

© 2012, Pegem Akademi

Bu kitabın basım, yayın ve satış hakları
Pegem Akademi Yay. Eğt. Dan. Hizm. Tic. Ltd. Şti'ye aittir.
Anılan kuruluşun izni alınmadan kitabın tümü ya da bölümleri,
kapak tasarımı, mekanik, elektronik, fotokopi, manyetik, kayıt
ya da başka yöntemlerle çoğaltılamaz, basılamaz, dağıtılamaz.

Bu kitap T.C. Kültür Bakanlığı bandrolü ile satılmaktadır.

Okuyucularımızın bandrolü olmayan kitaplar hakkında
yayınevimize bilgi vermesini ve bandrolsüz yayınları
satın almamasını diliyoruz.

6. Baskı: Kasım 2012

Yayın-Proje Yönetmeni: Ozan Ermiş

Dizgi-Grafik Tasarım: Bilge Yıldız

Kapak Tasarımı: Gürsel Avcı

Baskı: Ayrıntı Matbaası

(Ankara-0312-394 55 90)

Yayıncı Sertifika No: 14749

Matbaa Sertifika No: 13987

İletişim

Karanfil 2 Sokak No: 45 Kızılay / ANKARA

Yayınevi: 0312 430 67 50 - 430 67 51

Yayınevi Belgeç: 0312 435 44 60

Dağıtım: 0312 434 54 24 - 434 54 08

Dağıtım Belgeç: 0312 431 37 38

Hazırlık Kursları: 0312 419 05 60

E-ileti: pegem@pegem.net

Prof. Dr. Ahmet UYANIK

1961 yılında İçel'in Tarsus ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini yine aynı ilçede tamamlayarak 1985 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü bitirdi. 1986 yılında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 1989 yılında “**Zirai Mücadele İlacı Karbaril'in Çevredeki Kalıntı Durumunun İncelenmesi**” başlıklı teziyle yüksek lisansını tamamladı. 1990 yılında burslu olarak İngiltere'ye gidip, Aberden Üniversitesi'nde Kimya Bölümü Analitik Kimya dalında doktora çalışmalarına başladı. 1994 yılında “**An Investigation into the Preparation, High-Pressure Behaviours and Stability of Pre-mixed Volatile Liquid Anaesthetics in Entonox**” başlıklı teziyle doktorasını tamamlayarak Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki görevine döndü ve Analitik Kimya anabilim dalında Yardımcı Doçent olarak atandı. 1995-96 yılları arasında askerlik görevini 243. Dönem Yedek Subay olarak Ankara K. K. Eğitim ve Doktrin Komutanlığı'nda İngilizce tercüman olarak tamamladı. 1998-1999 yılları arasında Kimya Bölüm Başkan Yardımcılığı yaptı. 1999 yılı Kasım ayında Doçent oldu. 1999 yılında Kavak Meslek Yüksek Okulu Müdürlüğü ve 2000 yılında Merzifon Meslek Yüksek Okulu Müdürlüğü yaptı. OMÜ Yabancı Diller Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezinde (OYDEM), 2000 yılından itibaren, bir dönem Yönetim Kurulu üyeliği görevinde bulundu. 2008 yılında Analitik Kimya anabilim dalında Profesör olarak atandı. 2008 yılından beri TURKAK (Türk Akreditasyon Kurumu) Denetçi/Teknik Uzman havuzunda görev almaktadır. Halen Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Profesör olarak çalışmaktadır ve evli ve biri kız iki çocuk babasıdır.

ALTINCI BASKININ ÖNSÖZÜ

Bu kitabın beşinci baskısı 2005 yılında yapıldıktan sonra, temel ve ileri düzeydeki istatistik yöntemlerin analitik bilimlerde öğretilmesi ve uygulanması nicelik ve nitelik açısından sürekli artmıştır. Bu yeni baskının bir çok bölümü, önceki baskılarda kullanılan uygulama ağırlıklı ve mümkün olduğunca matematiğe ihtiyaç duymayan temel yaklaşımları koruyacak, fakat gelişmeleri de yansıtacak şekilde yeniden düzenlenmiştir.

Birçok analitik deneyin sonucu, bilinen önem testi yöntemleri kullanılarak değerlendirilmektedir. Fakat, son yıllarda özellikle polisiye bilimlerde ve klinik kimyada Bayesçi yaklaşıma dayalı yöntemler daha yaygın kullanılmaya başlanmıştır. Bölüm 3'de ayrı bir kısım olarak verilen Bayesçi istatistiğin temeli ve kullanım yöntemi diğer yöntemlerden farklı özelliklere sahiptir. Birbirinin aynı örneklerin farklı laboratuvarlar tarafından analiz edildiği durumlarda ortaya çıkan ve uygulanma nedeni açık olan analitik sonuçların kalitesinin değerlendirilmesi, büyük öneme ve ilgiye sahip bir alan olmaya devam etmektedir. Bu tür karşılaştırmalı çalışmalar, verilen bir yöntemin belirli bir laboratuvar tarafından geçerli olarak kullanılıp kullanılmadığının belirlenmesi sürecinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle yöntemlerin geçerli kılınmasını içeren yeni bir kısım eklenerek Bölüm 4 daha da genişletilmiştir. Laboratuvarlar-arası karşılaştırmaların en popüler yolu olan yeterlilik testi düzenlemelerinde çoğunlukla şüpheli ve beklenmeyen sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Beklenmedik sonuçlar günümüzde genellikle dayanıklı istatistik yöntemler kullanılarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, bu türden yöntemlerin değerlendirildiği Bölüm 6, daha da genişletilmiştir. Belirsizlik hesaplamaları çoğu analizin yaygın kabul görmüş bir özelliği olmuştur ve son zamanlarda dikkatler her adımı önemli olan örnekleme sürecinin belirsizliğe yaptığı katkılar üzerine yoğunlaşmıştır: Bu konu ayrıca Bölüm 4 içerisinde de işlenmiştir. Kalibrasyon yöntemleri birçok modern analitik deneyin özünü oluşturmaktadır. Bölüm 5'de x - ve y -eksenleri hatalara veya değişmelere açık olan standart katma yaklaşımı, ağırlıklı regresyon ve regresyon yöntemlerinin değerlendirilmesi daha genişletilmiştir.

Analitik laboratuvarlarının yeterli ilgiyi göstermediği bir konu da deneysel tasarımın yerinde kullanılmasıdır. Bu tür tasarımlar, deney sonrası veri analizinde kullanılanlardan daha farklı adlandırma ve yaklaşımlar kullanılmaktadır, ve belki de ihmal edilmelerinin esas nedeni budur, fakat çoğu deneysel tasarım nispeten basittir ve yine bu konuda mükemmel bir bilgisayar program desteği mevcuttur. Bu destek Bölüm 7'deki deneysel tasarımın kapsamını önemli ölçüde genişletmek için bizi yüreklendirmiştir. Yeni ve en gelişmiş çokdeğişkenli analiz yöntemleri

günümüzde bir çok araştırmacı tarafından ve ayrıca bazı analitik yöntemlerin gündelik uygulamaları sırasında kullanılmaktadır. Bu konu, üzerine ayrı bir kitap yazmayı hakedecek bir konudur, bu nedenle bu baskıda, bu yöntemlerle ilgili olan Bölüm 8 önemli ölçüde genişletilmiştir.

Kitapta tanınmış iki bilgisayar programı, Excel® ve Minitab® kullanılarak çözülmüş birçok hesaplama örneğinin verilmesine devam edilmiştir. Bu programlardan ilki, birçok kişisel bilgisayardan ulaşılabilen, analitik cihazlardan veri alınmasında ve işlenmesinde en çok kullanılan, ikincisi ise daha çok eğitim amaçlı ve uygulamacı bilim adamları tarafından tercih edilen programdır. Her iki programla, en azından bu kitapta kullanılan basit hesaplamalar kolaylıkla yapılabilir, basitçe gösterilebilir, ayrıca programların genel kullanımına yardımcı olan birçok kitap mevcuttur. Excel® ve Minitab® programlarının kapasitelerini ve uygulamalarını artıran çok sayıda makro ve eklentilere ücretsiz olarak ulaşılabilir. Her iki program da daha iyi anlama ve daha ileri veri yorumlama yeteneği sağlayan grafiksel gösterim özelliğine sahiptir. Bu ekstra imkanlar, yine bu baskıya da eşlik eden Öğretmen Elkitabındaki bazı örneklerin çözümünde kullanılabilir. Elkitabı sınıf ve laboratuvar çalışması için düşünceleri, yansıda kullanmak için kitaptaki tüm şekilleri, ve kitaptaki örneklerin tam çözümlerini içermektedir (bu kitabın sonunda ise sadece taslak çözümler verilmiştir).

Bize yazarak yapıcı yorumlar ve önerilerde bulunmaya devam eden, küçük hatalarımızı ve eksiklerimizi gösteren birçok okuyucuya, çalışan veya halen öğrenci olan meslektaşlarımıza minnettarız. Ayrıca, *The Analyst* dergisinde yayımlanan makalelerdeki verilerin kullanılmasına izin veren The Royal Society of Chemistry'ye teşekkür ederiz. Son olarak Rufus Curnow ve Pearson Education'daki mesai arkadaşlarına, Nicola Chilvers ve Ros Woodward'a uzmanlıklarını sabır ve coşkularıyla mükemmel bir şekilde birleştirdikleri için ayrıca teşekkür ederiz; tüm çabalarına rağmen kalan hatalar varsa, onlara değil bize aittir.

James N. Miller

Jane C. Miller

Aralık 2009

ÇEVİRMENİN ÖNSÖZÜ

Dünyada alanında tek olan bu kitabın ikinci baskısı Samsun Fen-Edebiyat Fakültesi'nde, beşinci baskısı ise Gazi Üniversitesi Vakfı, İlke Yayınevinde basılmış, fakat her iki baskı da, çok talep olmasına rağmen, hak ettiği geniş okuyucu kitlesine ulaştırılamamıştır.

Günümüzde, analitik kimyada hemen her adımda istatistiksel yöntemlerin kullanılması artık bir zorunluluk haline gelmiştir. Kimya ve kimyayı uygulamalı olarak kullanan bütün bilim dallarında, klasik veya enstrümental yaklaşımlar kullanılarak üretilen deneysel sonuç ve yorumların kabul edilebilirlikleri, ancak istatistiksel yöntemler kullanılarak belirlenebilmektedir. Daha da önemlisi, temel istatistiksel kavramlardan yararlanmadan planlanan ve yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar artık fazla bir anlam ifade etmemektedir. Türkiye'de bulunan ve kimya ile ilgili olan mevcut istatistik kitaplarının içerikleri incelendiğinde, temel istatistiksel yöntemler hariç, gelişen istatistik yöntem ve tekniklerine paralel bir gelişme gösteremedikleri açıkça görülmektedir. Bu nedenle kimyacıya yönelik, günümüzün geçerli istatistiksel yöntem ve tekniklerini uygulamalı olarak ortaya koyan, anlaşılması kolay bir kitaba halen ihtiyaç devam etmektedir. Bu nedenle, bu kitap alanında gittikçe büyüyen açığı bir kapatacak, deneysel çalışan, sonuç üreten ve ürettiği sonuçlardan anlam çıkaran tüm analizcilerin temel istatistiksel yöntemleri zorlanmadan öğrenecekleri ve günlük yaşamlarında kullanacakları bir başvuru kitabı olacaktır.

Bu kitabın en önemli ve benzerlerinden ayrılan özelliği, içerisinde verilen tüm istatistiksel kavram ve yöntemlerde kimya dergilerinde yayınlanmış bilimsel makalelerin kullanılması, her kavram ve yöntemin bir kargaşa yaratmadan benzer durumlara uygulanmaya hazır şablonlar halinde verilmesidir. Benzer bir sorunla karşılaşan kişinin kitapta kendi sorununa uygun yaklaşımları bularak, kendi sorununa kolayca uygulayacağı düşünülmektedir.

Özellikle kemometri son yıllarda yaygınlaşan ve analitik kimyada çok sık kullanılan çok yeni bir konudur. Kitabın altıncı baskısında, önceki baskılara nazaran oldukça büyük değişiklikler yapılmıştır. Temel istatistikle ilgili bölümler hariç, kitabın kapsamı analitik uygulamalara paralel olarak genişletilmiş, birçok yeni kısım ve yeni denemeler ilave edilmiştir. Kitapta verilen bir çok örnek yaygın kullanılan uygulama programları Excel ve Minitab kullanarak bilgisayar ortamında çözülmüştür. Minitab'ın Türkçe sürümü olmadığı için de çözümlerde kullanılan terimler olduğu gibi İngilizce bırakılmıştır.

Ahmet UYANIK

Kasım 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZGEÇMİŞ.....	3
ALTINCI BASKININ ÖNSÖZÜ	4
ÇEVİRMENİN ÖNSÖZÜ.....	6

1. GİRİŞ

1.1. Analitik Sorunlar.....	1
1.2. Nicel Analizde Hatalar	2
1.3. Hata Çeşitleri	4
1.4. Titrimetrik Analizde Rastgele ve Sistemik Hatalar	9
1.5. Sistemik Hataların İncelenmesi	12
1.6. Deneylerin Planlanması ve Tasarımı	16
1.7. İstatistiksel Hesaplamalarda Hesap Makineleri ve Bilgisayarlar	18
Kaynaklar.....	20
Kitaplar	20
Programlar	20
Alıştırmalar	21

2. TEKRARLANMIŞ ÖLÇMELERİN İSTATİSTİĞİ

2.1. Ortalama ve standart sapma	23
2.2. Tekrarlanmış ölçümlerin dağılımı	25
2.3. Log-normal dağılım.....	31
2.4. 'Örnek' kavramının tanımlanması.....	32
2.5. Ortalamanın örnekleme dağılımı	33
2.6. Büyük (sayısı çok) örnekler için ortalamanın güven sınırları.....	34
2.7. Küçük (sayısı az) örnekler için ortalamanın güven sınırları	36
2.8. Sonuçların verilmesi	38
2.9. Güven sınırlarının diğer kullanımları	40
2.10. Log-normal bir dağılımın geometrik ortalamasının güven sınırları	41

2.11. Rastgele hataların sonuca yansıtılması.....	41
2.11.1. Doğrusal birleştirmeler.....	42
2.11.2. Çok işlemlili ifadeler.....	43
2.11.3. Diğer fonksiyonlar.....	44
2.12. Sistematiik hataların sonuca yansıtılması.....	45
2.12.1. Doğrusal birleştirmeler.....	45
2.12.2. Çok işlemlili ifadeler.....	46
2.12.3. Diğer fonksiyonlar.....	46
Kaynaklar.....	47
Alıştırmalar.....	47

3. ANLAMLILIK DENEMELERİ

3.1. Giriş.....	49
3.2. Deneysel bir ortalama değerin bilinen bir değeri ile kıyaslanması.....	50
3.3. İki deneysel ortalamasının kıyaslanması.....	52
3.4. Eşleştirilmiş t - denemesi.....	57
3.5. Tek-uçlu ve iki-uçlu denemeler.....	59
3.6. Standart sapmaların kıyaslanması için F - denemesi.....	61
3.7. Sınır dışı değerler.....	63
3.8. Varyans analizi (ANOVA).....	68
3.9. Çok sayıda ortalamasının kıyaslanması.....	69
3.10. ANOVA hesaplamalarının aritmetiği.....	73
3.11. Ki-kare denemesi.....	77
3.12. Dağılımın normal olup olmadığının denemesi.....	79
3.13. Anamlılık denemelerinden elde edilen sonuçlar.....	84
3.14. Bayesci istatistik.....	86
Kaynaklar.....	90
Alıştırmalar.....	90

4. ANALİTİK ÖLÇÜMLERİN KALİTESİ

4.1. Giriş.....	95
4.2. Örnek alma	96
4.3. ANOVA kullanılarak varyansların ayrılması ve hesaplanması.....	98
4.4. Örneklem stratejisi.....	99
4.5. Kalite kontrol yöntemlerine giriş	101
4.6. Ortalama değer için Shewhart grafikleri.....	102
4.7. Yayılma için Shewhart grafikleri	104
4.8. Süreç yeteneğinin belirlenmesi.....	108
4.9. Ortalama çalışma uzunluğu: CUSUM grafikleri	112
4.10. Bölge kontrol grafikleri (J - grafikleri)	116
4.11. Yeterlilik denemesi programları.....	118
4.12. Yöntem performans çalışmaları (Laboratuvarlar arası çalışmalar)	122
4.13. Belirsizlik.....	127
4.14. Kabul örnekleme	132
4.15. Yöntemin geçerli kılınması	134
Kaynaklar.....	138
Alıştırmalar	139

5. ALETLİ ANALİZDE KALİBRASYON YÖNTEMLERİ: REGRESYON VE KORELASYON

5.1. Giriş: Aletli analiz.....	143
5.2. Aletli analizde kalibrasyon grafikleri.....	145
5.3. Korelasyon katsayısı.....	148
5.4. x e karşı y 'nin regresyon doğrusu	152
5.5. Regresyon doğrusunun eğim ve kesim noktasındaki hatalar.....	154
5.6. Bir derişimin ve rastgele hatasının hesaplanması	157
5.7. Gözlenebilme sınırları	161
5.8. Standart katma yöntemi	164
5.9. Analitik yöntemleri kıyaslamak için regresyon doğrularının kullanılması.....	168

5.10. Ağırlıklı regresyon doğruları.....	174
5.11. İki doğrusal çizginin kesişmesi	180
5.12. Varyans analizi (ANOVA) ve regresyon hesaplamaları	181
5.13. Eğrisel regresyon yöntemlerine giriş	183
5.14. En uygun eğrinin bulunması.....	187
5.15. Regresyonda sınır dışı değerler	191
Kaynaklar.....	194
Alıştırmalar	194

6. PARAMETRİK OLMAYAN VE DAYANIKLI YÖNTEMLER

6.1. Giriş.....	197
6.2. Ortanca: Başlangıç veri analizi	199
6.3. İşaret denemesi.....	205
6.4. Wald - Wolfowitz sıra denemesi.....	209
6.5. Wilcoxon işaretlenmiş sıra denemesi	210
6.6. İki bağımsız örneği değerlendirmek için basit denemeler.....	213
6.7. İkiden fazla örnek için parametrik olmayan denemeler	217
6.8. Sıra korelasyonu	221
6.9. Parametrik olmayan regresyon yöntemleri.....	223
6.10. Dayanıklı yöntemlere giriş.....	226
6.11. Basit dayanıklı yöntemler: Budama ve düzeltme	227
6.12. Yerleşim ve yayılmanın dayanıklı yöntemlerle hesaplanması	228
6.13. Dayanıklı ANOVA	231
6.14. Dayanıklı regresyon yöntemleri	232
6.15. Yeniden örnekleme istatistik	234
6.16. Sonuçlar	236
Kaynaklar.....	238
Kitaplar	238
Bilgisayar programları ve İnternet kaynakları.....	238
Alıştırmalar	239

7. DENEYSEL TASARIM VE OPTİMİZASYON

7.1. Giriş.....	241
7.2. Rastgeleleştirme ve kümeleme.....	244
7.3. İki - yönlü ANOVA.....	245
7.4. Latin kareleri ve diğer tasarımlar	250
7.5. Etkileşmeler.....	250
7.6. Önemli faktörlerin belirlenmesi: faktöriyel tasarım	256
7.7. Kısmi faktöriyel tasarım	263
7.8. Optimizasyon: Temel ilkeler ve tek değişkenli yöntemler	266
7.9. Değişken değişkenli araştırma yöntemiyle optimizasyon.....	270
7.10. Dikine çıkma yöntemi	273
7.11. Simpleks optimizasyonu.....	276
7.12. Tavlama benzeştirmesi	281
Kaynaklar.....	282
Kitaplar	282
Bilgisayar programları ve İnternet kaynakları.....	282
Alıştırmalar	282

8. ÇOK DEĞİŞKENLİ ANALİZ

8.1. Giriş.....	285
8.2. Başlangıç analizi	287
8.3. Esas bileşen analizi.....	288
8.4. Gruplaşma analizi	294
8.5. Ayrım yapma (diskriminant) analizi	299
8.6. K adet en yakın komşu yöntemi.....	304
8.7. Sınıfların ayrı ayrı modellenmesi.....	306
8.8. Regresyon yöntemleri.....	306
8.9. Çoklu doğrusal regresyon (ÇDR)	308
8.10. Esas bileşenler regresyonu	310
8.11. Kısmi en küçük kareler regresyonu	314

8.12. Doğal hesaplama yöntemleri: Yapay sinir ağları.....	317
8.14. Sonuçlar.....	319
Kaynaklar.....	320
Kitaplar.....	320
Bilgisayar programları ve İnternet kaynakları.....	320
Alıştırmalar.....	321
Alıştırmaların Çözümleri.....	323
Bölüm 1.....	323
Bölüm 2.....	324
Bölüm 3.....	324
Bölüm 4.....	325
Bölüm 5.....	326
Bölüm 6.....	328
Bölüm 7.....	329
Bölüm 8.....	330
Yaygın Kullanılan İstatistiksel Anlamlılık Denemeleri.....	335
Akış diyagramı.....	337
Kaynaklar.....	337
İstatistiksel Çizelgeler.....	338

1 GİRİŞ

Bu bölümün içerdiği önemli kavramlar

- Analitik ölçümlerde hata
- Büyük, rastgele ve sistematik hatalar
- Kesinlik, tekrarlanabilirlik, uyarlık, sapma, doğruluk
- Deneyleri planlamak
- Hesap makineleri ve kişisel bilgisayarların kullanım

1.1. Analitik Sorunlar

Analitik kimyacılar hem nitel hem de nicel sorunlarla karşılaşabilirler. Örneğin, damıtık suda bor bulunması mikro-elektronik parçaların üretiminde son derece tahrip edici özelliğe sahip olduğundan ‘Bu damıtık su bor içerir mi?’ şeklinde nitel bir soru sorulabilir. Yine, polisiye bilimlerde toprak örneklerinin karşılaştırılması bir diğer nitel sorunun sorulmasına neden olur: ‘Bu iki toprak örneği aynı alandan gelmiş olabilir mi?’ Diğer durumlarda karşılaşılan sorunlar ise nicel olanlardır. ‘Bu kan serumunda ne kadar albumin vardır?’ ‘Bu çeşme suyu örneğinde ne kadar kurşun bulunmaktadır?’ ‘Bu çelik örneğinde az miktarda krom, tungsten ve mangan vardır - her birinin miktarı nedir?’ Bunlar tek bileşenli veya çok bileşenli nicel analizlere verilebilecek tipik örneklerdir.

Modern analitik kimya büyük ölçüde **nicel** bir bilimdir. Birçok durumda da nicel bir yanıt nitel bir yanıtın çok daha değerli olacaktır. Bir analizcinin damıtık su örneğinde bir miktar bor saptadığını söyleyebilmesi faydalı olmakla birlikte, örnekte *ne kadar bor bulunduğunu* söyleyebilmesi çok daha faydalı olacaktır. Bu bilgilerle donanan ihtiyaç sahibi, örnekteki bor seviyesinin önemli olup olmadığını, miktarın nasıl azaltılabileceğini ancak yargılayabilecektir. Diğer bazı durumlar-

da *sadece* nicel bir sonucun değeri vardır: Hemen bütün kan serumları albumin içermektedir, buradaki soru yalnızca hangi miktarda olduğudur.

Nitel bir yanıt istendiğinde dahi bu yanıt nicel yöntemler kullanılarak elde edilir. Gerçekte, bir analizci basit olarak 'bu su örneğinde bor saptadım/saptayamadım' diye rapor veremez. Boru, örneğin, $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ seviyesinde tayin edebilen bir nicel yöntem kullanılıyorsa ve eğer deney olumsuz sonuç vermiş ise 'Bu örnek $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ seviyesinden daha az bor içermektedir' şeklinde, eğer deney pozitif sonuç vermiş ise, bu durumda 'Örnek en az $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ bor içermektedir' diye (diğer bilgilerle birlikte-*aşağıya* bkz.) rapor edilecektir. İki toprak örneğinin karşılaştırılmasında daha karmaşık yaklaşımlar kullanılabilir. Toprak örneklerine parçacık büyüklüğü analizi uygulanabilir, örneğin her örnek 10 farklı parçacık büyüklüğü sınıfına ayrılabilir ve parçacık büyüklüğü aralıkları belirlenebilir. Daha sonra her bir örnek bu 10 parça veri ile tanımlanarak, benzerliklerin değerlendirilmesi nitelden daha çok nicel olarak yapılabilir (Bölüm 8).

1.2. Nicel Analizde Hatalar

Nicel çalışmaların tüm analitik kimya laboratuvarlarında hakim rol oynaması nedeniyle, bu çalışmalarda deneysel hataların olacağını ve bu hataların son derece önemli olduğunu da kabul etmek gerekir. Bizi yönlendiren temel ilke, *istatistiksel olarak belirlenmiş deneysel hatası ile birlikte verilmeyen herhangi bir nicel sonucun bir anlamı olmayacağı* ilkesidir. (Bu ilke sadece analitik kimya için değil, doğal olarak, sayısal deney sonuçlarının elde edildiği çalışmaları içeren tüm bilim dalları için geçerlidir.) Bu ilkeleri ve çeşitli istatistiksel sorunları gösteren bir dizi örnekle ileriki bölümlerde karşılaşılabilecek ve çözülecektir.

Tamamıyla yeni olduğunu düşündüğümüz bir analitik ayraç sentezlediğimizi düşünelim. Spektrometrik yöntemle çalışılmış ve bileşik için 104 değeri bulunmuş olsun (normalde sonuçlarımız uygun bir birimle verilir, fakat bu hayali örnekte keyfi bir birim kullandığımızı düşünelim). Kaynak kitaplara baktığımızı ve aynı yöntem ve koşullar altında 100 den fazla değer veren hiçbir bileşiğin keşfedilmediğini gördüğümüzü düşünelim. Gerçekten yeni bir bileşik mi keşfedilmiştir? Elbette bu sorunun cevabı, deneysel değer olan 104 değerinin güvenilirliğine bağlıdır. Bu değer ne kadar hata içermektedir? Eğer ileri çalışmalar bu değer için 2 birim (keyfi) değişimle doğru olduğunu gösteriyorsa, doğru değer 104 ± 2 arasında olacak ve büyük olasılıkla yeni bir bileşik keşfedilmiş olacaktır. Fakat eğer, incelemeler hatanın 10 birim civarında olabileceğini gösteriyorsa (104 ± 10), bu durumda doğru değer gerçekte büyük bir olasılıkla 100 den küçük olacak ve yeni keşif de kesinlikten uzak olacaktır. Deneysel hatanın bilinmesi (bu ve diğer tüm durumlarda) sonuç-

ların doğru yorumlanması açısından çok önemlidir. Bu örnek, istatistiksel olarak deneysel sonucumuzun kabul edilmiş bir değer veya referans bir değer ile kıyaslamasını içerir: Bu konu Bölüm 3'te ayrıntılı bir şekilde görülecektir.

Analizci genel olarak tek bir deneyin gerçekleştirilmesi sırasında birçok ardışık tayin yapar. (Bu ardışık tayinlerin değeri ve önemi bir sonraki bölümde ayrıntılarıyla tartışılacaktır). Bir analizcinin, titrimetrik bir deneyi dört kez yaptığını ve 24,69; 24,73; 24,77 ve 25,39 mL değerlerini elde ettiğini düşünelim. (Verilen titrasyon değerlerinin 0,01 mL ondalıkla verildiğine dikkat ediniz: Bu nokta Bölüm 2'de daha ileri düzeyde tartışılacaktır.) Ayrıca ölçümlerde yapılan hatalardan dolayı dört değer de birbirleriyle aynı olmadığı ve dördüncü değer (25,39) diğer üç değerden oldukça farklı olduğu açıkça görülmektedir. Ortalama değeri, diğer üç değer ortalaması 24,73 olarak verebilmek için, dördüncü değer güvenli bir şekilde reddedilebilir mi? Yani 25,39 mL istatistiksel terimle 'sınır dışı' bir değer midir? Önemli bir konu olan sınır dışı değerlerin reddedilmesi Bölüm 3 ve 6'da ayrıntılarıyla tartışılacaktır.

Diğer sıkça karşılaşılan bir sorun tipi ise, iki (veya daha çok) sonucun karşılaştırılmasını içermektedir. Bir analizcinin iki farklı yöntem kullanarak çelikte vanadyum analizi yaptığını varsayalım. Birinci yöntem ortalama %1,04 değerini %0,07 hata ile; ikinci yöntem ise ortalama %0,95 değerini %0,04 hata ile bulmuş olsun. Bu sonuçların karşılaştırılmasında birçok soru ortaya çıkar. Bu iki sonuç anlamlı bir şekilde birbirinden farklı mıdır? Veya deneysel hata sınırları içerisinde birbirlerinden 'ayırt edilemezler' denilebilir mi? Yöntemlerin hataları birbirinden anlamlı bir şekilde farklı mıdır? Hangi ortalama gerçek değere daha yakındır? Bu tip veya benzer sorular yine Bölüm 3'de tartışılacaktır.

Birçok aletli analiz grafiksel yöntemlere dayanır. Aynı örnek üzerinde tekrar tekrar ölçüm yapmak yerine, belirli bir derişim aralığını kapsayan ve bilinen derişimlerde madde içeren küçük bir grup *standart* üzerinde bir dizi ölçüm yapılabilir. Bu şekilde, aynı işlem kullanılarak analiz edilen deney örneklerinin ('bilinmeyenlerin') derişimini hesaplamada kullanılacak bir kalibrasyon grafiği elde edilir. Tüm ölçümler, standart ve deney örnekleri hata içerirler. Bu nedenle, kalibrasyon grafiğinin çiziminde ortaya çıkan hataların değerlendirilmesi ve grafik kullanılarak bulunan tek bir derişimin içerdiği hatanın hesaplanması gerekmektedir. Ayrıca, yöntemin belirli bir güven seviyesinde algılayabileceği en düşük madde miktarı olan gözlenebilme sınırı belirlenebilir. Bu ve benzer yöntemler Bölüm 5'te tanımlanmıştır.

Verilen bu örnekler, nicel analizde ortaya çıkan deneysel hataların neden olduğu olası sorunların sadece bir bölümünü temsil etmektedir. Bununla birlikte, eğer nicel verilerin gerçek bir anlamı olması isteniyorsa, bu sorunlara mutlaka bir çözüm getirilmeli ve ayrıca çeşitli hata tiplerinin de daha ayrıntılı olarak çalışılması gerekmektedir.

1.3. Hata Çeşitleri

Deneysel çalışmalarla uğraşan bir bilim adamı üç hata türü arasındaki temel farkı ayırt edebilir. Bu hatalar, **büyük**, **rastgele** ve **sistemik hatalar**dır. Büyük hata, yapılan deneyi tümüyle terk ederek yeni bir deneye başlamaktan başka bir seçeneğin olmadığı ciddi hata tipi olarak kolayca tanımlanabilir. Çalışılan cihazın tamamen bozulması, çok önemli bir örneğin kaza sonucu kaybedilmesi veya deneyler boyunca saf olduğu düşünülen bir ayracın daha sonra saf olmadığı fark edilmesi bu tür hatalara örnek olarak verilebilir. Bu tür hatalar (bazen çok düzenli çalışan laboratuvarlarda dahi olur!) normalde kolaylıkla fark edilirler. Bu nedenle, tartışmamız **rastgele** ve **sistemik** hataların ayırt edilmesi üzerine yoğunlaşacaktır.

Bu ayırım, en iyi şekilde gerçek bir deneysel durumun incelenmesiyle yapılabilir. Dört öğrencinin (A-D), *tam* 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisinin *tam* 10,00 mL hacmini *tam* 0,1 M hidroklorik asit çözeltisi ile titre ettiğini düşünelim. Her öğrenci titrasyonu beş kez tekrar ederek Çizelge 1.1 de verilen sonuçları bulmuş olsun.

Öğrenci A tarafından bulunan sonuçlar iki özelliğe sahiptir. Birincisi, bütün sonuçlar birbirine çok yakın ve 10,08 ile 10,12 arasındadır. Günlük kullanım diliyle bu sonuçların oldukça *tekrarlanabilir* olduğunu söyleyebiliriz. Sonuçların ikinci özelliği ise, doğru cevabın 10,00 mL olduğunu önceden bildiğimiz için (bu her zaman mümkün olmaz) sonuçların hepsinin *çok yüksek* olmasıdır. Bunlar, birbirinden tamamen farklı iki tür hatanın bulunduğu delilleridir. İlki, **rastgele hatalar**dır - *bu hatalar her bir sonucun ortalama değerden* (bu örnekte 10,10 mL) *hem büyük hem de küçük bulunmasına neden olurlar*.

Çizelge 1.1. Rastgele ve sistemik hatalar

Öğrenci	Sonuçlar (mL)					Yorum
A	10,08	10,11	10,09	10,10	10,12	Kesin, sapma var
B	9,88	10,14	10,02	9,80	10,21	Kesin değil, sapma yok
C	10,19	9,79	9,69	10,05	9,78	kesin değil, sapma var
D	10,04	9,98	10,02	9,97	10,04	kesin, sapma yok