

2. Gaia. Estatistika. I

1. Erroreak analisi kimikoan
2. Batazbestekoa eta desbideratze estandarra
3. Zehaztasuna eta prezisioa
4. Errore motak
5. Erroreen hedapena
6. Zifra esangarriak
7. Ausazko erroreen hedapena
8. Konfiantza tartea



1

1. Erroreak analisi kimikoan

Ibai edo laku bat analizatu behar bada.

Nola egingo genuke? Analisi bat nahiko da?

Analista batek, analisiak egiten dituenean, lortzen dituen emaitzetatik zein da egokiena?

Nola eman behar dira emaitza horiek?

Lortu diren emaitzetatik zein da egokiena eta zein txarrena?

Neurketa esperimentalek guztiak dute errorea ala ziurgabetasuna eurei lotua. Ezinezkoa da errore/ziurgabetasunik gabeko analisi kimiko bat egitea.

Analisi bakar batek ez du emaitzen aldakortasunari buruzko informaziorik ematen. Erroreak minimizatzen saiatu behar da eta neurketen datuak benetako balioaren estimazioak izango dira. Beraz, neurketa errepikatuak egiten dira eta hauen erdiko balioa bat ematen da multzoaren estimazio hoberena bezala. Kimikari batek erlazio handia eduki behar du estatistikarekin.

Estatistikak zuzenak izateko probabilitate handia duten ondorioak onartu eta ez direnak baztertzeko erremintak ematen dizkigu.



2. Batazbestekoa eta desbideratze estandarra

Analisi errepikatuak egitean, lortzen diren emaitzek bi ezaugarri dituzte:

\bar{X}

Erdiko balorea: analisiaren emaitza izango dena. Normalean **BATEZBESTEKO** balioa erabiltzen da.

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \quad \begin{array}{l} x_i: \text{datu bakoitza} \\ n: \text{datu kopurua} \end{array}$$

•Fidagarriagoa da batezbesteko balioa ematea, emaitza soil bat ematea baino.

S

Dispertsioa edo sakabanaketa: emaitzak eta erdiko balorearen arteko distantzia, Normalean **DESBIDERATZE ESTANDARRAK** ematen digu honen balioa.

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

•Sakabanaketa handia, s handia.
 •Fidagarriagoa da batezbesteko balioa ematea, emaitza soil bat ematea baino.

3

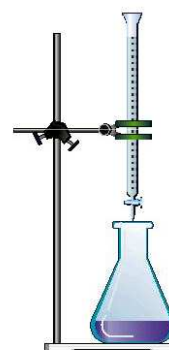


2. Batazbestekoa eta desbideratze estandarra

Adibidea:

Demagun Fe 20.0 mg/L ko disoluzioa prestatu dugula.

Egiazko balioa: $\mu = 20.0 \text{ mg/L}$



Laborategian egindako disoluzioaren analisiak

19.4 mg/L
 19.5 mg/L
 19.6 mg/L
 19.8 mg/L
 20.1 mg/L
 20.3 mg/L

Analisi guztiak ongi eta modua berean eginda daude, baina lortzen ditugun emaitzak ezberdinak izaten dira.

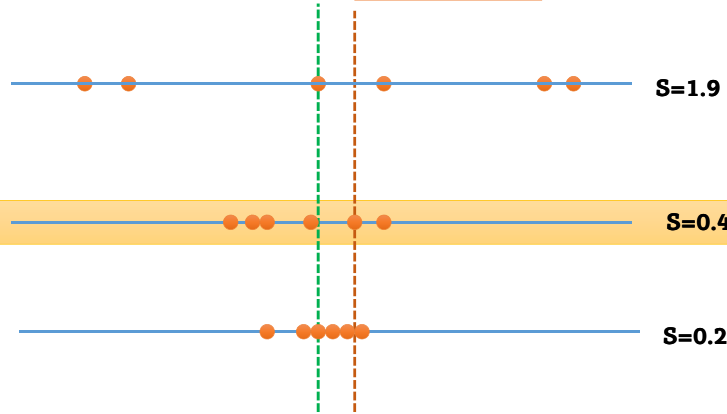
4



2. Batazbestekoa eta desbideratze estandarra

Analisiaren Emaitzak

$\mu = 20.0 \text{ mg/L}$



$\bar{X} = 19.8 \text{ mg/L}$



2. Batazbestekoa eta desbideratze estandarra

Batazbestekoa

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{19.4 + 19.5 + 19.6 + 19.8 + 20.1 + 20.3}{6} = 19.8 \text{ mg/L}$$

Prezisia

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(19.4-19.8)^2 + (19.5-19.8)^2 + (19.6-19.8)^2 + (19.8-19.8)^2 + (20.1-19.8)^2 + (20.3-19.8)^2}{6-1}} = 0.4 \text{ mg/L}$$

Kalkulagailuarekin errez kalkula daitezke.



1. MODE SD
2. Datuak sartu, DT
3. n, X eta s (s, σ_{n-1} da)

Ariketak egin



3. Zehaztasuna eta prezisia

Zehaztasuna: emaitzaren hurbiltasuna egiazko balorerara.

Erroreak ematen du zehaztasunaren neurria.

✓ ERRORE ABSOLUTUA, E

$$E = \bar{x} - \mu$$

✓ ERRORE ERLATIBOA, e

$$e = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100$$



- Errore handia, emaitza urrun egiazko baloretik \Rightarrow zehaztasun txikia
- Errore txikia, emaitza hurbil egiazko baloretik \Rightarrow zehaztasun handia.



3. Zehaztasuna eta prezisia

Prezisia. emaitzen arteko hurbiltasuna.

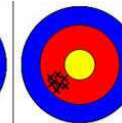
Desbideratze estandarrek ematen du prezisioaren neurria

S txikia \Rightarrow emaitzak elkarrengandik hurbil \Rightarrow prezisio handia (dispertsio txikia)
 S handia \Rightarrow emaitzak elkarrengandik urrun \Rightarrow prezisio txikia (dispertsio handia).

Zehaztasun altua
Prezisia altua



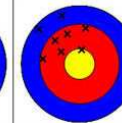
Zehaztasun baxua
Prezisia altua



Zehaztasun altua
Prezisia baxua



Zehaztasun baxua
Prezisia baxua





4. Errore motak

•Errore handiak •Errore sistematikoak •Errore zorizkoak.

- ✓ Hain larriak dira, esperimentua utzi eta berriro hasi behar dela.
- ✓ Noizbehinka gertatu eta oso erraz antzematen dira.
- ✓ Ez dira arriskutsuak. Ez dago balio bakar bat ontzat hartzeko arriskurik.



9



4. Errore motak

•Errore handiak •Errore sistematikoak •Errore zorizkoak.

- ✓ Sorrera ezaguna dute eta askotan errez antzeman daitezke.
- ✓ Norantza bakarrekoak, honen eraginez emaitza guztiak egiazko baloretik gorantz edo beherantz desbideratzen dira.
- ✓ Normalean, detektatu eta zuzentzeko modukoak



Errore sistematikorik EZ



Errore sistematikorik BAI

ZERGATIK?. Disoluzioak gaizki prestatu, instrumentua gaizki kalibratu....

Errore handiak baina arriskutsuagoak dira.

10



4. Errore motak

•Errore handiak •Errore sistematikoak •Errore zorizkoak.

- ✓ Emaitza errepikatuen arteko desberdintasunak emango ditu, faktoreen aldagarritasuna dela eta.
- ✓ Beti agertzen dira, ezin ditugu eliminatu baina bai txikiagotu



Errore zorizko TXIKIAK



Errore zorizko HANDIAK

- ✓ Prezisoan eragiten dute.
- ✓ ZERGATIK? Neurketak egiterakoan ditugun mugen adierazgarri dira errore aleatorioak.

11



4. Errore motak

Neurketa esperimental guztiek dute ziurgabetasuna.

Matrazea: 100.00 ± 0.08 mL
 Pipeta: 10.00 ± 0.02 mL
 Bureta: 25.00 ± 0.03 mL
 Balantza analitikoa: 0.2514 ± 0.0001 g
 Granataria 100.0 ± 0.1 g

Tresneri bolumetrikoren prezisioa:

1. **Pipeta, bureta, matrazea:** Prezisio handiena
Bolumenak zehatzak neurtzeko. Lehenengo biak bolumenak isurtzeko eta azkena bolumena gordetzeko
2. **Probeta.** Prezisio ertaina
3. **Saiodi graduatua, hauspeakin ontzia, erlenmeyerra.** Prezisio txikiena
bolumen gutxi gorabeherakoa



12



5. Erroreen hedapena

Bi mota daude:

- Ziurgabetasun absolutua (E): neurketa bati lotuta dagoen ziurgabetasuna.

$$E = x - \mu$$

$$\text{Adb: } 3.06 (\pm 0.04)$$

- Ziurgabetasun erlatiboa (e): ziurgabetasun absoluturen balioa eta neurketaren balioaren arteko erlazioa.

$$e = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100 \quad \text{Adb: } 3.06 (\pm \%1) = \frac{0.04}{3.06} \times 100 = \%1.3$$

Emaitzaren ziurgabetasun probableena ez da bakarrik akats indibidualen batura, probalea delako horietako batzuk positiboak izatea eta besteak negatiboak. Beraz espero da, beraien artean akats batzuk konpentsa daitezela. Ondorioz, ziurgabetasuna kalkulatu egin behar da, baina nola kalkulatu da azken emaitzaren ziurgabetasuna?

Ziurgabetasun erlatiboa kalkulatzeko:

13



5. Erroreen hedapena

Batuketak eta kenketak ditugunean

Ziurgabetasun absolutuak kontutan hartzen dira.

$$+ 1.76 (\pm 0.03) \quad \leftarrow E_1$$

$$+ 1.89 (\pm 0.02) \quad \leftarrow E_2$$

$$- 0.59 (\pm 0.02) \quad \leftarrow E_3$$

$$3.06 (\pm E_4)$$

$$E_4 = \sqrt{E_1^2 + E_2^2 + E_3^2}$$

$$E_4 = \sqrt{(0.03)^2 + (0.02)^2 + (0.02)^2} = 0.04$$



14



5. Erroreen hedapena

Biderketak eta zatiketak ditugunean

Lehendabizi ziurgabetasun absolutuak erlatiboetan bihurtu, ondoren emaitzaren ziurgabetasun erlatiboa kalkulatu:

$$1.76 (\pm 0.03) \times 1.89 (\pm 0.02)$$

$$= 5.64 (\pm E_4)$$

$$0.59 (\pm 0.02)$$

$$1.76 (\pm \%1.7) \times 1.89 (\pm \%1.1)$$

$$= 5.64 (\pm e_4)$$

$$0.59 (\pm \%3.4)$$

$$e_4 = \sqrt{(e_1)^2 + (e_2)^2 + (e_3)^2}$$

$$e_4 = \sqrt{(1.7)^2 + (1.1)^2 + (3.4)^2} = \%4.0$$

15



6. Zifra esangarriak

Balore bat zientifikoki azaltzeko eta zehaztasuna galdu gabe emateko behar den digitu kopuru minimoa da. Edozein neurketa baten zehaztasuna neurgailuaren zehaztasunak mugatzen du.

Emaitza bat ematerakoan zifra adierazgarriak eman behar dira, ez gehiago eta ez gutxiago, hau da, zifra zehatz guztiak eta lehenengo ez-zehatza.

Tresna	Datua	Zifra esangarriak
100 mL-ko probeta	8 mL	1
10 mL-ko probeta	8.0 mL	2
Bureta	8.00 mL	3



Probetak

16



6. Zifra esangarriak

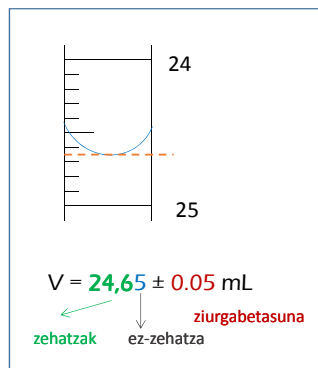
Zifra adierazgarriak. Zifra zehatz guztiak eta lehenengo ez-zehatza. Emaitza bat ematerakoan zifra adierazgarriak eman behar dira, ez gehiago eta ez gutxiago.

HCOOH 0.1 M
K_a = 1,80 · 10⁻⁴
pH_{teorikoa} = 2.372363747

pHmetroa: 2 zifra hamartar

pH = 2,37 ± 0,01

zehatzak ↓ ziurgabetasuna
ez-zehatza



17



6. Zifra esangarriak

Gogoratu

- ✓ Ezkerrean dauden zeroak ez dira adierazgarriak; koma kokatu, besterik ez dute egiten. Erdian edo eskuinetan daudenak bai.
- ✓ Hamarren berredurak ez dute eraginik zifra adierazgarri kopuruan. Koma mugitu besterik ez dute egiten.
- ✓ Borobiltzean zifra ez-esangarriak kentzen dira.
- ✓ Borobiltzea hurbilen dagoen zenbakira egiten dira.

Emaitzaren adierazpena

Orokorrean batazbestekoa (neurriaren estimazioa) eta desbideratze estandarra (prezisionaren estimazioa) eman.

Adb: Lau errepliken emaitzak: **61.60; 61.46; 61.55; 61.61**

$$X = 61.555s = 0.069$$

emaitza: 61.56 ± 0.07

18



7. Ausazko erroreen hedapena

KALTZIOAREN DETERMINAZIOA URETAN

Ca kontzentrazioa uretan (mg L⁻¹),
24 determinazio egin ondoren.

34,9	33,4	31,3	31,4	32,5
36,2	34,6	33,2	31,8	30,2
32,8	34,8	33,5	35,2	30,5
32,4	33,9	34,0	32,5	32,0
29,7	33,9	35,6	33,4	

n = 24
Batazbestekoa = 33.1 mg/L
S = 1.7 mg/L

Tartea mg L ⁻¹	Maiztasuna
28-29	
29-30	
30-31	
31-32	
32-33	
33-34	
34-35	
35-36	
36-37	
37-38	

19



7. Ausazko erroreen hedapena

KALTZIOAREN DETERMINAZIOA URETAN

Ca kontzentrazioa uretan (mg L⁻¹),
24 determinazio egin ondoren.

34,9	33,4	31,3	31,4	32,5
36,2	34,6	33,2	31,8	30,2
32,8	34,8	33,5	35,2	30,5
32,4	33,9	34,0	32,5	32,0
29,7	33,9	35,6	33,4	

n = 24
Batazbestekoa = 33.1 mg/L
S = 1.7 mg/L

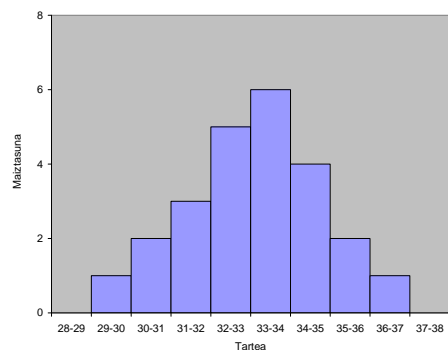
Tartea mg L ⁻¹	Maiztasuna
28-29	0
29-30	1
30-31	2
31-32	3
32-33	5
33-34	6
34-35	4
35-36	2
36-37	1
37-38	0

20

7. Ausazko erroren hedapena

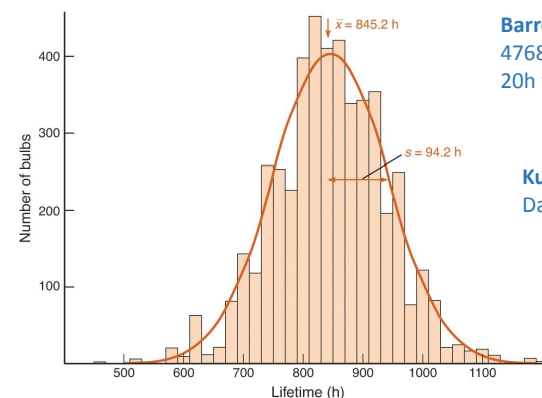
KALTZIOAREN DETERMINAZIOA URETAN

Tartea mgL-1	Maiztasuna
28-29	0
29-30	1
30-31	2
31-32	3
32-33	5
33-34	6
34-35	4
35-36	2
36-37	1
37-38	0



21

7. Ausazko erroren hedapena



Barren Grafika edo Histograma:
4768 bonbilak irudikatu daude
20h tarteekin

Kurba Leuna
Datu esperimentalak kurba bati doituak

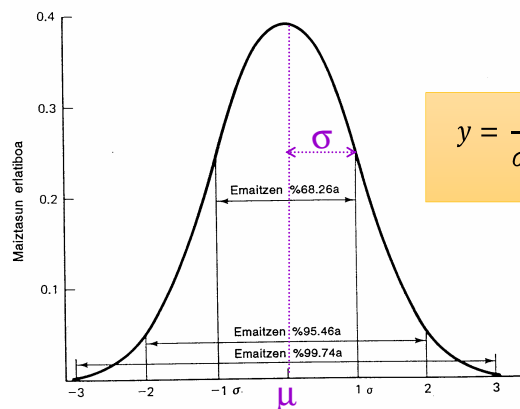


Zenbat eta neurri gehiago egin gero eta hurbilago egongo dira kurba leun bati doituak

22

7. Ausazko erroren hedapena

BANAKETA NORMALEKO KURBA EDO GAUSS KURBA



$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

Banaketa normaleko kurba

Analisi kopurua handitu \Rightarrow tartea gero eta estuagoak

23

7. Ausazko erroren hedapena

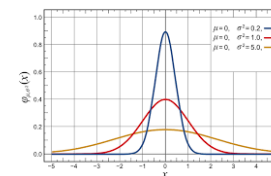
BANAKETA NORMALEKO KURBA EDO GAUSS KURBA

Gauss-en kurba edo banaketa normalaren ezaugarriak:

- Kurba simetrikoa μ -ren inguruan.
- Errore aleatorio positibo eta negatiboek probabilitate bera.
- Errore sistematikorik ezean, infinito emaitzen (neurketen) batezbestekoak bonbilla baten benetako iraupena, μ , emango luke.

$\mu =$ egiazko balioa = infinito emaitzen batzbestekoa

• Errealitatean, n mugatua denez $\rightarrow \mu$ eta σ -ren estimazioak erabiltzen dira: \bar{X} eta s .



$$n \rightarrow \infty \begin{cases} \bar{X} = \mu \\ S = \sigma \end{cases}$$

24



8. Konfiantza tartea

Datu kopurua mugatua denez, ezinezkoa da benetako balioa (μ) eta desbideratze estandarra (s) kalkulatzeko. Kalkulatuko ditugunak \bar{X} eta S izango dira.

Onartzen da μ egiazko balioa hurrengo tartean kokatzen dela

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

Tarte honi **konfiantza tartea** deritzo. Beraz μ oso hurbil dago \bar{X} -etik, n handitzen bada tartea txikiagotu egingo da eta orduan $\mu = \bar{X}$ izango dira.

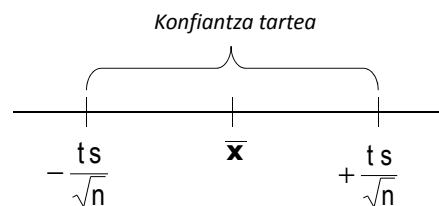
μ : egiazko balioa

\bar{x} : batezbesteko esperimentala

s : desbideratze estandar esperimentala

n : datu esperimentala kopurua

t : Student t (Taula 4-2)



25



8. Konfiantza tartea

Table 4-2 Values of Student's t

Degrees of freedom	Confidence level (%)						
	50	90	95	98	99	99.5	99.9
1	1.000	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	636.619
2	0.816	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	31.598
3	0.765	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	12.924
4	0.741	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	8.610
5	0.727	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	6.869
6	0.718	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.959
7	0.711	1.895	2.365	2.998	3.500	4.029	5.408
8	0.706	1.860	2.306	2.896	3.355	3.832	5.041
9	0.703	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.781
10	0.700	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.587
15	0.691	1.753	2.131	2.602	2.947	3.252	4.073
20	0.687	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.850
25	0.684	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.725
30	0.683	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.646
40	0.681	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.551
60	0.679	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.460
120	0.677	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.373
∞	0.674	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.291

t balore bat da, **Student t** bezela ezaguna. Balore hau taulatua dago eta horretarako askatasun graduak eta konfiantza maila ezagutu behar dira:

✓ Askatasun graduak ($n-1$) da.

✓ Konfiantza mailak, %90, %95, %98 eta %99 dira erabiltzen direnak. Banaketa normalarekin erlazioatuak daude

NOTE: In calculating confidence intervals, σ may be substituted for s in Equation 4-6 if you have a great deal of experience with a particular method and have therefore determined its "true" population standard deviation. If σ is used instead of s , the value of t to use in Equation 4-6 comes from the bottom row of Table 4-2.

26



8. Konfiantza tartea

KALTZIOAREN DETERMINAZIOA URETAN

Ca kontzentrazioa uretan (mg L^{-1}), 24 determinazio egin ondoren.

34,9	33,4	31,3	31,4	32,5
36,2	34,6	33,2	31,8	30,2
32,8	34,8	33,5	35,2	30,5
32,4	33,9	34,0	32,5	32,0
29,7	33,9	35,6	33,4	

$n = 24$

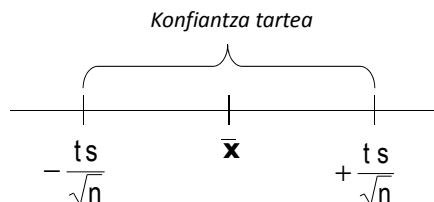
Batazbestekoa = 33.07 mg/L

$S = 1.72 \text{ mg/L}$

Student $t = 2.060$ (%95)

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

$$\mu = 33.07 \pm \frac{2.060 * 1.72}{\sqrt{24}} = 33.07 \pm 0.72$$



Emitza: $33.1 \pm 0.7 \text{ mgL}^{-1}$

27



BIBLIOGRAFIA

> Daniel. C. Harris "Química Analítica Cuantitativa" 3º ed. Ed.

Reverté, Madrid. Kap. 3 eta 4.

> J.N. Miller and J.C. Miller. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4º ed. Prentice Hall. Madrid



28