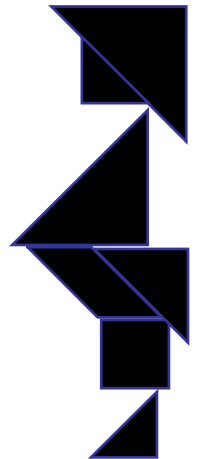


Deneyisel Verilerin Değerlendirilmesi





Ölçme-Birimler-Anlamlı Rakamlar

Ölçme: Bir nesnenin bazı özelliklerini (kütle, uzunluk vs..) standart olarak belirlenmiş birimlere göre belirlenmesi işlemidir

(ölçüm, bir büyüklük için yapılabilecek en iyi tahmindir)

Uzunluk : metre

Kütle (ağırlık) : kilogram

Zaman:

Sıcaklık:

Ölçüm belirsizlikleri- Anlamlı Rakamlar

- Bir ölçümün sonucunu gösteren sayıdaki rakamlara anlamlı rakamlar denir. Her ölçme kullanılan cihazın hassasiyetine ve güvenilirliğine bağlı olarak belirsizlik içerir.
- Sıfır olmayan tüm rakamlar anlamlıdır
- Sıfır ise;
 - Anlamlı rakamlar arasında yer alan tüm sıfırlar anlamlıdır.
4,005 gr
 - Desimal noktadan sonra yazılan tüm sıfırlar anlamlıdır
8,120 m
 - Desimal noktadan önce yazılan tüm sıfırlar anlamsızdır.
0.08km
 - Desimal nokta içermeyen sayılarda sonda bulunan sıfırlar anlamlı yada anlamsız olabilirler.
800

Anlamlı Rakamlar ile işlemler

- Toplama ve Çıkarma da
- Sonuç yazılırken ondalık rakam sayısına dikkat edilir. Sonuçtaki ondalık rakam sayısı verilerde ki en az ondalıklı rakam sayısı kadar olmalıdır.
- Ölçme ile bulunmuş verilerin Çarpılması ve bölünmesi işlemlerinde
- Sonuçtaki anlamlı rakama sayısı veriler arasında en az anlamlı rakam içerendeki kadar olmalıdır.

Ortalama değer tekrarlanan ölçüm sonuçlarının toplamının toplam ölçüm sayısına bölünmesiyle elde edilen sayıdır

Ortanca Değer. analiz sonuçları en küçükten en büyüğe doğru sıraya konduğunda sıarnın ortasına düşen sonuç orta değerdir.

Dağılım Bir analizde elde edilen sonuçların en büyüğü ile en küçüğü arasındaki farka dağılım denir

$$x = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{N}$$

Ortalama değer

<i>Kesinlik</i>	Bir analizde tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine yakınlığına kesinlik denir. (dağılım, sapma, ortalama sapma, varyans, standart sapma, bağıl standart sapma terimleri ile ifade edilir)
<i>Doğruluk</i>	Bir sonucun gerçek değere yakınlığını belirtir. (mutlak hata ve bağıl hata terimleri ile ifade edilir.)
<i>Mutlak hata</i>	ölçülen değerle gerçek değer arasındaki farktır. $E = x_i - x_t$
<i>Bağıl hata</i>	mutlak hatanın gerçek değere oranıdır.

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

(yüzde bağıl hata)

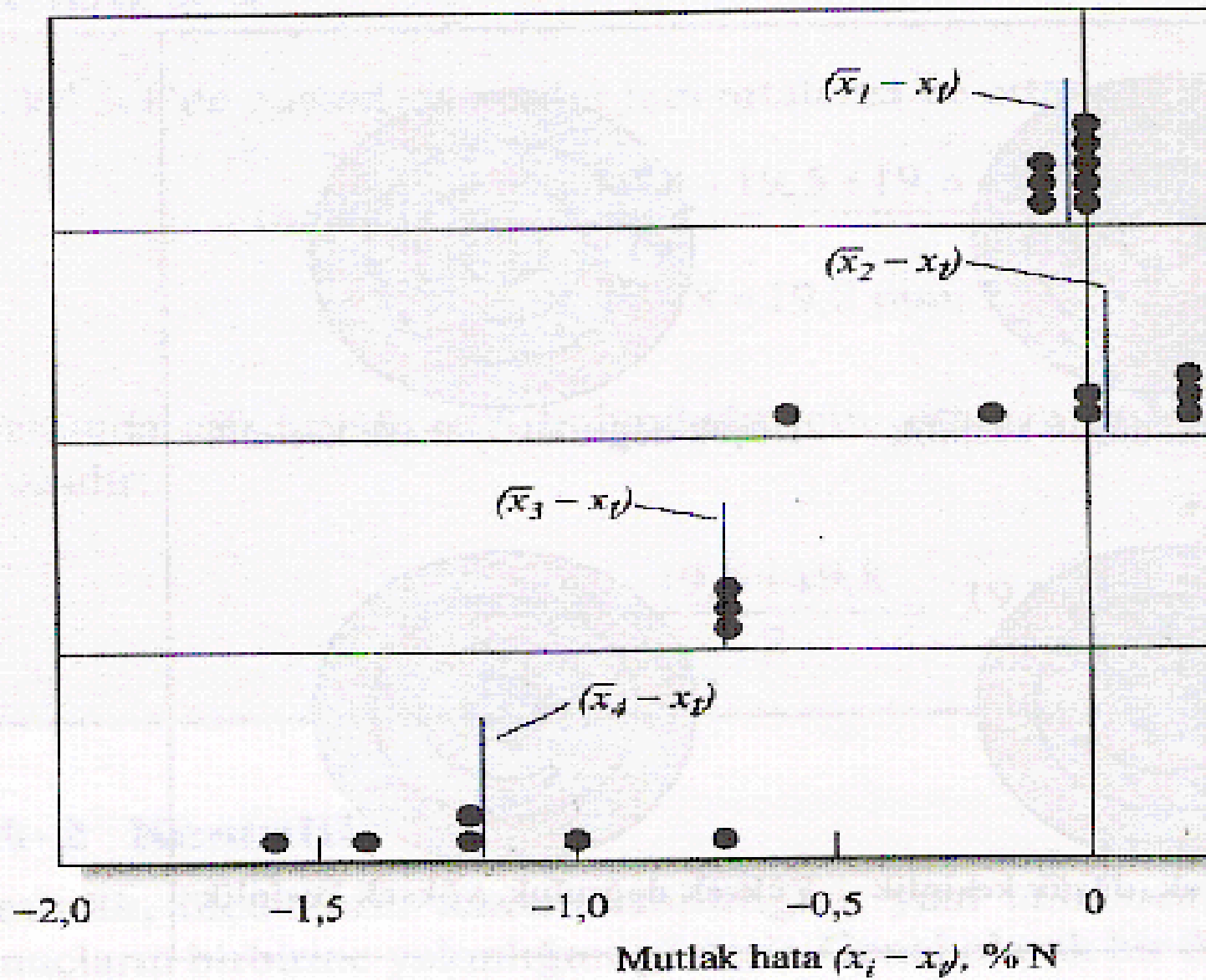
$$Er = \frac{x_i - x_t}{X_t} \times \%1000$$

(binde bağıl hata)

Soru : 20.00 mg etken madde içerdği bilinen bir ilaçta yapılan etken madde analizlerinde şu sonuçlar alınmıştır.

19,80mg 20,30mg 20,60mg 19,20mg 19,70mg

ortalama değer, ortanca değer, aralık, eğer gerçek değer 20.00 ise mutlak hata, bağıl hata, ve binde bağıl hatayı hesaplayınız.



Deneysel Verilerdeki Hata Tipleri

Büyük (Kaba) Hata

Çok az rastlanan, analizciden veya beklenmedik olaylardan kaynaklanan büyük hatalardır.

- Aritmetik işlem hatası yapılması
- Rakamların yerlerinin değişik yazılması
- (+) yerine (-) yazılması

Sistematik (Belirli) Hata

Kaynakları belirlenebilen ve düzeltilebilen hatalardır. Sonuçların doğruluğuna etki eder.

- Alet Hataları
- Metot hatalar
- Kişisel Hatalar

Rastgele (Belirsiz) Hata

Bilinmeyen ve kontrol edilemeyen hata tipidir. Ölçümün kesinliğine etki eden hatadır.

İki ölçüm arasında deney şartlarının az veya çok değişmesidir.

Sistematik Belirli Hata

- 1- Sabit hatalar : analiz edilen numune miktarından bağımsızdır.
- 2- Orantılı hatalar : numunenin miktarı ile orantılı olarak azalır veya artar

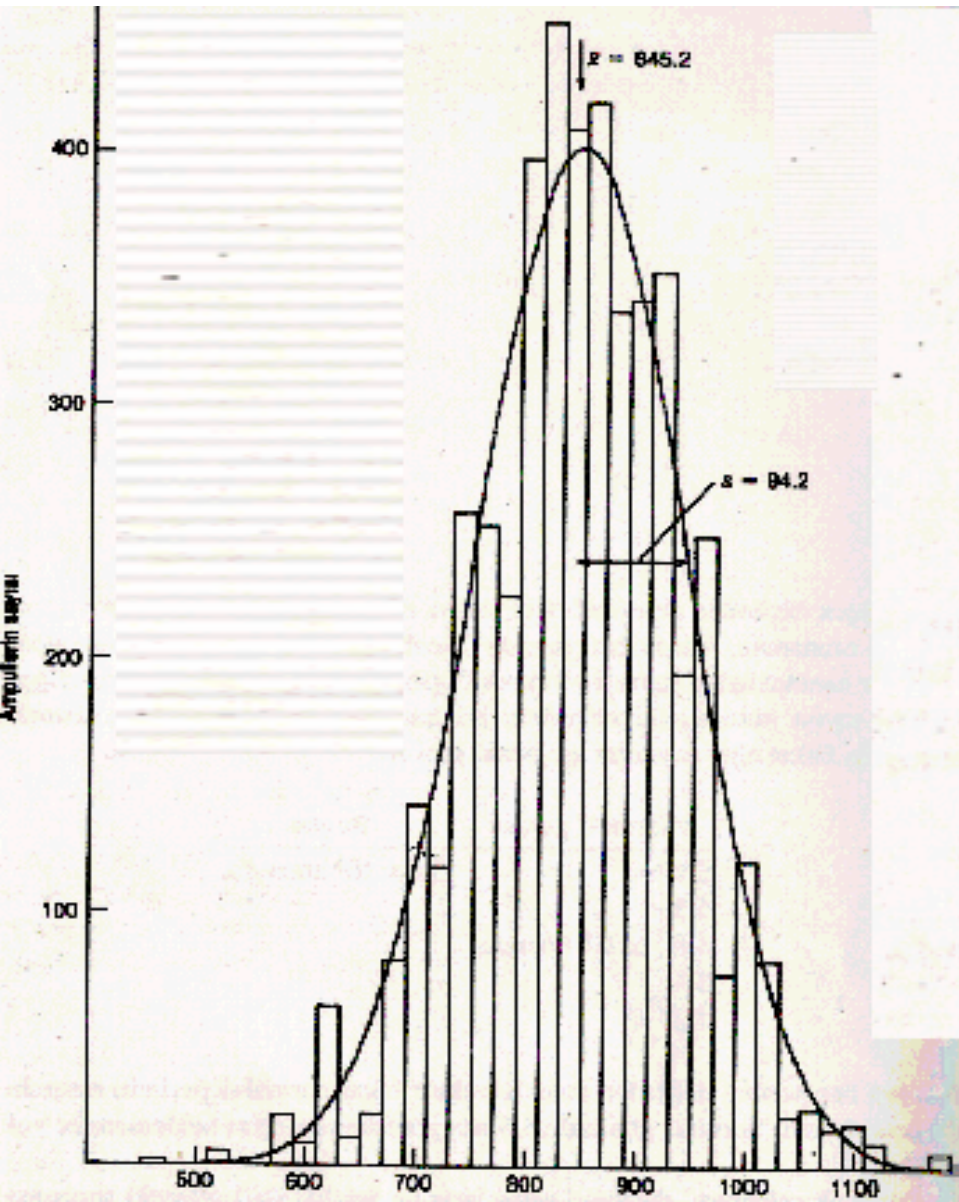
Sistematik Hataların Tespiti ve Düzeltme Metotları

- Şahit Deney
- Standart Numunenin Analizi
- Standart Ekleme
- Bağımsız Analizler
- Numune Büyüklüğünde Değişme

Rastgele (Belirsiz) Hata

- Analizcinin kontrol edemediği pek çok değişkenden gelen hatalardır.

Rastgele Hataların İstatistikî Değerlendirilmesi



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

x her bir ölçümün değeri

μ bir çok ölçümün aritmetik ortalaması

$x - \mu$ ortalamadan sapma

σ standart sapma

y her bir $x - \mu$ değeri için bulunma frekansı

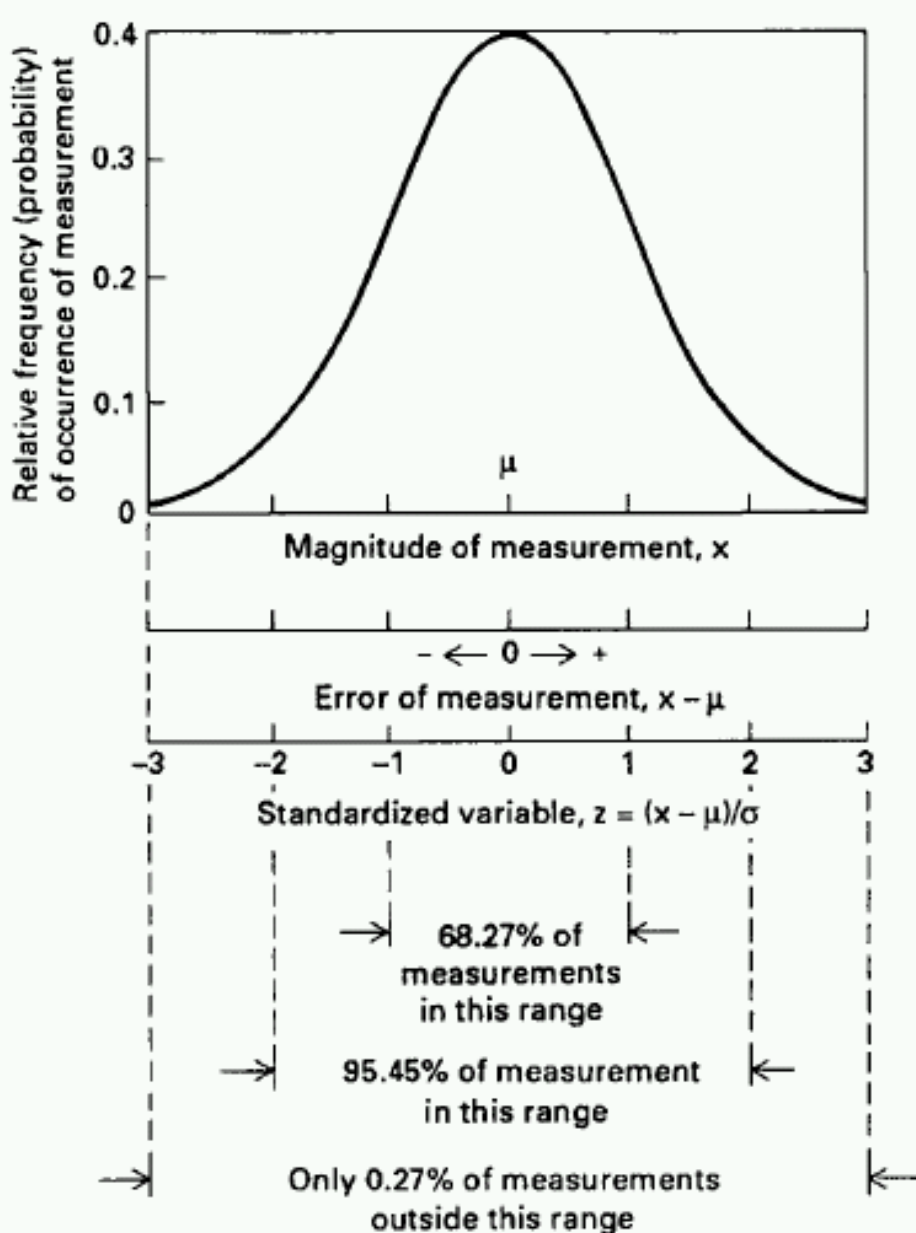


FIGURE 3.1 The normal distribution curve.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_N}{N}$$

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

$$s = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \cdots - [(x_1 + x_2 + \cdots)^2 / N]}{N - 1}}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

Standart Sapma		Bir analizin kesinliğini belirtmeye yarayan en önemli göstergedir
<i>Varyans</i>		Standart sapmanın karesi(σ^2) varyans olarak adlandırılır
<i>Bağıl Standart sapma (RSD)</i>		standart sapmanın ortalama değere bölünmesidir. $s / \bar{x}$
<i>Varyasyon Serbestlik dercesi katsayısı</i>		%100 şle çarpılan bağıl standart sapğmaya varyasyon katsayısı (VK) denir.
Serbestlik dercesi		Standart sapma hesaplamasında kullanılan bağımsız veri sayısını gösterir. N ölçüm için N-1 e eşittir.

$$\sigma = \left(\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N} \right)^{1/2}$$

Gerçek standart sapma

$$\sigma = \left(\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \right)^{1/2}$$

Numune standart sapması

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}, x_n$$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 \dots + \dots + x_{n-1} + x_n}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

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

$$\text{R.S.D.} = \frac{s}{\bar{x}}$$

$$\text{C.V.} = \frac{s \times 100}{\bar{x}}$$

Soru : B vitamini haplarında yapılan analizlerde aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

81,10mg 79,30mg 80,40mg 79,70mg

ortalamayı ve standart sapmayı hesaplayınız.

Bir demir örneğinin analizinde demir yüzdeleri aşağıdaki şekilde bulunmuştur. Ortalama, standart sapma ve varyasyon katsayısını hesaplayınız.

7.08, 7.21, 7.12, 7.09, 7.16, 7.14, 7.07, 7.14, 7.18, 7.11.

$$S_{\text{birleşik}} = \left(\frac{\sum (x_i - x_1)^2 + \sum (x_i - x_2)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 \dots - N_t} \right)^{1/2}$$

Birleşik standart sapmanın hesaplanması

- Soru. Bir gölde yakalanan 7 balık numunesinde yapılan civa analizi sonuçları aşağıdadır. Yöntem için bileşik standart sapmayı bulunuz.

Numune no	Ölçülen numune sayısı	Hg içeriği ppm
1	3	1,80 1,58 1,64
2	4	0,96 0,98 1,02 1,10
3	2	3,13 3,35
4	6	2,06 1,93 2,12 2,16 1,89 1,95
5	4	0,57 0,58 0,64 0,49
6	5	2,35 2,44 2,70 2,48 2,44
7	4	1,11 1,15 1,22 1,04

Hatanın sonuçlara yansıtılması

Hesaplama Tipi	Örnek*	y'nin standart sapması †
Toplama veya çıkarma	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$
Çarpma veya bölme	$y = a.b / c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$
Üs alma	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x \left(\frac{s_a}{a} \right)$
Logaritma	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0,434 \frac{s_a}{a}$
Antilogaritma	$y = \text{anti log}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2,303 s_a$

Aşağıdaki işlemleri yapınız.

$$1,76 (\pm 0,03) + 1,89 (\pm 0,02) - 0,59 (\pm 0,02) = ?$$

$$[1,76 (\pm 0,03) \times 1,89 (\pm 0,02)] / 0,59 (\pm 0,02) = ?$$

Güven aralıkları

- gerçek ortalamamanın ölçülen ortalamaya olan uzaklığını gösteren bir sayıdır. t tabloları verilir

$$\mu = \bar{x} \pm t s / (N)^{1/2}$$

$$\mu = \bar{x} \pm z \sigma / (N)^{1/2}$$

Eğer σ tam olarak biliniyorsa

df	$t_{0.995}$	$t_{0.99}$	$t_{0.975}$	$t_{0.95}$	$t_{0.90}$	$t_{0.80}$	$t_{0.75}$	$t_{0.70}$	$t_{0.60}$	$t_{0.55}$
1	63.66	31.82	12.71	6.31	3.08	1.376	1.000	0.727	0.325	0.158
2	9.92	6.96	4.30	2.92	1.89	1.061	0.816	0.617	0.289	0.142
3	5.84	4.54	3.18	2.35	1.64	0.978	0.765	0.584	0.277	0.137
4	4.60	3.75	2.78	2.13	1.53	0.941	0.741	0.569	0.271	0.134
5	4.03	3.36	2.57	2.02	1.48	0.920	0.727	0.559	0.267	0.132
6	3.71	3.14	2.45	1.94	1.44	0.906	0.718	0.553	0.265	0.131
7	3.50	3.00	2.36	1.90	1.42	0.896	0.711	0.549	0.263	0.130
8	3.36	2.90	2.31	1.86	1.40	0.889	0.706	0.546	0.262	0.130
9	3.25	2.82	2.26	1.83	1.38	0.883	0.703	0.543	0.261	0.129
10	3.17	2.76	2.23	1.81	1.37	0.879	0.700	0.542	0.260	0.129
11	3.11	2.72	2.20	1.80	1.36	0.876	0.697	0.540	0.260	0.129
12	3.06	2.68	2.18	1.78	1.36	0.873	0.695	0.539	0.259	0.128
13	3.01	2.65	2.16	1.77	1.35	0.870	0.694	0.538	0.259	0.128
14	2.98	2.62	2.14	1.76	1.34	0.868	0.692	0.537	0.258	0.128
15	2.95	2.60	2.13	1.75	1.34	0.866	0.691	0.536	0.258	0.128
16	2.92	2.58	2.12	1.75	1.34	0.865	0.690	0.535	0.258	0.128
17	2.90	2.57	2.11	1.74	1.33	0.863	0.689	0.534	0.257	0.128
18	2.88	2.55	2.10	1.73	1.33	0.862	0.688	0.534	0.257	0.127
19	2.86	2.54	2.09	1.73	1.33	0.861	0.688	0.533	0.257	0.127
20	2.84	2.53	2.09	1.72	1.32	0.860	0.687	0.533	0.257	0.127
21	2.83	2.52	2.08	1.72	1.32	0.859	0.686	0.532	0.257	0.127
22	2.82	2.51	2.07	1.72	1.32	0.858	0.686	0.532	0.256	0.127
23	2.81	2.50	2.07	1.71	1.32	0.858	0.685	0.532	0.256	0.127
24	2.80	2.49	2.06	1.71	1.32	0.857	0.685	0.531	0.256	0.127
25	2.79	2.48	2.06	1.71	1.32	0.856	0.684	0.531	0.256	0.127
26	2.78	2.48	2.06	1.71	1.32	0.856	0.684	0.531	0.256	0.127
27	2.77	2.47	2.05	1.70	1.31	0.855	0.684	0.531	0.256	0.127
28	2.76	2.47	2.05	1.70	1.31	0.855	0.683	0.530	0.256	0.127
29	2.76	2.46	2.04	1.70	1.31	0.854	0.683	0.530	0.256	0.127
30	2.75	2.46	2.04	1.70	1.31	0.854	0.683	0.530	0.256	0.127
40	2.70	2.42	2.02	1.68	1.30	0.851	0.681	0.529	0.255	0.126
60	2.66	2.39	2.00	1.67	1.30	0.848	0.679	0.527	0.254	0.126
120	2.62	2.36	2.98	1.66	1.29	0.845	0.677	0.526	0.254	0.126
∞	2.58	2.33	1.96	1.645	1.28	0.842	0.674	0.524	0.253	0.125

Soru2 : B vitamini haplarında yapılan analizlerde aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

81,10 79,30 80,40 79,70

%95 güven seviyesi için güven aralığını hesaplayınız.

Gerçek değer 80,00 ise %95 güven seviyesi için metotta sapma varmıdır?

Deneyisel Ortalama ile Gerçek değerin karşılaştırılması

$$\bar{x} - \mu = \pm t s / (N)^{1/2}$$

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)\sqrt{n}}{s}$$

İki Deneyisel ortalamamanın karşılaştırılması

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = t s_p \sqrt{(N_1 + N_2) / (N_1 \times N_2)}$$

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

Table 2.3 Values of t for various levels of probability

Degrees of freedom	Confidence level (%)				
	80	90	95	99	99.9
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.60
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
11	1.36	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.36	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.35	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.34	1.76	2.14	2.98	4.14
∞	1.29	1.64	1.96	2.58	3.29

Bir çelikte nikel analizi için geliştirilen yeni bir yöntem ve kullanılmakta olan standart yöntem ile yapılan analiz sonuçları aşağıdaki gibidir. Yeni yöntemin kullanabilirliğini açıklayınız

New method

$$\bar{x}_1 = 7.85$$

$$s_1 = \pm 0.130$$

$$n_1 = 5$$

Standard method

$$\bar{x}_2 = 8.03$$

$$s_2 = \pm 0.095$$

$$n_2 = 6$$

Q Testi (Kötü Verilerin Atılması)

$$Q = \frac{\text{Ara}}{\text{Dağılım}}$$

Ara: şüpheli değer ile buna en yakın değer arasındaki farktır.

Dağılım : Verilerin en büyüğü ile en küçüğü arasındaki farka dağılım denir.

Eğer hesaplanan Q, tablodan bulunan Q dan büyük ise şüphelenen veri atılır.

Q (% 90 Güven)	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
Gözlem Sayısı	3	4	5	6	7	8	9	10

F Testi (standart sapmaların karşılaştırılması)

- İki farklı kişinin yaptığı analizlerin veya iki farklı metotla elde edilen sonuçların standart sapmalarının karşılaştırılmasında kullanılır. Farklı sonuçların standart sapmalarının karesi birbirine bölünür ve sonuç tablodaki F değeri ile karşılaştırılır.

$$F = s_x^2 / s_y^2$$

Table 2.4 Critical values for F at the 5% level

Degrees of freedom (denominator)	Degrees of freedom (numerator)						
	3	4	5	6	12	20	∞
3	9.28	9.12	9.01	8.94	8.74	8.64	8.53
4	6.59	6.39	6.26	6.16	5.91	5.80	5.63
5	5.41	5.19	5.05	4.95	4.68	4.56	4.36
6	4.76	4.53	4.39	4.28	4.00	3.87	3.67
12	3.49	3.26	3.11	3.00	2.69	2.54	2.30
20	3.10	2.87	2.71	2.60	2.28	2.12	1.84
∞	2.60	2.37	2.21	2.10	1.75	1.57	1.00

Bir maddenin organik asit içeriği analizinde řu veriler elde edilmiřtir.

% asit 36,7 32,6 31,1 30,3 28,9

buna göre 36,7 değeri %90 güven sınırı içinde atılmalımıdır?

Bir analizcinin denenmesi için daha önce analiz edilerek konsantrasyonu %15 olan bir standar amonyak çözeltisi veriliyor ve 8 tekrar deneyi yaptırılıyor. sonucu tecrübeli bir analizci tarafından 15 analizde elde edilen $s=0,175$ sonucu ile %5 seviyesinde F testi uygulayarak yorumlayınız.

15,1 15,5 14,9 15,2 14,9 14,7 14,6 15,1 $s= 0,288$

F değeri 7 ve 14 serbestlik derecelerinde %5 seviyesi için = 2,71

- LOD: limit of detection (dedeksiyon sınırı) $\text{blank} + 3\sigma$
- LOQ: limit of quantitation (tayin sınırı) $\text{blank} + 10\sigma$
- Linearity: lineer çalışma aralığı