

KM 392 KİMYA MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI I



VERİ ANALİZİ

Prof. Dr. N. Alper TAPAN

Dr. D. Dolunay ESLEK KOYUNCU

Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR

İÇERİK

- DENEYSEL VERİLERDE ANLAMLI BASAMAKLAR
- DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ
- HATA TİPLERİ
- SERBESTLİK DERECEŚİ, GÜVEN SINIRLARI, GÜVEN ARALIĞI VE GÜVEN SEVİYESİ
- KAYNAKLAR


DENEYSEL VERİLERDE ANLAMLI BASAMAKLAR

- Sayısal bir değeri tam doğruluk ve hassasiyette belirten basamaklara anlamlı basamaklar denir.
- 4521 ve 6,784 sayılarındaki anlamlı basamak sayısı dördür.
- 0,006784 ve 4521000 sayılarının anlamlı basamak sayısı da dördür. 6 dan önce gelen sıfırların ya da 1 den sonra gelen sıfırların hassasiyetle bir ilgisi yoktur. Tam olarak 4521000 rakamının ölçülüp ölçülmediği konusundaki belirsizlikten dolayı anlamlı basamak sayısı 4'tür.

DENEYSEL VERİLERDE ANLAMLI BASAMAKLAR

- 4521000. sayısının anlamlı basamak sayısı yedidir. Çünkü 4521000 sayısının tam olarak ölçüldüğü, noktadan sonra da bir değer gelebileceğini göstermektedir.
- Sayıların yuvarlanması;
 $52.6502 \rightarrow 52.7$, $3.457 \rightarrow 3.46$, $0.34648 \rightarrow 0.346$
 $73.135 \rightarrow 73.14$, $48.724 \rightarrow 48.72$

DENEYSEL VERİLERDE ANLAMLI BASAMAKLAR

- Toplama ve Çıkarma: Toplamın hassasiyeti en düşük anlamlı basamağa göre alınır.
- $32.7 + 3.62 + 10.008 = 46.328 \rightarrow 46.3$


Anlamlı basamak 3 Anlamlı basamak 5 Anlamlı basamak 3
- Çarpma ve Bölme: Sonuç, en az anlamlı rakam içeren sayınıninkine eşit anlamlı rakam içerecek şekilde yuvarlanır.

DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

Bazı önemli terimler;

- Ortalama (Aritmetik Ortalama, \bar{x}): tekrarlanan ölçümlerin toplamının ölçüm sayısına bölünmesiyle elde edilen değerdir.

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

x_i : Tekrarlanan N tane ölçümün her birindeki x değeri.

N : Tekrar sayısı

DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

- Ortanca değer (Medyan): Büyüklüğe göre sıralanmış bir veri takımındaki orta değerdir.
- Mod: Ölçülen değerler içerisinde en fazla tekrar eden değer.
- Yayılma: Bir veri takımındaki en büyük ve en küçük değer arasındaki fark.
- Doğruluk: Bir analizin tekrar deneyleri sonucunda hesaplanan ortalama değer (\bar{x}) ile, bu analizin doğru kabul edilen " μ " değerinin karşılaştırılmasıdır ($\bar{x} - \mu$).

Mutlak ve bağıl olarak verilir.

DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

- Örneğin, bir şeyin doğru kabul edilen değeri $\mu = \% 0,54$ ve tekrar deneylerinden elde edilen ortalama değeri $\bar{x} = \%0,49$ ise

Mutlak doğruluk= $\% 0,49 - \% 0,54 = -\% 0,05$

Bağıl doğruluk= $(-\% 0,05) / (\% 0,54) = -\% 0,09$

DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

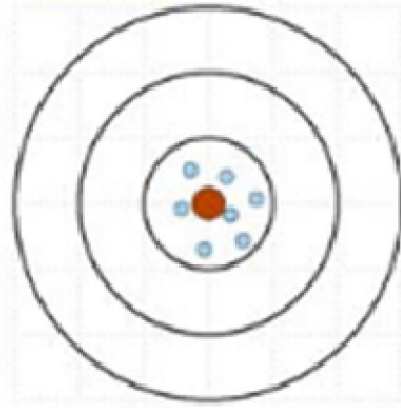
- Kesinlik: Bir analizde elde edilen verilerin birbirine yakınlığıdır. Deneysel verilerin kesinliği;

- ✓ Standart sapma
- ✓ Bağıl standart sapma
- ✓ Varyans
- ✓ Yayılma
- ✓ Sapma
- ✓ Ortalama sapma
- ✓ Bağıl ortalama sapma

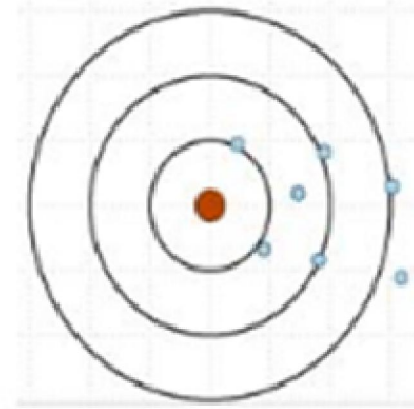
gibi değerlerle belirlenir.

?

Doğruluk = Kesinlik



Yüksek Doğruluk
Yüksek Kesinlik



Düşük Doğruluk
Düşük Kesinlik

DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

- Standart sapma: Analizle bulunan sonuçların ortalama değer etrafında dağılımını ifade eder. Bu değer ne kadar küçükse analizin kesinliği o kadar yüksektir. Ancak, bu doğruluğun yüksek olduğu anlamına gelmez. En çok kullanılan standart sapma türleri;

1. Gerçek standart sapma (σ)
2. Numune standart sapması (s)
3. Birleşik standart sapma ($s_{\text{birleşik}}$)

DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

- Gerçek standart sapma;

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

- Numune standart sapması (s)

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

Örnek 3.4. Doğal bir su numunesinde klorür tayin ediliyor ve şu değerler bulunuyor.

38,3; 41,1; 35,0; 41,6; 35,4; 36,6 (mg/L)

Buna göre, sudaki klorür konsantrasyonunu, standart sapmasını ve varyansı (s^2) hesaplayınız. Bunları hesaplamak için, analiz sonuçlarından bir tablo hazırlanır.

Analiz sonuçları x_i	Ortalamadan sapmalar $(x_i - \bar{x})$	Ortalamadan sapmaların kareleri (fark kareleri) $(x_i - \bar{x})^2$
38,3	0,3	0,09
41,1	3,1	9,61
35,0	-3,0	9,00
41,6	3,6	12,96
35,4	-2,6	6,76
36,6	-1,4	1,96
Toplam : 228,0	0,0	40,38 (fark kareleri toplam)

Bu tablodan ortalama değeri,

$$\bar{x} = \sum x_i / n$$

$$\bar{x} = 288/6 = 38,0 \text{ mg/L}$$

numune variyansı,

$$s^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)$$

$$s^2 = 40,38/5 = 8,08 (\text{mg/L})^2$$

numune standart sapması (s),

$$s = \text{Variyansın kare kökü} = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$$

$$s = \sqrt{8,08} = 2,84$$

$$s = 2,84 \text{ mg/L}$$

bulunur.

DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

- Birleşik standart sapma:

$$S_{\text{birleşik}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_i - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum(x_i - \bar{x}_k)^2}{N - k}}$$

- $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_k$: Her bir analizcinin analiz sonuçları ortalaması
- k : Analizci sayısı

DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

Örnek soru

Bir gölde bir türden tutulan çok sayıda balıktan rastgele kuralına göre 5 tanesi numune olarak alınmış, kurutulduktan sonra bunlarda atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemiyle 5 analizci tarafından civa tayini yapılmıştır. Bu tayinlerde bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir. Buna göre balıklarda AAS ile civa tayini metodunun birleşik standart sapmasını hesaplayınız.

Analizci	Deney sayısı	Bulunan Hg (ppm)	Ortalama Hg(\bar{x})	$\sum (x - \bar{x})$
1	4	1,58; 1,72; 1,86; 1,64	1,70	0,0440
2	5	0,94; 0,88; 0,99; 1,12; 1,06	1,00	0,0361
3	6	3,20; 3,42; 3,16; 3,14; 3,92; 3,08	3,15	0,1334
4	2	2,18; 2,42	2,30	0,0288
5	6	0,58; 0,65; 0,72; 0,48; 0,82; 0,56	0,64	0,0745

Örnekte $N = 23$, $k = 5$ dir. Buna göre s , veya s_h ,

$$s_h = s = \sqrt{\frac{0,0440 + 0,0361 + 0,1334 + 0,0288 + 0,0745}{23 - 5}}$$

$s = 0,13$ ppmHg dir.

DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

- Varyans: Standart sapmanın karesidir. Bilimsel çalışmalarda kesinliğin ölçümü olarak genellikle varyans tercih edilir.

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

- Sapma: Sonuçlardan her birinin ortalama değerden farkıdır (d).

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

DENEYSEL VERİLERİN İSTATİSTİKSEL ANALİZİ

- Ortalama sapma: Sapmaların toplamının analiz sayısına bölünmesiyle bulunan değerdir.

$$\bar{d} = \frac{(x_1 - \bar{x}) + (x_2 - \bar{x}) + \cdots (x_N - \bar{x})}{N}$$

- Bağıl ortalama sapma: Ortalama sapmanın ortalama değere (\bar{x}) bölünmesiyle bulunur.

HATA TİPLERİ

1. Sistemik (Önlenebilen)Hata

- Alet hataları
- Metod hataları
- Kişisel hatalar

2. Rastgele (Önlenemeyen)Hatalar

SİSTEMATİK (ÖNLENEBİLİR) HATALAR

- Alet Hataları;

Analizde kullanılan cihaz ve kapların iyi tasarlanmaması ve ayarlanmamasından ve güç kaynaklarındaki kararsızlıklardan meydana gelir. Örneğin titrimetride çok kullanılan pipet, büret ve ölçü balonlarının hacimleri, genellikle üzerinde yazılı olanlardan çok farklı olur.

HATA TİPLERİ

- Metod Hataları;

Reaktiflerin ve analizin dayandığı reaksiyonların ideal olmayan kimyasal ve fiziksel davranışları bu tip hataya neden olur.

- Kişisel Hatalar;

Analizi yapan kişiden kaynaklanan hatalardır. Örneğin, bir çökeleğin analizci tarafından fazla veya eksik yıkanması, daha yüksek ya da düşük sıcaklıkta yıkanması, okuma hatası vb.

HATA TİPLERİ

RASTGELE (ÖNLENEMEZ) HATALAR

- Meydana gelmeleri önlenemeyen çok küçük hatalardır.
- Analizi yapan kişinin tecrübesine bağlı olmaksızın gerçekleşebilir. Bu nedenle analizle bulunan her değer az da olsa mutlak hatalıdır.
- Rastgele hatalar, analizciden kaynaklanabileceği gibi araç gereç ve çevre şartlarından da gelebilir.
- Eğer hatanın gerçek değeri bilinmiyorsa , sistematik hatayı belirleyemeyiz, bunun yerine her deneysel değişken için alabileceği değer aralığını belirlemek için standart sapmasını ya da GÜVEN ARALIĞINI tespit ederiz.

SERBESTLİK DERECEŚİ, GÜVEN SINIRLARI, GÜVEN ARALIĞI VE GÜVEN SEVİYESİ

- Çok sayıda veri için gerçek ortalama değeri (μ) hiçbir zaman tam olarak belirlenemez. Bununla birlikte deneysel olarak tayin edilen ortalama (\bar{x}) etrafında, gerçek ortalama değeri (μ) de içinde kaldığı sınırları bulmaya yardımcı olur. Bu sınırlar güven sınırları, bu sınırların belirlediği aralık da güven aralığı olarak adlandırılır.

SERBESTLİK DERECEİ, GÜVEN SINIRLARI, GÜVEN ARALIĞI VE GÜVEN SEVİYESİ

Yapılan bir deneyde elde edilen verilerden veri grubuna uymadığından şüphelenilen verinin atılıp atılmayacağı Q-test metodu ile belirlenebilir. Bu metotta farklı güven seviyeleri bulunmaktadır ve bu güven seviyelerine göre de verinin atılıp atılmama durumu değişebilir.

SERBESTLİK DERECEİ, GÜVEN SINIRLARI, GÜVEN ARALIĞI VE GÜVEN SEVİYESİ

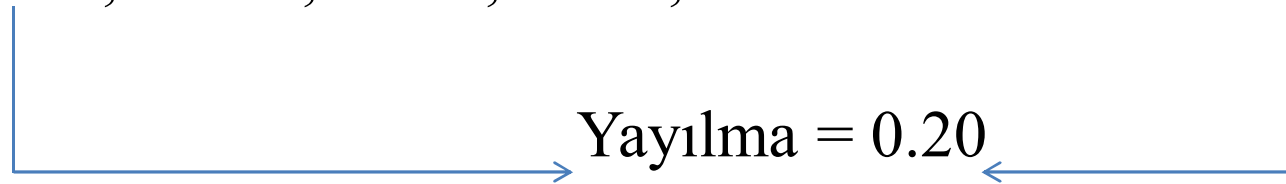
Tablo . Farklı güven seviyelerindeki Q değerleri

deneysayısı	Q%90	Q%96	Q%99
3	0.94	0.98	0.99
4	0.76	0.85	0.93
5	0.64	0.73	0.82
6	0.56	0.64	0.74
7	0.51	0.59	0.68
8	0.47	0.54	0.63
9	0.44	0.51	0.6
10	0.41	0.48	0.57

SERBESTLİK DERECESİ, GÜVEN SINIRLARI, GÜVEN ARALIĞI VE GÜVEN SEVİYESİ

Örnek: 12.53, 12.56 , 12.47 , 12.67 , 12.48 sonuçları içinde 12.67 90% güven seviyesi için kötü bir sonuç mudur?

- 12.47, 12.48 , 12.53, 12.56, \leftarrow ara = 0.11 \rightarrow 12.67



- $Q = \text{ara} / \text{yayılma} = 0.55 < Q_{(\text{tablo değeri})}$ (şüpheli değer kalabilir.)
- Eğer $Q_{(\text{gözlenen})} > Q_{(\text{tablo değeri})}$ ise şüphelenilen değer o güven seviyesine göre atılabilir.

SERBESTLİK DERECEŚİ, GÜVEN SINIRLARI, GÜVEN ARALIĞI VE GÜVEN SEVİYESİ

Bazı anlamlılık testleri

- Ortalama değeri (\bar{x}) doğru değeri (μ) karşılaştırılması
- F-testi: İki kesinliğin karşılaştırılması
- Eşleştirilmiş t-testleri
- G-testi: Grubbs testi
- C-testi: Cochran testi

KAYNAKLAR

- Harris, D.C., “Analytical Chemistry”, W.H. Freeman and Company, 42 , 1982.
- Kreyzig, E., “Advanced Engineering Mathematics” , 8th edition, John Wiley and Sons Inc., 914 , 1999.
- Bennett, C.A., Franklin, N.L., “Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry”, John Wiley and Sons Inc., 1967.
- Mickley, H.S., Sherwood, T.K., and Reed, C.E., “Applied Mathematics in Chemical Engineering”, McGraw-Hill, 1957.
- Reilly, P.M., “A Statistical Look at Significant Figures”, Chemical Engineering Education”, summer issue, 152-155,1992.
- Schwatz, L.M., “Propagation of Significant Figures”, Journal of Chemical Engineering Education., 62(8) , 693 , 1985.
- Garland, C.W., Nibler, J.W., “Experiments in Physical Chemistry” ,7th edition, McGraw-Hill, 2003
- Usanmaz, A., “Quantitative Analytical Chemistry”, Middle East Technical University, 1991.
- Gündüz, T., “Kimyacılar için İstatistik”, 2. Baskı, Gazi Kitap evi, 2010
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., “Analitik Kimya Temelleri”, Editör: E.Kılıç, F. Köseoğlu, 7. Baskı, Bilim Yayıncılık, 1997.