TRACTAMENT DELS RESULTATS ANALÍTICS

APLICACIÓ DE L´ ESTADÍSTICA AL LABORATORI

RESPOSTES DELS EXERCICIS D´ AVALUACIÓ

L´objectiu d´ aquest document és ajudar al professorat i al lector en general, proporcionant les respostes a les unitats d´ avaluació que conté el llibre *TRACTAMENT DELS RESULTATS ANALÍTICS. Aplicació de l´ estadística al laboratori* de Joan Sánchez i Miquel Villalobos amb ISBN 978-8496960-47-3.

ACTIVITAT 8
UNITAT D'AVALUACIÓ

EXERCICIS D'AVALUACIÓ

8.1

1) ***V***

S'acompleix la propietat distributiva: A · (B ± c) = A · B ± A · c
Per comprovar-ho, tractarem l'operació com un producte i seguirem les regles corresponents:

$5 \cdot (1{,}02 \pm 0{,}01) = R_F \pm I_{RF}$

$R_F = 5 \cdot 1{,}02 = 5{,}10$

$$\frac{I_{RF}}{R_F} = \sqrt{(0/5)^2 + (0{,}01/1{,}02)^2} = \frac{0{,}01}{1{,}02}$$

$$I_{RF} = \frac{0{,}01}{1{,}02}(1{,}02 \cdot 5) = 0{,}05$$

2) ***F***

Com a màxim, la mesura que pot proporcionar és de 200,00 g que justament conté cinc xifres significatives.

3) ***F***

Com a màxim, la mesura que pot proporcionar és de 100,000 g que justament conté sis xifres significatives.

4) ***F***

Hi ha diverses incorreccions. En primer lloc 1,05 conté dos decimals però tres xifres significatives. A més, arrodonit a dues xifres significatives, el resultat hauria de correspondre a 1,0

5) ***V***

Arrodonint a dues xifres significatives (per tant, amb un decimal) ens trobem amb el dubte d'expressar com a resultat 1,0 o 1,1. D'acord amb el criteri del valor parell, el resultat ha de ser 1,0

6) ***F***

Per a una multiplicació, el resultat final ha de contenir el nombre de xifres significatives corresponents a les del factor que en presenta menys, en aquest cas, 10

7) ***V***

Cal arrodonir una única vegada, després d'efectuar tots els càlculs, per tal de no introduir errors per truncament.

8) ***V***

Per a un instrument és habitual mesurar la fiabilitat a partir del nombre d'hores de funcionament en què es comporta correctament, és a dir, amb els graus de precisió i exactitud previstos.

9) ***F***

No mostrar atenció en les operacions d'enràs a partir de la posició del menisc dels líquids constitueix, certament, una font d'error. En aquest cas, però, en no ser conscients del procediment aplicat l'error es pot efectuar per excés o per defecte, sense una tendència determinada i per això cal classificar-lo com a error aleatori.

10) ***F***
La mitjana aritmètica és el paràmetre de centralització més emprat i mostra el valor de la tendència central de la sèrie de valors. No determina el grau de dispersió de les dades.

11) ***V***
El grau d'exactitud és determina a partir de la distància existent (error) entre el representant de la sèrie de dades experimentals i el valor considerat com a cert. Aquest error es pot expressar matemàticament de forma absoluta o relativa però, en qualsevol cas, en augmentar el seu valor disminueix el grau d'exactitud.

12) ***V***
Contra més resolució presenti un instrument, més precisió mostrarà en les mesures que es realitzin amb ell. Dit d'altra forma, en augmentar la resolució, augmenta el nombre de xifres significatives que proporciona i per tant la seva precisió.

13) ***F***
L'exactitud i la precisió són propietats independents que presenta una sèrie de mesures. El grau d'exactitud no depèn del grau de precisió. Un mètode exacte pot resultar molt o poc precís.

14) ***F***
És vàlid el raonament anterior.

15) ***F***
La reproductibilitat és una mesura de la precisió obtinguda sota condicions diferents. En l'obtenció de les mesures no coincideixen els laboratoris, els instruments, els tècnics, etc.

16) ***V***
La fiabilitat d'un aparell augmenta amb el nombre d'hores de treball en què opera de forma satisfactòria, mantenint el grau d'exactitud i precisió esperats.

17) ***V***
La major part dels animals d'experimentació responen d'igual forma a una mateixa dosi d'un fàrmac. Només una petita fracció de la població presentarà menys efecte i una altra petita fracció de la població presentarà un efecte més intens amb la mateixa dosis subministrada. La distribució resultant d'estudiar l'efecte enfront a la dosis es pot considerar normal. Basant-nos en aquest comportament, es determinen les dosis efectives de tractament dels fàrmacs, les dosis letals dels tòxics, etc.

18) ***F***
Un determinat error humà pot seguir una tendència determinada (error sistemàtic) o, pel contrari, presentar un comportament inesperat (error aleatori). Només els errors experimentals aleatoris, d'origen humà o no, segueixen una distribució normal.

19) ***F***
Només en el cas que aquests errors de mètode no siguin sistemàtics seguiran una distribució normal.

20) ***F***
La qualitat d'un mètode analític s'avalua a partir de l'estudi de tota una sèrie de paràmetres analítics i no analítics. Les eines més emprades per comprovar els principals paràmetres (exactitud, precisió, sensibilitat, límit de detecció, etc.) solen basar-se en tècniques de regressió o en l'aplicació dels corresponents tests estadístic.

21) *V*
La funció normal inclou en la seva expressió un factor de normalització $(1/s\sqrt{2\pi})$ *per tal de complir la condició esmentada, és a dir, que l'àrea que determina la corba sobre l'eix X val 1*

22) *F*
El valor mig està sempre situat en el centre d'una corba normal.

23) *V*
La totalitat de l'àrea inclosa sota la corba normalitzada de Gauss val 1 (o el 100 %).

24) *F*
En una distribució amb asimetria positiva (en forma de L) es compleix que la moda és menor al valor mig. En relació a la mediana, la seva posició pot dependre del grau de normalitat de la distribució.

25) *F*
L'interval de confiança per a una sèrie de mesuraments està definit per:

$$\bar{x} \pm \frac{st}{\sqrt{N}}$$

Si augmenta N, disminueix l'interval.

26) *V*
Només són acceptables els resultats que provenen de dades acceptables. Cal aplicar, però, criteris objectius d'acceptació de resultats.

27) *V*
Una vegada es fixa el nivell de probabilitat (per exemple, del 95 %), en augmentar el nombre de dades augmenta el valor de R (observar en les taules).

28) *V*
Ja que l'interval d'acceptació és més petit ($[\bar{x} \pm 2{,}5d] < [\bar{x} \pm 4d]$) *el criteri resulta més restrictiu i alguns valors que podrien ser rebutjats amb l'aplicació del criteri 2,5 d podrien, en canvi, ser acceptats amb el criteri 4d*

29) *F*
Malgrat ser un dels criteris més estesos dins del camp de la químic analítica per validar possibles valors anòmals, per a petites sèries de dades (el cas més habitual) tendeix a ser poc estricte

30) *F*
Per a una sèrie de dades, el càlcul d'un interval d'incertesa suposa la definició d'un determinat interval de confiança. Conceptualment ambdós intervals es refereixen a realitats diferents: l'interval d'incertesa correspon al valor de l'expressió $st/\sqrt{N}$, *mentre l'interval de confiança es defineix com* $\bar{x} \pm st/\sqrt{N}$

31) V
El nombre de graus de llibertat es calcula com el nombre de dades menys el nombre de sèries. En aquest cas, n = N - 1

32) *F*
L'expressió anterior mostra l'interval d'incertesa. L'interval de confiança es determina amb

$$\bar{x} \pm \frac{st}{\sqrt{N}}$$

33) ***F***
El criteri d'acceptació de Grubbs té una base probabilística i empra taules que depenen del nivell de confiança que exigim.

34) ***V***
Els valors de Q (90%) disminueixen amb el nombre de dades i són, per la pròpia definició del criteri, sempre inferiors a 1. Contràriament, els valors de R (90 %) augmenten amb el nombre de dades i són sempre superiors a la unitat.

35) ***F***
Per a una sèrie de dades determinada, en augmentar el nivell de confiança augmenta el valor de t corresponent i, per tant, també el valor de l'interval. A més, l'experiència ens mostra que si augmenta l'interval de confiança, ha d'augmentar la seguretat de que un determinat valor s'hi trobi inclòs.

36) ***F***
En augmentar la probabilitat s'eixampla l'interval de confiança i, en conseqüència, els límits de confiança inferior i superior s'allunyen del valor mig. La posició dels límits, però, depèn del valor mig.

37) ***V***
Aquesta és una de les propietats de les funcions normals. Una distribució teòricament normal presenta dos punts d'inflexió, a l'esquerra i dreta del valor mig, separats d'aquest per una desviació estàndard (± s).

38) ***V***
Independentment del nivell de probabilitat triat, R és sempre superior a 1

39) ***F***
El valor de Q (90 %) depèn únicament del nombre de dades però el valor que pren no varia proporcionalment amb N

40) ***F***
L'aplicació dels corresponents tests estadístics, per exemple, per avaluar possibles diferències de precisió o exactitud, només confirmen si les diferències detectades són o no significatives. En cas de que ho siguin podrem afirmar, amb el nivell de seguretat adoptat, que les mostres corresponen a poblacions diferents. En cas, però, que les diferències no resultin significatives no podem afirmar que les mostres pertanyen a la mateixa població.

41) ***F***
No sempre és així. En el cas d'avaluar la possible diferència d'exactitud de dues sèries independents, s'aplica el corresponent test de comparació emprant l'estadístic t i els corresponents valors mitjans. Si, en canvi, les dues sèries estan aparellades, és a dir, si el valor que pren en una sèrie està condicionat pel valor que havia pres en l'altra, la prova estadística a aplicar és diferent.

42) ***V***
El test de xi quadrat avalua si les diferències quant a freqüències entre dues sèries són o no significatives, a diferència dels test t que avaluen diferències d'exactitud o del test F que avalua diferències de precisions.

43) ***F***
El criteri de Fischer avalua possibles diferències de precisió entre dues sèries, no d'exactitud.

44) ***F***
Per la pròpia definició dels estadístics, tant els valors de la F tabulada com de la F calculada són sempre superiors o iguals a 1

45) ***V***
La sensibilitat de calibratge és única durant l'aplicació d'una determinada regressió i correspon al valor del pendent de la funció d'ajust, a diferència de la sensibilitat analítica que depèn del valor de cada patró emprat.

46) ***F***
El valor del coeficient r, en valor absolut, varia teòricament des de 0 (cap grau d'associació entre les variables) a 1 (total associació entre aquestes).

47) ***F***
Tot i emprar les mateixes dades en l'ajust, les hipòtesis inicials i el mètode de càlcul emprat per a cada mètode fa que les equacions resultants siguin diferents. L'elecció d'un mètode d'ajust o l'altre dependrà dels recursos disponibles i la utilització que se'n vulgui fer de l'equació resultant.

48) ***F***
No sempre. De fet, el mètode més estès és el mètode alternatiu, el mètode dels mínims quadrats, fàcilment aplicable amb les calculadores i fulls de càlcul habituals.

49) ***F***
Justament el gran avantatge que incorpora el mètode de la mediana simple és la seva robustesa davant la presència de valors anòmals.

50) ***V***
Degut al propi algoritme en el tractament de les dades, l'ús de la mediana simple fa que els valors anòmals vagin separant-se de la tendència general de les dades. Pot realitzar-se, per tant, l'estudi global de les dades tot i incorporar una porció de dades afectades d'error.

51) ***F***
La precisió d'una sèrie de dades és una avaluació de l'aportació dels errors aleatoris que s'han comès. Matemàticament, però, no es calcula com la suma directa d'aquests.

52) ***F***
En relació a l'aplicació d'un mètode analític, el calibratge amb patrons es realitza determinant la millor funció existent entre els valors analítics obtinguts i els valors de la concentració corresponents als patrons. La sensibilitat, aleshores, es defineix com la mesura de la capacitat que presenta la tècnica per poder discriminar petites diferències de **concentració** *de l'analit.*

Fixem-nos que si la pregunta fos: "La sensibilitat és la capacitat de discriminar petites diferències quantitatives de concentració d'una determinada substància", la resposta seria V

53) ***F***
Els CRM (Certified Reference Material) justament són materials estàndards externs que es poden adquirir per disposar de patrons d'absoluta confiança en els processos de verificació de la qualitat propis del laboratori.

54) ***F***
Encara que sovint es confonen aquests dos conceptes, rigorosament verificar suposa realitzar accions internes de control en el laboratori, mentre calibrar suposa la intervenció de tècnics especialitzats d'una empresa homologada els quals, finalment, han de lliurar el corresponent certificat de conformitat.

55) *F*
Ambdós límits se situen en la mateixa zona de la corba de calibratge, però es refereixen a conceptes diferents. El límit de detecció, per conveni, correspon al valor de la concentració resultant del valor del senyal analític calculat com el senyal corresponent al blanc més tres vegades la seva desviació estàndard. El límit superior de la zona morta representa, en canvi, el punt de transició entre la zona de resposta no lineal a baixes concentracions i la zona lineal en la que hi ha una proporcionalitat entre resposta i concentració de l'analit.

56) *F*
El límit de detecció de la tècnica està fortament determinat pel soroll però, en realitat, es tracta de dos conceptes diferents. El soroll és un senyal estrany i indesitjable que es superposa al senyal de l'analit a mesurar i suposa la darrera limitació en relació a l'exactitud i la sensibilitat que el mètode analític pot proporcionar. El límit de detecció, en canvi, correspon a un determinat valor de concentració a partir del qual podrem afirmar, amb una certa seguretat estadística, que el senyal mesurat correspon a l'aportació de l'analit i no únicament a la del soroll existent.

57) *F*
Matemàticament, les concentracions corresponents als límits de quantificació i detecció es calculen com:
$C_{LQ} = 10\ s_B/m$ *i* $C_{LD} = 3\ s_B/m$, *sent* s_B *la desviació estàndard del blanc i m el pendent de la recta d'ajust. Pot verificar-se que* $C_{LQ} = (10/3)\ C_{LD}$

58) *F*
La zona de quantificació dubtosa correspon a valors de concentracions inferiors a $10s_B/m$, *mentre que la zona de detecció acceptable correspon a valors de concentració superiors a* $3s_B/10$. *Per sota de valors de concentració* $3s_B/10$, *la zona hauria de ser descrita tant de quantificació com de detecció dubtosa.*

59) *V*
Una part en un trilió (ppt), tal com es defineix en termes de concentració, correspon a la relació existent entre una part i 10^{12}, *per exemple entre 1* μ*g i 1 kg*

60) *F*
1 ppq correspon a una part entre 10^{15}

8.2

a)

Avantatges
El mètode proporciona una bona equació d'ajust malgrat la presència d'alguns punts anòmals. No es necessari, per tant, efectuar una validació prèvia de les dades. El càlcul, encara que lent, no requereix de grans recursos i pot efectuar-se manualment. El mètode permet la detecció ì selecció dels punts anòmals a partir de l'anàlisi de residuals. Aquest mètode pot constituir, en conseqüència, una primera etapa de depuració dels valors experimentals si es decideix, finalment, emprar el mètode estàndard dels mínims quadrats.

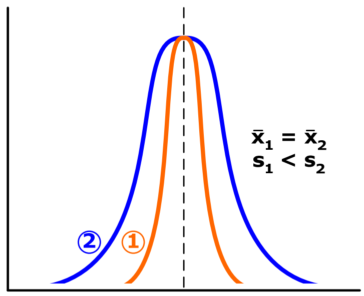
Inconvenients
No és el mètode més emprat i el seu càlcul no està automatitzat en calculadores científiques i fulls de càlcul habituals. No es disposa d'un bon paràmetre per validar la qualitat de l'ajust. Amb aquest mètode no es poden obtenir els intervals de confiança corresponents als paràmetres d'ajust de la corba de regressió, el que limita la comparació entre dues tècniques analítiques per regressió.

b) *El límit de quantificació d'una tècnica analítica es defineix com aquell valor mínim de concentració de l'analit a partir del qual es possible una quantificació acceptable. Matemàticament es calcula com:*
$C_{LQ} = 10\ s_B/m$
On s_B la desviació estàndard del blanc i m el pendent de la recta d'ajust.

c) *Tot i existint més propietats, ressaltem les següents:*
- El valor mig determina el centre de la distribució i la desviació estàndard el grau de compactació de les dades al voltant d'aquest.
- La corba normal és simètrica respecte a un eix vertical que correspon, teòricament, al valor mitjà, la moda i la mediana.
- La corba és asimptòtica respecte a l'eix X el que descriu que, per a qualsevol valor de la variable, sempre existirà una probabilitat diferent de zero d'aparició del valor.
- L'àrea inclosa sota la campana normal val la unitat.

d) *La variància és un paràmetre de dispersió definit com el quadrat de la desviació estàndard:*
$V = s^2$. S'empra habitualment en el test de Fischer-Snedecor per avaluar si la diferència de precisió entre dues sèries de resultats és o no significativa a un determinat nivell de confiança.

e) *Ambdues corbes normals són simètriques respecte al mateix eix vertical, si bé la corba 1, amb desviació estàndard menor resulta més punxeguda (menys aplanada).*



f)

	2				
	2	3			
	2	3	4		
	2	3	4	5	
1	2	3	4	5	6

moda < mediana < valor mig

Valor mig	*3,1875*
Moda	*2*
Mediana	*3*

g)

					6
				5	6
			4	5	6
		3	4	5	6
1	2	3	4	5	6

valor mig < mediana < moda

Valor mig	*4,4375*
Moda	*6*
Mediana	*5*

h)

			4		
		3	*4*		
	2	*3*	*4*		
1	*2*	*3*	*4*	*5*	
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*

moda > valor mig > mediana

Valor mig	*3,2941176*
Moda	*4*
Mediana	*3*

i)

1					
1			*4*		
1		*3*	*4*		
1	*2*	*3*	*4*		
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*

mediana > valor mig > moda

Valor mig	*2,8125*
Moda	*1*
Mediana	*3*

j) *Fiabilitat és la propietat per la qual un instrument, un tècnic, etc. es comporta de la forma prevista al llarg del temps. Aquest concepte inclou, simultàniament, els requisits d'exactitud i precisió exigibles.*

L'exactitud és la propietat per la qual una mesura o el representant d'una sèrie d'elles s'acosta al valor real o de referència acceptat.

La precisió és una mesura del grau de dispersió o concordança que presenten els resultats obtinguts quan es mesura repetidament el valor d'una variable.

k) *Durant la presa de mesures amb un instrument analític podem diferenciar entre:*

- Soroll, que és un senyal inevitable de naturalesa aleatòria que presenta l'instrument i se superposa al senyal analític que volem apreciar. L'efecte d'aquest soroll pot disminuir apreciablement segons les condicions en què s'efectuï la mesura i, evidentment, d'acord a la qualitat dels components de l'instrumental.

- Límit de detecció, que correspon a un determinat valor de concentració de l'analit, definit matemàticament per conveni, a partir del qual podrem afirmar, amb una certa seguretat estadística, que el senyal mesurat correspon a l'aportació de l'analit i no únicament a la del soroll existent.

- Límit de quantificació, que correspon a aquell valor de concentració de l'analit, també definit matemàticament per conveni, a partir del qual es possible la quantificació de l'analit.

l) *Sí, per exemple, si només s'empren dos punts per a l'obtenció de la recta de calibratge. La linealitat és perfecta però la seva aplicabilitat molt discutible*

m) *Ambdós conceptes són formes diferents de mesurar el grau de precisió d'una sèrie de mesures. Si es mantenen les variables durant l'adquisició d'aquestes (aparell, tècnic, dissolucions, etc.) la mesura de la precisió s'estableix en termes de repetibilitat. Si, contràriament, canvien les condicions en l'obtenció de les mesures (laboratori, instrumentació, tècnic...) parlem aleshores de la precisió en termes de reproductibilitat.*

n) *Ambdós requisits previs són necessaris per tal d'obtenir mesures acceptables. L'obtenció del zero d'un aparell suposa un ajust intern de l'instrument, sense emprar cap solució o patró, a partir de reguladors i procediments establerts que modifiquen convenientment determinats nivells de senyals (mecànics, òptics, elèctrics, etc.) propis de l'aparell. Aquesta regulació pot ser, segons el cas, manual o automàtica.*

El blanc d'un mètode correspon a aquella dissolució emprada que, en les condicions de la mesura, permet l'ajust de la resposta de l'instrument a un valor determinat (habitualment el senyal analític zero).

o) *No. L'ajust del zero de l'aparell és independent del mètode que s'hagi de fer servir i s'aconsegueix regulant convenientment determinats nivells de senyal en absència de solucions de comparació. Cal procedir a ajustar aquest zero de l'aparell prèviament a la mesura de les dissolucions d'assaig per a un mètode concret, amb les quals es podrà fixar, finalment el zero operatiu corresponent.*

Amb el zero de l'aparell, respecte a un mètode concret, mesurem un medi, sense l'analit, de tal forma que marqui zero (o l'establert com a tal) en el procediment normalitzat de treball. Aquest concepte està relacionat amb el concepte de "blanc".

8.3

a) *La molaritat de la dissolució correspon al nombre de mols de HCl presents en 1 litre de dissolució. Prèviament, calcularem la massa molecular de l'àcid.*

$M\ H = 1{,}00794 \pm 0{,}00007$
$M\ Cl = 35{,}453 \pm 0{,}001$
$M\ HCl = (1{,}00794 \pm 0{,}00007) + (35{,}453 \pm 0{,}001) = 36{,}46094 \pm I_A$
$I_A = \sqrt{0{,}00007^2 + 0{,}001^2} = 1{,}0024... \cdot 10^{-3}$
$M\ HCl = 36{,}461 \pm 0{,}001\ g/mol$

La incertesa corresponent al matràs aforat de 250 mL és del 0,1%. Per tant, de forma absoluta:
$0{,}1/100 \cdot 250 = 0{,}25\ mL;\ V = 250{,}00 \pm 0{,}25\ mL$

$$[HCl] = 1{,}234 \pm 0{,}002\ g \cdot \frac{1\ mol}{36{,}461 \pm 0{,}001\ g} \cdot \frac{1}{250{,}00 \pm 0{,}25\ mL} \cdot \frac{1000\ mL}{1\ L}$$

$[HCl] = 0{,}1353775... \pm I_A$
$I_A = 0{,}1353775... \cdot \sqrt{(0{,}002/1{,}234)^2 + (0{,}001/36{,}461)^2 + (0{,}25/250)^2}$
$I_A = 0{,}1353775... \cdot 1{,}904617... \cdot 10^{-3} = 2{,}578... \cdot 10^{-4} \cong 0{,}0003$

Finalment,
$[HCl]$ = ***0,1354 ± 0,0003 mol/L***

b) *Suposant la dissociació completa de l'àcid, la concentració de protons en la dissolució és igual a la concentració inicial de l'àcid.*
$[H^+] = 0{,}1354 \pm 0{,}0003\ mol/L$

El valor de la concentració presenta 4 xifres significatives, per tant:
$pH = -\log [H^+] = 0{,}8683813...$
pH = ***0,8684***

8.4

a) *Comparem els valors mitjans de cada sèrie amb el test t corresponent.*
Acceptem la hipòtesi de considerar que les puntuacions obtingudes corresponen a tota la població (el paràmetre de dispersió a considerar serà σ i no s)

Part	**N**	$\bar{x}$	**s**
Primera part (fórmula)	10	23,8	5,546...
Segona part (nom)	10	21,2	7,859...

$$s_p^2 = \frac{(N_1 - 1)\, s_1^2 + (N_2 - 1)\, s_2^2}{N_1 + N_2 - 2} = \frac{(9 \cdot 5{,}546...^2) + (9 \cdot 7{,}859...^2)}{18} = 46{,}261...$$

$s_p = 6{,}8015$

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_p} \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} = \frac{|23{,}8 - 21{,}2|}{6{,}8015} \sqrt{\frac{100}{20}} = 0{,}855$$

t_{tab} *(95%, 18 gdL) = 2,101*
$t_{calc} < t_{tab}$, *per tant, no podem afirmar que a aquest nivell de confiança la diferència existent sigui significativa.* ***No podem afirmar que una part sigui més fàcil que l'altra.***

Pot comprovar-se, com a exercici complementari, que la conclusió no variaria si haguéssim considerat les dades com les corresponents a una mostra.

b) *Calcularem les corresponents puntuacions finals:*

Alumne	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Nota	29	30	28	27	26,5	24,5	16	18	14	11,5

Per a aquesta sèrie, $\bar{x} = 22{,}45$; $\sigma = 6{,}517...$; $N = 10$
t_{tab} *(95%, 9 gdL) = 2,2621*
$\Delta = \pm\, \sigma\, t / \sqrt{N} = \pm\, 6{,}517... \cdot 2{,}2621/\sqrt{10} = 4{,}662...$

El valor mig serà:
$\bar{x} \pm \Delta = 22{,}45 \pm 4{,}662... =$ ***22 ± 5***

8.5

a) *Aplicarem el test F*

Mètode	**N**	$\bar{x}$	**s**
1 (estàndard)	8	25,50	3,31
2 (nou)	8	28,14	2,30

$$F_{calc} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{3{,}31^2}{2{,}30^2} = 2{,}071...$$

F_{tab} *(95%,* $n_1 = n_2 = 7$ *gdL) = 3,79*

(gdL = graus de Llibertat)

$F_{calc} < F_{tab}$, *a aquest nivell de confiança, la diferència existent entre les variàncies d'ambdós mètodes no és significativa.* ***No podem afirmar que el mètode nou sigui més precís que l'estàndard.***

b) *Per a $N_1 = N_2 = 50$, canvia el valor de F_{tab}. En aquest cas, observem que a la taula corresponent no apareix el corresponent valor. No obstant, sabem que estarà comprés entre:*

F_{tab} (95%, $n_1 = n_2 = 40$ gdL) = 1,69
F_{tab} (95%, $n_1 = n_2 = 60$ gdL) = 1,53
F_{tab} (95%, $n_1 = n_2 = 49$ gdL) $\cong$ 1,6

En qualsevol cas, la conclusió final serà la mateixa ja que F_{tab} resulta inferior a F_{cal}
Així doncs, per a 50 mostres la diferència entre les variàncies seria significativa i podríem afirmar que el mètode nou presenta una precisió superior, és a dir, ***el mètode estàndard presenta errors aleatoris superiors*** *respecte al mètode nou.*

8.6

a) *Tabulem les dades*

Mètode	***N***	$\bar{x}$	***s***	s^2
1 (nou)	*10*	*25,6*		*3,2*
2 (estàndard)	*10*		*1,8*	

Calculem la variància corresponent al mètode estàndard:

$V_2 = s_2^2 = 1{,}8^2 = 3{,}24$

$F_{calc} = \frac{s_2^2}{s_1^2} = \frac{3{,}24}{3{,}2} = 1{,}0125$ *(recordem que F_{calc} no pot ser inferior a 1)*

F_{tab} (95%, $n_1 = n_2 = 9$ gdL) = 3,18

Amb un nivell de confiança del 95 %, les diferències existents entre les variàncies d'ambdós mètodes no són significatives. ***No podem afirmar que cap dels dos mètodes sigui més precís que l'altre.***

b) $\bar{x}$ **=** *25,6; s =* $\sqrt{3{,}2}$ *= 1,7888*
Tipifiquem el valor corresponent a x = 30 ppm
z = (30 - 25,6) / 1,7888 $\cong$ 2,46

P (x ≥ 30) = P (z ≥ 2,46) = 1 - P (z < 2,46) = 1 - 0,9931 = 0,0069
P (x ≥ 30) = ***0,69%***

c) *Considerant un 40% de l'àrea a l'esquerra i un 40% de l'àrea a la dreta del valor central, l'àrea definida dins l'interval [z_1; z_2] deixarà en cadascun dels extrems un 10 % de l'àrea total:*

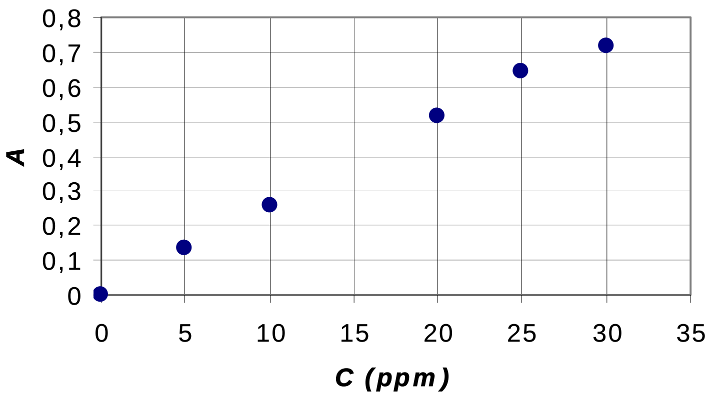
P = 90% = 0,90, en taules $z_2 \cong 1{,}28$, ja que P (z ≤ 1,28) $\cong$ 0,90
$z_2 = (x_2 - \bar{x})/s$; $x_2 = \bar{x} + z_2\, s = 25{,}6 + 1{,}28 \cdot 1{,}7888 = 27{,}9$

Per tractar-se d'un interval simètric respecte al valor mitjà, $z_2 = -z_1$
$x_1 = \bar{x} + z_1\, s = \bar{x} - z_2\, s = 25{,}6 - 1{,}28 \cdot 1{,}7888 = 23{,}3$

L'interval que conté el 80 % de les dades centrades sobre el valor mitjà és ***[23,3 ; 27,9]***

8.7

a) *Es mostra la representació corresponent obtinguda amb el full de càlcul Excel.*



b) *Calcularem els pendents corresponents amb l'ajut de la matriu dels pendents:*

PUNT	***0***	***5***	***10***	***20***	***25***	***30***
0	---	*0,02480*	*0,02480*	*0,02475*	*0,02488*	*0,02533*
5	---	---	*0,02480*	*0,02473*	*0,02490*	*0,02544*
10	---	---	---	*0,02470*	*0,02493*	*0,02560*
20	---	---	---	---	*0,02540*	*0,02650*
25	---	---	---	---	---	*0,02760*
30	---	---	---	---	---	---

Hi ha un total de 15 valors. La posició de la mediana serà l'octava. Ordenem els pendents de menor a major i localitzarem el valor que ocupa la posició núm. 8:

0,02470 - 0,2473 - 0,2475 - 0,02480 -0,02480 - 0,02480 -0,02488 - ***0,02490 -*** *...*
m^{MS} = 0,02490

Ara trobarem els diferents valors de l'ordenada a l'origen:

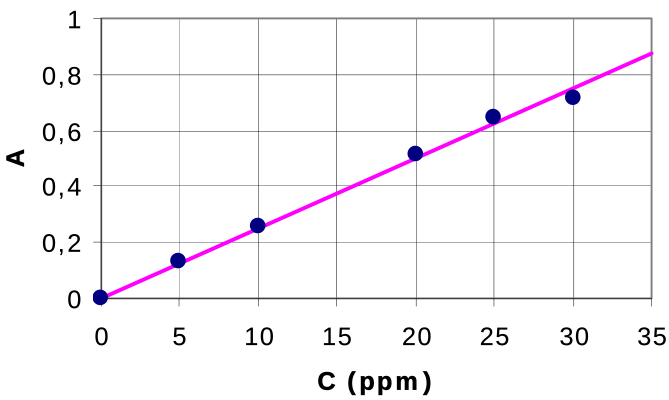
x	***y***	***b = y - 0,02490 x***
0	*0,003*	*0,0030*
5	*0,127*	*0,0025*
10	*0,251*	*0,0020*
20	*0,498*	*0,0000*
25	*0,625*	*0,0025*
30	*0,763*	*0,0160*

Ordenant els valors de b,
0,0000 - 0,0020 - ***0,0025*** *-* ***0,0025*** *- 0,0030 - 0,0100*

La sèrie anterior de 6 elements té la mediana situada en la posició (6+1)/2 = 3,5, és a dir, correspon al promig dels valors situats en tercera i quarta posició. En el nostre cas:
b^{MS} = 0,0025

L'equació resultant serà:
y = 0,02490 x + 0,0025

Es mostra la representació d'aquesta recta i els punts experimentals:



Pot comprovar-se com, malgrat la presència de valors anòmals, la recta segueix la tendència general de les dades.

c) *Anàlisi dels residuals. Els valors corresponents a y calc es troben a partir de l'equació anterior:* $y_{calc} = 0{,}02490\ x_{exp} + 0{,}0025$.

x	y_{exp}	y_{calc}	$\lvert y - y_{cal}\rvert^2$	% SQR
0	0,003	0,0025	$2{,}50 \cdot 10^{-7}$	0,13
5	0,127	0,1270	0	0,00
10	0,251	0,2515	$2{,}50 \cdot 10^{-7}$	0,13
20	0,498	0,5005	$6{,}25 \cdot 10^{-7}$	3,31
25	0,625	0,6250	0	0,00
30	0,763	0,7495	$1{,}8225 \cdot 10^{-7}$	96,43
		Σ (SQR)	$\mathbf{1{,}890 \cdot 10^{-4}}$	**100,00**

Tal com també s'observa a la representació gràfica, el punt (30 ; 0,763) és el que més allunya de la tendència general. L'anàlisi de residuals mostra que, únicament aquest punt, acumula el 96,43 % de la suma del quadrat dels residuals. Hauria de descartar-se, per tant, el punt ***(30 ; 0,763)*** *i amb la resta procedir amb el tractament per mínims quadrats.*

d) $y = 0{,}02490\ x + 0{,}0025$. *D'acord a les variables estudiades, l'equació trobada en (b)pot ser escrita com:*

$A = 0{,}02490\ C + 0{,}0025$
$C = (A - 0{,}0025) / 0{,}02490$

Per al valor A = 0,288, resulta:
$C = (0{,}288 - 0{,}0025) / 0{,}02490 = 11{,}4659...$ *ppm* ≅ ***11,47 ppm***

8.8

a) *La distribució es pot descriure com N (0,25 ; 0,08). El 20 % de les preparacions, per a un total de 30, correspondrà a:*
30 · 20/100 = 6 preparacions

El 80 % de les preparacions no considerades estaran situades un 40 % per sobre i un 40 % per sota de l'interval central. El límit superior de l'interval, que deixarà a l'esquerra a un 60 % de l'àrea correspon a un valor de z situat entre 0,25 i 0,26 (veure taules).

Àrea	**z**
0,5987	0,25
0,6000	z_{sup}
0,6026	0,26

A tall d'exemple, interpolarem per tal de definir amb més rigor el valor de z_{sup}

$$\frac{z_{sup} - 0{,}25}{0{,}6000 - 0{,}5987} = \frac{0{,}26 - 0{,}25}{0{,}6026 - 0{,}5987}$$

$z_{sup} = 0{,}25333... \cong 0{,}253$
$z_{sup} = (x_{sup} - \bar{x}) / s$
$x_{sup} = \bar{x} + z_{sup} \cdot s = 0{,}25 + 0{,}253... \cdot 0{,}08 = 0{,}270... \cong 0{,}27$

Anàlogament, per tractar-se d'un interval centrat sobre el valor mitjà:
$x_{inf} = \bar{x} - z_{sup} \cdot s = 0{,}25 - 0{,}253... \cdot 0{,}08 = 0{,}22973... \cong 0{,}23$

L'interval sol·licitat de concentracions serà: ***[0,23 ; 0,27]***

b) *Les preparacions acceptades estan incloses en el rang [0,20 ; 0,30]. Tenint en compte els paràmetres que defineixen la distribució, N (0,25 ; 0,08), tipifiquem els corresponents valors d'x:*

$$z = \frac{x - \bar{x}}{s}$$

$x_{inf} = 0{,}20 \quad \rightarrow \quad z_{inf} = (0{,}20-0{,}25)/0{,}08 = -0{,}625$
$x_{sup} = 0{,}30 \quad \rightarrow \quad z_{inf} = (0{,}30-0{,}25)/0{,}08 = 0{,}625$

L'àrea sol·licitada ve determinada per:
$P (x \leq x_{sup}) - P (x \leq x_{inf}) = P (z \leq z_{sup}) - P (z \leq z_{inf})$

Àrea	**z**
0,7324	0,62
---	0,625
0,7357	0,63

Per a z = 0,625 podem considerar que l'àrea corresponent és:
$(0{,}7324 + 0{,}7357) / 2 = 0{,}7340$

$P (z \leq 0{,}625) = 0{,}7340$
$P (z \geq 0{,}625) = 1 - 0{,}7340 = 0{,}2660 = P (z \leq -0{,}625)$

Finalment,
$P (z_{inf} \leq z \leq z_{sup}) = 2 \cdot 0{,}2660 = 0{,}5320 =$ ***53,20%***

8.9

La comparació de precisions s'efectua a partir del test F. Amb l'ajut de la calculadora científica, trobem els corresponents valors de desviació estàndard:

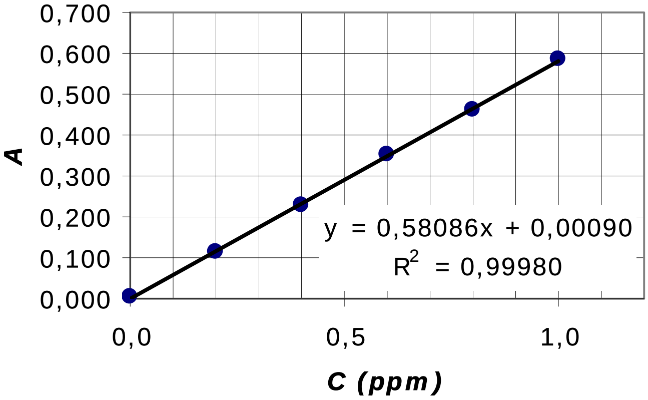
Mètode	**N**	**s**
Absorció	7	7,8831...
Fluorescència	7	6,5574...

$F_{calc} = (7{,}8831...)^2/(6{,}5574...)^2 = 1{,}445...$
F_{tab} (95 %, $n_1 = n_2 = 6$ gdL) = 4,28

$F_{calc} < F_{tab}$, en les condicions de la comparació no hi ha diferència significativa entre les variàncies de les dues sèries. ***No podem afirmar que una de les tècniques sigui menys precisa que l'altra i podem considerar que presentem precisions similars.***

8.10

a, b) *Es mostra la representació del calibratge obtinguda amb un full de càlcul, així com l'equació de regressió per mínims quadrats:*



c) *El propi full de càlcul permet trobar el coeficient de correlació:*
$r^2 = 0{,}99980 \rightarrow$ ***$r = 0{,}9999$***

Els 4 nous del coeficient permeten qualificar el grau d'ajust com "molt bo"

d) *Per substitució en l'equació trobada:*
$A = 0{,}58086\ C + 0{,}00090$
$A = 0{,}378$

$C = (0{,}378 - 0{,}00090) / 0{,}58086 = 0{,}6492... \cong$ ***0,649 ppm***

8.11

a) *Comparem les variàncies de cada sèrie*

$F_{calc} = 25{,}40 / 20{,}21 = 1{,}2568...$

Considerant que el nombre de graus de llibertat per a la sèrie del numerador i denominador són, respectivament, n_1 i n_2, el valor tabulat a emprar serà:

F_{tab} (95 %, $n_1 = 39$, $n_2 = 49$)

A la taula, no apareix aquest valor:

	n_1	
n_2	**30**	**40**
40	*1,74*	*1,69*
60	*1,70*	*1,59*

És fàcil deduir que ha d'estar al voltant de 1,60 i que, en qualsevol cas, serà superior al valor de F_{calc}

$F_{calc} < F_{tab}$, al nivell de confiança seleccionat no es pot establir que la diferència entre les variàncies corresponents a les dues sèries sigui significativa. ***No podem afirmar que la variabilitat del grup femení sigui superior a la del grup masculí.***

b) *Comparem els valors mitjans de cada sèrie.*

$$s_p^2 = \frac{(N_1 - 1)\, s_1^2 + (N_2 - 1)\, s_2^2}{N_1 + N_2 - 2} = \frac{49 \cdot 20{,}21 + 39 \cdot 25{,}40}{98} = 20{,}213...$$

$s_p = 4{,}496...$

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_p} \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} = \frac{|32{,}1 - 33{,}2|}{4{,}496...} \sqrt{\frac{2000}{90}} = 1{,}153...$$

t_{tab} (95%, 88 gdL) $\cong 1{,}99$
(el valor en concret no consta a la taula i es tracta d'una apreciació)

$t_{calc} < t_{tab}$, per tant, no podem afirmar que a aquest nivell de confiança la diferència existent entre els valors mitjans sigui significativa. ***No podem afirmar, a partir dels resultats d'aquest test, que el sexe tingui influència en el nivell d'atenció - percepció.***

8.12

Les diferències relacionades amb les freqüències s'avaluen amb la prova de xi quadrat. Considerem, com a hipòtesi, que la freqüència d'aparició dels dígits és equiprobable:

Dígit	*FO*	*FE*	*FO - FE*	*$(FO-FE)^2/FE$*
0	200	205,6	-5,6	0,15253
1	212	205,6	6,4	0,19922
2	195	205,6	-10,6	0,54650
3	220	205,6	14,4	1,00856
4	235	205,6	29,4	4,20409
5	185	205,6	-20,6	2,06401
6	190	205,6	-15,6	1,18366
7	205	205,6	-0,6	0,00175
8	210	205,6	4,4	0,09416
9	204	205,6	-1,6	0,01245
Σ	**2056**	**2056**	**0,0**	**9,46693**

(FO = Freqüència observada, FE = Freqüència esperada)
$\chi^2_{calc} = 9{,}46693...$
χ^2_{tab} (95%, n = 9 gdL) = 16,92

Com $\chi^2_{calc} < \chi^2_{tab}$, la diferència existent entre les freqüències observades i les esperades no és significativa. ***No podem afirmar que hagi cap causa que faci aparèixer uns dígits més que altres en la darrera posició.***