ΕΝΟΤΗΤΑ Β

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ ΔΙΑΔΟΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ

Καθηγητή Κων/νου Ευσταθίου,
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας
Πανεπιστημίου Αθηνών

1. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Έχει ήδη τονισθεί ότι κανένα αποτέλεσμα μέτρησης δεν έχει νόημα αν δεν συνοδεύεται από μία ένδειξη της ακρίβειάς της ή γενικά κάποιου μέτρο του πιθανού σφάλματος. Στη χημική ανάλυση είναι γενική η πρακτική να παρουσιάζονται η μέση τιμή των μετρήσεων ($\bar{x}$) ως μέτρο της μετρούμενης ποσότητας και η τυπική απόκλιση (s_X) ως μέτρο της επαναληψιμότητας των μετρήσεων. Σε περιορισμένες περιπτώσεις, ως μέτρο της επαναληψιμότητας δίνεται **το τυπικό σφάλμα** (standard error, S.E.):

$$\mathrm{S.E.} = s_X/\sqrt{N} \tag{1-1}$$

όπου N ο αριθμός μετρήσεων, όπως επίσης και τα όρια εμπιστοσύνης (confidence limits) 95%, δηλαδή η περιοχή:

$$\pm 1{,}96\sigma_X/\sqrt{N} \tag{1-2}$$

εάν είναι γνωστή η πραγματική (πληθυσμιακή) τυπική απόκλιση σ_X των μετρήσεων. Εάν είναι γνωστή μόνο η τυπική απόκλιση του δείγματος περιορισμένου αριθμού μετρήσεων, τότε τα όρια εμπιστοσύνης 95% παρέχονται από τη σχέση:

$$\pm\, t s_X/\sqrt{N} \tag{1-3}$$

όπου εάν t είναι η θεωρητική τιμή t (από πίνακες) για στάθμη εμπιστοσύνης 95% και $\nu = N-1$ βαθμούς ελευθερίας. Προφανώς, αν είναι γνωστή η τιμή του N, από τον ένα τρόπο εκφράσης της επαναληψιμότητας, μπορούμε να μεταβούμε στον άλλο.

1.1 Σημαντικά ψηφία

Ο αριθμός των σημαντικών ψηφίων (ή -που είναι και το ίδιο- ο βαθμός στρογγύλευσης) του αριθμού που θα δοθεί ως αποτέλεσμα, αναπόφευκτα συνδέεται με την επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Η βασική αρχή είναι η ακόλουθη:

Ο αριθμός των σημαντικών ψηφίων πρέπει να είναι ενδεικτικός της επαναληψιμότητας της μετρήσεως. Είναι προφανώς απαράδεκτο το να δοθεί ως μοριακότητα ενός διαλύματος η τιμή 0,103512 M (6 σημαντικά ψηφία), δεδομένου ότι κανένας αναλυτής δεν μπορεί να επιτύχει ακρίβεια ίση προς την διαφαινόμενη: 0,000001 στα (περίπου) 0,1 ή 0,001%. Ανάλογα, κανείς δεν μπορεί να δόσει ως αποτέλεσμα ενός φλογοφωτομετρικού προσδιορισμού αριθμητική τιμή 0,3265 όταν σπάνια η επαναληψιμότητα της τεχνικής σπάνια μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι καλύτερη από 2-3%. Από την άλλη μεριά, αν κατά την τιτλοδότηση διαλύματος NaOH συμπτωματικά η μοριακότητά του βρεθεί 0,1000 M, είναι εξίσου λάθος να αναγραφεί ως 0,1 ή 0,10 M.

Η σωστή πρακτική είναι να γράφεται το σύνολο των βέβαιων σημαντικών ψηφίων και επιπλέον το πρώτο αβέβαιο. Αυτό φυσικά αφορά (αποκλειστικά) την παρουσίαση του τελικού αποτελέσματος και όχι τα πιθανά ενδιάμεσα αριθμητικά δεδομένα και αποτελέσματα κατά την πορεία των υπολογισμών. Στα ενδιάμεσα αποτελέσματα κρατείται αν είναι δυνατόν το σύνολο των προκυπτόντων σημαντικών ψηφίων (έστω και αν δεν έχουν ουσιαστικό νόημα) απλά και μόνο για να αποφευχθεί η διόγκωση σφάλματος διαδοχικών στρογγυλεύσεων.

Στρογγύλευση (rounding): Η διαδικασία ρύθμισης του αριθμού των σημαντικών ψηφίων στον επιθυμητό αριθμό λαμβάνοντας υπόψη την τιμή των απορριπτόμενων σημείων.

Για παράδειγμα: α αριθμός 1,31461 (6 σημαντικά ψηφία) στρογγυλεύεται σε 5, 4, 3, 2 σημαντικά ψηφία ως εξής: 1,3146, 1,315, 1,32, 1,3 [1].

Πρόσθεση - Αφαίρεση αριθμών. Κατά την πρόσθεση ή αφαίρεση αριθμών, το άθροισμα πρέπει να έχει **απόλυτη** αβεβαιότητα της ίδιας τάξης με τον πλέον αβέβαιο αριθμό. Για το λόγο αυτό το αποτέλεσμα δεν πρέπει να έχει περισσότερα δεκαδικά ψηφία από τον αριθμό που έχει τα λιγότερα δεκαδικά ψηφία.

Παράδειγμα 1-1. Σε δείγμα κασσιτέρου τεχνικής καθαρότητας προσδιορίζονται με διάφορες τεχνικές (π.χ. με ατομική απορρόφηση ή/και πολαρογραφία) τα μέταλλα που ευρίσκονται σε μικροποσότητες και τα αποτελέσματα είναι: Pb: 0,45%, Zn: 0,110%, Cu: 0,0615% Cd: 0,055%, Bi: 0,0032%, As: 0,002%, Sb: 0,001%, Tl: 0,00008%. Αν δεν ανιχνεύεται η παρουσία άλλων στοιχείων, να εκτιμηθεί η καθαρότητα (% Sn) του δείγματος.

Λύση. Θα είναι:

$$\text{Sn}\ \% = 100 - (0{,}45 + 0{,}110 + 0{,}0615 + 0{,}055 + 0{,}0032 + 0{,}0019 + 0{,}0012 + 0{,}00008) = 99{,}31712\%$$

Η μεγαλύτερη (απολύτως) αβεβαιότητα υπάρχει στο ποσοστό Pb (±0,01), οπότε το αποτέλεσμα πρέπει να στρογγυλευθεί στο 2ο δεκαδικό ψηφίο: **99,32%**. [**Παρατήρηση:** Η ακρίβεια που διαφαίνεται από το αποτέλεσμα (1 στα 10000) θα ήταν υπερβολική εάν το αποτέλεσμα ήταν προϊόν άμεσου προσδιορισμού Sn, π.χ. με σταθμική μέθοδο ακρίβειας της τάξης του 0,1-0,2%. Στην περίπτωση αυτή (εφόσον δεν παρεμποδίζεται η σταθμική μέθοδος από την παρουσία των προσμίξεων) το αποτέλεσμα θα έπρεπε να είναι **99,3%**].

Πολλαπλασιασμός - Διαίρεση αριθμών. Κατά τον πολλαπλασιασμό ή διαίρεση αριθμών η **σχετική** αβεβαιότητα του αποτελέσματος πρέπει να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τον αριθμό που έχει τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα (μικρότερη ακρίβεια).

---

[1] Όταν ένας αριθμός πρόκειται να στρογγυλευθεί κατά ένα ψηφίο και το τελευταίο γνωστό (υπό απομάκρυνση) ψηφίο είναι 5, το τελευταίο ψηφίο του αποτελέσματος πρέπει να είναι (κατά συνθήκη) άρτιο. Για παράδειγμα: το 1,315 στρογγυλεύεται σε 1,32 και το 1,325 επίσης σε 1,32. Με τον τρόπο αυτό, στατιστικά, σε ένα σύνολο διαδικασιών στρογγύλευσης που εμπίπτουν στην περίπτωση αυτή, οι μισές θα έχουν αυξητικό και οι μισές μειωτικό αποτέλεσμα και θα αποφευχθεί μονοκατευθυνόμενο σωρευτικό σφάλμα στρογγυλέματος. Εννοείται βέβαια, πως αν είναι γνωστά επιπλέον ψηφία θα ληφθούν κανονικά υπόψη: π.χ. ο αριθμός 1,325012 θα στρογγυλευθεί κανονικά και απευθείας στην τιμή 1,33.

Παράδειγμα 1-2. Να υπολογισθεί η % περιεκτικότητα σε υγρασία υλικού όταν το βάρος δείγματος 0,5315 g μετά μία τυποποιημένη διαδικασία ξήρανσης μειώνεται στα 0,5245 g.

Λύση: Η μείωση είναι: 0,5315 – 0,5245 = 0,0070 g, επομένως είναι :

% υγρασία = (0,0070/0,5315) × 100 = 1,317027….%.

Το αποτέλεσμα στρογγυλεύεται σε **1,32%**, αριθμό που η σχετική του ακρίβεια είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνη της σχετικής ακρίβειας της διαφοράς βαρών (0,0070 g). [**Παρατήρηση**: Στην πραγματικότητα και για λόγους που θα εκτεθούν στη συνέχεια και αφορούν τις αβεβαιότητες που υπεισέρχονται στις διαδικασίες ζυγίσεων, η ακρίβεια είναι ακόμη μικρότερη και το τελευταίο σημαντικό ψηφίο είναι αμφισβητούμενο. Στις περιπτώσεις που είναι γνωστό κάτι τέτοιο, αλλά συγχρόνως κάποιος επιθυμεί να παρουσιάσει και το αμφισβητούμενο ψηφίο -ενδεχομένως για χρήση σε παραπέρα υπολογισμούς, όπου καλό θα ήταν να αποφευχθούν σωρευτικά σφάλματα από στρογγυλεύσεις- το αποτέλεσμα θα πρέπει να παρουσιάσθεί ως εξής: **1,3(2)%** ή **$1{,}3_2$%**].

Λογαρίθμηση - Αντιλογαρίθμηση. Το χαρακτηριστικό των λογαρίθμων (ακέραιος πριν από την υποδιαστολή) **δεν προσμετρείται** στον αριθμό των σημαντικών ψηφίων (εκφράζει την τάξη μεγέθους της λογαριθμούμενης ποσότητας). Ο αριθμός των δεκαδικών ψηφίων του λογαρίθμου πρέπει να είναι ίδιος με τον λογαριθμούμενο αριθμό. Για παράδειγμα εάν η σταθερά διάσταση ενός ασθενούς οξέος HA είναι $1{,}8\times10^{-5}$ (2 σημαντικά ψηφία) τότε $pK_{HA} = -\log(1{,}8\times10^{-5}) = 4{,}74472\ \ldots$ που θα πρέπει να γραφεί 4,74 (2 δεκαδικά ψηφία). Ανάλογα αν είναι logX = 2,3472 (4 δεκαδικά ψηφία), ο αριθμός X θα πρέπει να γραφεί: 222,4 (4 σημαντικά ψηφία).

2. ΔΙΑΔΟΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ

Κατά τη διαδικασία μέτρησης ενός μεγέθους υπεισέρχονται σφάλματα συστηματικά ή τυχαία, τα οποία καθορίζουν πλέον το ολικό σφάλμα του τελικού αποτελέσματος. Εάν η μέτρηση είναι διαδικασία πολλών επιμέρους μετρήσεων, τότε παρατηρείται μη σωρευτική **διάδοση σφαλμάτων** (error propagation).

Εάν το αποτέλεσμα R μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση των επιμέρους μετρήσεων $x_1, x_2, \ldots, x_N$ κάθε μία των οποίων χαρακτηρίζεται από συστηματικό ή / και τυχαίο σφάλμα και είναι (γενικά):

$$R = F(x_1, x_2, \ldots, x_N) \tag{2-1}$$

τότε το συνολικό συστηματικό σφάλμα e_R στο αποτέλεσμα R παρέχεται από τη σχέση:

$$e_R = \frac{\partial R}{\partial x_1} e_{x1} + \frac{\partial R}{\partial x_2} e_{x2} + \ldots + \frac{\partial R}{\partial x_N} e_{xN} \tag{2-2}$$

όπου $e_{x1}, e_{x2}, \ldots, e_{xN}$ είναι τα συστηματικά σφάλματα των επιμέρους μετρήσεων $x_1, x_2, \ldots, x_N$.

Το τυχαίο σφάλμα, ως τυπική απόκλιση του τελικού αποτελέσματος R, s_R παρέχεται από τη γενική σχέση:

$$s_R^2 = \left(\frac{\partial R}{\partial x_1}\right)^2 \cdot s_{x1}^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2}\right)^2 \cdot s_{x2}^2 + \ldots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_N}\right)^2 \cdot s_{xN}^2 \tag{2-3}$$

όπου s_{x1}, s_{x2}, …, s_{xN} είναι οι πειραματικές τυπικές αποκλίσεις των επιμέρους μετρήσεων x_1, x_2, …, x_N. Εάν είναι γνωστές οι τυπικές αποκλίσεις σ_{x1}, σ_{x2}, …, σ_{xN} και χρησιμοποιηθούν στις θέση των s_{x1}, s_{x2}, …, s_{xN}, τότε η Εξίσωση 2-3 παρέχει την τυπική απόκλιση (σ_R) του αποτελέσματος.

Οι Εξισώσεις 2-2 και 2-3 είναι γενικές και αποκτούν εξειδικευμένη μορφή για κάθε τύπο συνάρτησης $F(x_1, x_2, …, x_N)$. Στον Πίνακα 2.1 δίνονται οι εξειδικευμένες μορφές για διάφορους συνηθισμένους τύπους συναρτήσεων.

Πίνακας 2.1. Διάδοση συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων μετρήσεων των ποσοτήτων x, y, z στο τελικό αποτέλεσμα συνάρτησης R(x,y,z).

α/α	Συνάρτηση R(x,y,z)	Συστηματικό σφάλμα ως: απόλυτο: e_R ή σχετικό: e_r/R	Τυχαίο σφάλμα ως: ως: τυπική απόκλιση: s_R ή σχετική τυπική απόκλιση s_R/R
1	$R = x + y - z$	$e_R = e_x + e_y - e_z$	$s_R^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$
2	$R = k_1x + k_2y - k_3z$	$e_R = k_1e_x + k_2e_y - k_3e_z$	$s_R^2 = (k_1s_x)^2 + (k_2s_y)^2 + (k_3s_z)^2$
3	$R = x \cdot y \cdot z$	$\frac{e_R}{R} = \frac{e_x}{x} + \frac{e_y}{y} + \frac{e_z}{z}$	$\left(\frac{s_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{s_z}{z}\right)^2$
4	$R = \frac{x \cdot y}{z}$	$\frac{e_R}{R} = \frac{e_x}{x} + \frac{e_y}{y} - \frac{e_z}{z}$	$\left(\frac{s_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{s_z}{z}\right)^2$
5	$R = kx^n$	$\frac{e_R}{R} = n \cdot \frac{e_x}{x}$	$\left(\frac{s_R}{R}\right)^2 = n^2 \cdot \left(\frac{s_x}{x}\right)^2$
6	$R = k\,x^a y^b$	$\frac{e_R}{R} = a\left(\frac{e_x}{x}\right) + b\left(\frac{e_y}{y}\right)$	$\left(\frac{s_R}{R}\right)^2 = a^2 \cdot \left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + b^2 \cdot \left(\frac{s_y}{y}\right)^2$
7	$R = ae^{kx}$	$\frac{e_R}{R} = k\,e_x$	$\frac{s_R}{R} = k\,s_x$
8	$R = a\ln(kx)$	$e_R = a\frac{e_x}{x}$ ή $\frac{e_R}{R} = \frac{e_x}{x\ln(kx)}$	$s_R = a\frac{s_x}{x}$ ή $\frac{s_R}{R} = \frac{s_x}{x\ln(kx)}$
9	$R = a\log(kx)$	$e_R = \frac{0{,}4343a\,e_x}{x}$	$s_R = \frac{0{,}4343a\,s_x}{x}$

Παράδειγμα 2-3. Να εκτιμηθεί η ακρίβεια του αναλυτικού αποτελέσματος στον παρακάτω περιγραφόμενο προσδιορισμό $CaCO_3$:

Αρχή μεθόδου: Ποσότητα δείγματος ($CaCO_3$ + αδρανείς ύλες) αντιδρά με περίσσεια διαλύματος HCl. Η περίσσεια του HCl προσδιορίζεται ογκομετρικώς με πρότυπο διάλυμα NaOH. Εκτελείται και "τυφλό" με την ίδια ποσότητα HCl η οποία ογκομετρείται με το ίδιο διάλυμα NaOH. Από τη διαφορά των όγκων NaOH και λαμβάνοντας υπόψη τα υπόλοιπα αριθμητικά δεδομένα υπολογίζεται η % περιεκτικότητα του δείγματος σε $CaCO_3$.

Γενικές παραδοχές:

- Σε κανένα στάδιο της μεθόδου δεν εμφανίζονται συστηματικά σφάλματα και στις ογκομετρήσεις το τελικό σημείο συμπίπτει με το ισοδύναμο.
- Στα αριθμητικά δεδομένα, αν δεν αναφέρεται διαφορετικά, οι ποσότητες που ακολουθούν το σύμβολο ± είναι οι εκτιμούμενες τυπικές αποκλίσεις των αριθμητικών δεδομένων.
- Όλες οι ποσότητες (βάρη) προτύπων ουσιών και δειγμάτων προσδιορίζονται με ζύγιση εκ διαφοράς. Η τυπική απόκλιση όλων των ενδείξεων του ζυγού θεωρείται ίση προς 0,0001 g.

Αριθμητικά δεδομένα:

1) Τιτλοδότηση διαλύματος NaOH ≈ 0,10 M.
Πραγματοποιείται με ογκομέτρηση 511,5 mg όξινου φθαλικού καλίου (KHP) καθαρότητας (99,90 ± 0,05)%. Μέχρι το ισοδύναμο απαιτούνται 24,42 ± 0,03 mL διαλύματος NaOH.

2) 322,5 mg δείγματος ($CaCO_3$ + αδρανείς ύλες) διαλυτοποιείται σε 20,00 ± 0,025 mL διαλύματος HCl.

3) 20,00 ± 0,025 mL διαλύματος HCl ≈ 0,2 M ογκομετρούνται επακριβώς με 36,23 ± 0,02 mL από το διαλύμα NaOH.

4) Η περίσσεια του HCl ογκομετρείται με το προηγούμενο διάλυμα NaOH. Μέχρι το τελικό σημείο απαιτούνται 22,18 ± 0,03 mL διαλύματος NaOH.

5) Τα ατομικά βάρη των εμπλεκόμενων στοιχείων έχουν ως εξής:

C	:	12,011 ± 0,0006
H	:	1,00794 ± 0,00004
O	:	15,9994 ± 0,0002
K	:	39,0983 ± 0,00006
Ca	:	40,08 ± 0,003

Λύση: Χάριν ευκολίας, αλλά και για να γίνει σαφής η συνεισφορά των επιμέρους παραγόντων στην αβεβαιότητα του αποτελέσματος, η λύση χωρίζεται σε επιμέρους στάδια και υπολογισμούς των επιμέρους αβεβαιοτήτων. Για την ευκολότερη εκτίμηση των αβεβαιοτήτων, σε κάθε μερικό αποτέλεσμα δίνεται και η σχετική τυπική απόκλιση επι τοις εκατό στο άκρο δεξιό της σελίδας μέσα σε αγκύλες: ***[%]***:

Στάδιο 1: Υπολογισμός μοριακών βαρών και της αβεβαιότητάς τους

$MB(KHP = C_8H_5O_4K) = 8AB_C + 5AB_H + 4AB_O + AB_K =$
$= 8\times(12{,}011 \pm 0{,}006) + 5\times(1{,}00794 \pm 0{,}00004) + 4\times(15{,}9994 \pm 0{,}0002) + (39{,}0983 \pm 0{,}00006) = 204{,}2236$

Για τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης του αποτελέσματος χρησιμοποιείται η σχέση 2 του Πίνακα 2.1.

$s_{MB(KHP)} = [\,(8\times0{,}0006)^2 + (5\times0{,}00004)^2 + (4\times0{,}0002)^2 + (0{,}003)^2\,]^{1/2} = 0{,}00572$

Ανάλογα για το $CaCO_3$:

$MB(CaCO_3) = AB_{Ca} + AB_C + 3AB_O =$
$= (40{,}08 \pm 0{,}003) + (12{,}011 \pm 0{,}0006) + 3\times(15{,}9994 \pm 0{,}0002)$
$= 100{,}0892.$

$S_{MB(CaCO3)} = [\,(0{,}003)^2 + (0{,}0006)^2 + (3\times0{,}002)^2\,]^{1/2} = 0{,}006735$

Επομένως είναι : $MB(KHP) = 204{,}224 \pm 0{,}0572$ ***[0,028%]***
$MB(CaCO_3) = 100{,}0892 \pm 0{,}006735$ ***[0,0067%]***

[**Παρατήρηση:** Η παρουσίαση της τυπικής απόκλισης με περισσότερα από 2 σημαντικά ψηφία γενικά δεν έχει νόημα. Εδώ, επειδή τα μοριακά βάρη και οι τυπικές αποκλίσεις είναι ενδιάμεσα αποτελέσματα ενός συνθετότερου υπολογισμού, σκόπιμα κρατούνται περισσότερα σημαντικά ψηφία για περιορισμό του λάθους στρογγύλευσης στο τελικό αποτέλεσμα. Η ίδια τακτική θα ακολουθηθεί και στα επόμενα ενδιάμεσα αποτελέσματα]

Στάδιο 2: Υπολογισμός της αβεβαιότητας των χρησιμοποιούμενων βαρών

Για τα βάρη W (KHP και $CaCO_3$), αδιάφορα για το ποιά ήταν τα βάρη πριν (B_{Π}) και μετά (B_M) τη ζύγιση των φιαλιδίων με τις ουσίες, η τυπική απόκλιση υπολογίζεται κάνοντας χρήση της σχέσης 1, του Πίνακα 2.1.

$$W = (B_{\Pi} \pm 0{,}1) - (B_M \pm 0{,}1) \text{ mg}$$

$$s_W = [\,(0{,}1)^2 + (0{,}1)^2\,]^{1/2} = 0{,}141 \text{ mg.}$$

Επομένως τα βάρη είναι:

KHP :	511,5 ± 0,141 mg	***[0,028%]***
Δείγμα:	322,5 ± 0,141 mg	***[0,043%]***

Στάδιο 3: Υπολογισμός μοριακότητας του πρότυπου διαλύματος NaOH και της αβεβαιότητάς της

Η μοριακότητα του διαλύματος NaOH παρέχεται από τη σχέση:

$$M_{NaOH} = \frac{W_{KHP} \times (\text{pur.\%})}{MB_{KHP} \times V_{NaOH}} = \frac{(511{,}5 \pm 0{,}141\text{mg}) \times [(99{,}90 \pm 0{,}05)/100]}{(204{,}224 \pm 0{,}0572\,\text{mg/mmol}) \times (24{,}42 \pm 0{,}03\,\text{mL})} = 0{,}10246 \text{ mmol/mL}$$

ή M

Για τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης $s_{M(NaOH)}$ της M_{NaOH} χρησιμοποιείται σχέση ανάλογη των 3 και 4 του Πίνακα 2.1.

$$S_{M(NaOH)}/M_{NaOH} = [\,(0{,}141/511{,}5)^2 + (0{,}0005/0{,}9990)^2 + (0{,}0572/204{,}224)^2 + (0{,}03/24{,}42)^2\,]^{1/2} = 0{,}001383, \text{ οπότε:}$$

$$s_{M(NaOH)} = 0{,}10246 \times 0{,}001383 = 0{,}000106 \text{ M,}$$

και επομένως είναι: $M_{NaOH} = (0{,}10246 \pm 0{,}0001417)$ M ***[0,138%]***

[**Παρατήρηση**: Είναι προφανές, ότι η αβεβαιότητα στη μοριακότητα του NaOH προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από την αβεβαιότητα του ισοδύναμου όγκου κατά την ογκομέτρηση. Οι αβεβαιότητες από το ΜΒ του KHP, τη ζύγιση κ.λπ ελάχιστα συνεισφέρουν στην ολική αβεβαιότητα].

Στάδιο 4: Υπολογισμός της μοριακότητας του διαλύματος HCl και της αβεβαιότητάς της

Είναι: $M_{HCl} = M_{NaOH}\, V_{NaOH} / V_{HCl} =$
$(0{,}10246 \pm 0{,}0001417 \text{ mmol/mL}) \times (36{,}23 \pm 0{,}02 \text{ mL}) / (20{,}00 \pm 0{,}025 \text{ mL}) =$
$0{,}185606$ mmol/mL ή M

Για τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης $s_{M(HCl)}$ της M_{HCl} χρησιμοποιείται σχέση ανάλογη των 3 και 4 του Πίνακα 2.1.

$s_{M(HCl)}/M_{HCl}$ = [(0,0001417 / 0,10246)^2 + (0,02 / 36,23)^2 + (0,025 / 20,00)^2]$^{1/2}$ = 0,0019442

οπότε είναι : $s_{M(HCl)}$ = 0,0019442×0,185606 = 0,0003609 M
και επομένως είναι: M_{HCl} = 0,18561 ± 0,0003609 M ***[0,194%]***

[**Παρατήρηση**: Η αυξημένη αβεβαιότητα στη μοριακότητα του HCl ήταν αναμενόμενη, αφού αυτή εμπεριέχει την αβεβαιότητα της μοριακότητας του NaOH, και επιβαρύνεται με τις αβεβαιότητες των χρησιμοποιούμενων όγκων.

Στάδιο 5: Υπολογισμός ποσότητας (mmol) $CaCO_3$ στο δείγμα και της αβεβαιότητάς της

Εάν Υ είναι τα mmol $CaCO_3$ στο δείγμα, Α τα mmol HCl στα οποία διαλυτοποιήθηκε και Β τα mmol NaOH που εξουδετέρωσαν την περίσσεια του HCl, θα είναι:

meq HCl = meq NaOH + meq $CaCO_3$ ή

(A mmol HCl) × (1 meq / mmol) =
(B mmol NaOH) × (1 meq / 1mmol) + (Y mmol $CaCO_3$) × (2 meq / 1 mmol)

ή Y = 0,5 × (A – B)

και θα είναι:

A = (20,00±0,025 mL) × (0,18561±0,0003609 mmol/mL) = 3,7122 mmol HCl
B = (22,18±0,03 mL) × (0,10246±0,0001417 mmol/mL) = 2,27263 mmol NaOH

και οι αντιστοιχες τυπικές αποκλίσεις s_A, s_B υπολογίζονται με χρήση σχέσης ανάλογης με τη σχέση 3 του Πίνακα 2.1.

s_A/A = [(0,025 / 20,00)^2 + (0,0003609 / 0,18561)^2]$^{1/2}$ = 0,0023115, οπότε:

s_A = (0,0023115) × (3,7122) = 0,008581 mmol

επομένως: A (mmol HCl) = 3,7122 ± 0,008581 mmol ***[0,231%]***

Αντίστοιχα (για το Β) θα είναι

s_B/B = [(0,03 / 22,18)^2 + (0,0001417 / 0,10246)^2]$^{1/2}$ = 0,001934, οπότε:

s_B = (0,001934)×(2,27263) = 0,004395 mmol

επομένως: B (mmol NaOH) = 2,27263 ± 0,004395 mmol ***[0,193%]***

Η τιμή Y (mmol $CaCO_3$) είναι:
Y = 0,5×(A – B) = 0,5 × [(3,7122±0,008581) – (2,27263±0,004395)] = 0,719786 mmol

και για τον υπολογισμό της τυπικής αποκλισης s_Y θα χρησιμοποιηθεί σχέση ανάλογη με τη σχέση 2 του Πίνακα 2.1.

s_Y = [(0,5 × 0,008581)^2 + (0,5 × 0,004395)^2]$^{1/2}$ = 0,0048205 mmol

επομένως: Y (mmol $CaCO_3$) = 0,719786 ± 0,0048205 mmol ***[0,670%]***

[**Παρατήρηση**: Αξίζει στο σημείο αυτό να σημειωθεί, ότι στον υπολογισμό της διαφοράς A – B υπεισέρχεται πλέον η κυρίως αβεβαιότητα του τελικού αποτελέσματος]

Στάδιο 6: Υπολογισμός του τελικού αποτελέσματος και της αβεβαιότητάς του.

Είναι: $X = \% \ CaCO_3 = \dfrac{Y \times (MBCaCO_3)}{w_{CaCO3}} \times 100$

και θα είναι:

$X = \% \ CaCO_3 =$

$$\frac{(0{,}719786 \pm 0{,}0048205 \, mmolCaCO_3) \times (100{,}089 \pm 0{,}00673 mg/mmolCaCO_3)}{(322{,}5 \pm 0{,}141 mg)} \times 100 =$$

22,33881%

και η αντίστοιχη τυπική απόκλιση s_X υπολογίζεται από σχέση ανάλογη με την 4 του Πίνακα 2.1:

$s_X / X = [\ (0{,}0048205 / 0{,}719786)^2 + (0{,}00673 / 100{,}089)^2 + (0{,}141 / 322{,}5)^2\ ]^{1/2} = 0{,}006712$,

οπότε είναι: $s_X = 0{,}006712 \times 22{,}33881 = 0{,}1499$

οπότε το τελικό αποτέλεσμα είναι:

$\% \ CaCO_3 = (22{,}33881 \pm \ 0{,}1499) \ \%$ ***[0,671%]***

και λαμβάνοντας υπόψη την αβεβαιότητα του αποτελέσματος, τούτο θα πρέπει να παρουσιαστεί ως:

$$\mathbf{\% \ CaCO_3 \ : \ \ (22{,}3_4 \pm 0{,}1_5) \ \%}$$