

Vrednotenje analiznih rezultatov

Osnovni parametri analiznega postopka

- Pravilnost
- Natančnost
- Občutljivost
- Meja zaznave

Napake analiznih rezultatov

Sistematične napake določajo pravilnost rezultata oziroma postopka, izražamo pa jih z absolutno in relativno napako.

Absolutna napaka (E) je razlika med dobljeno (O) in sprejeto vrednostjo A.

$$E = O - A$$

Navadno pišemo predznak, da označimo previsok oziroma prenizek rezultat. Sprejeta vrednost ni vedno resnična vrednost.

Relativno napako izražamo v odstotkih glede na sprejeto vrednost.

Pravilnost rezultata lahko izrazimo le, če poznamo resnično (oziroma sprejeto) vrednost rezultata.

Natančnost lahko izračunamo!

Natančnost ni veljaven kriterij za pravilnost rezultata !

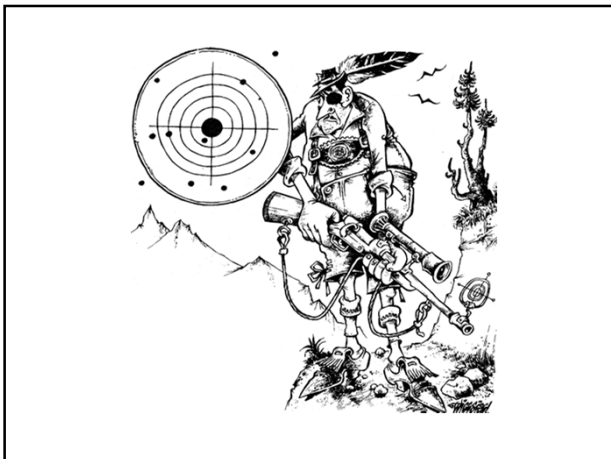
Sistematične (determinativne) napake imajo določeno vrednost, ki jo lahko izmerimo in izračunamo vnaprej. **Slučajne** napake (nedeterminativne) nimajo določene vrednosti, temveč stresajo v nekem iznosu. Determinativne napake so lahko **konstantne ali proporcionalne**.

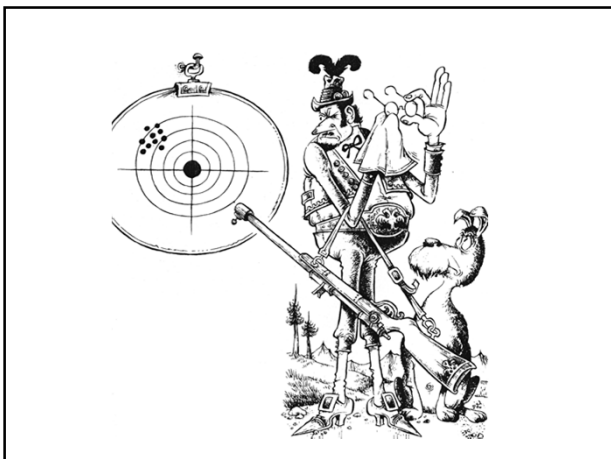
Sistematične napake so lahko **osebne, instrumentalne ali napake postopka-metode**.

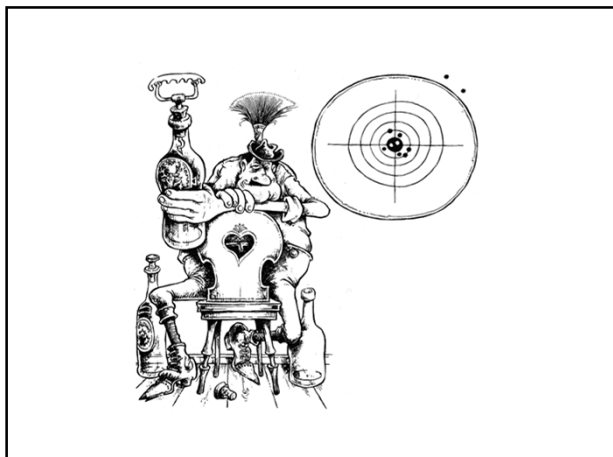
Osebne napake izvirajo iz nevednosti, površnosti ali fizičnih sposobnosti eksperimentatorja (nepravilno delo z vzorcem, nepravilno spiranje oborine, barvna slepota).

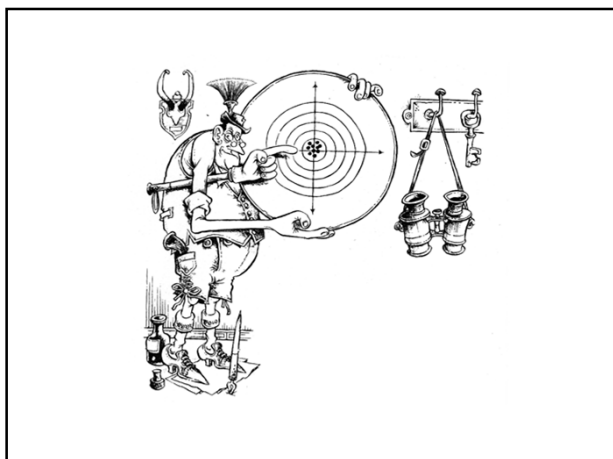
Instrumentalne napake izvirajo iz nepopolnosti aparatov oziroma naprav, ki jih uporabljamo pri analizi (toleranca uteži, poškodovane uteži, nepravilno umerjene birete oziroma graduirane, pipete in bučke).

Napake metode: Postopki, ki jih uporabljamo v analizi niso popolni (gravimetrija: čistota, topnost oborine; titrimetrija: potreben je nekoliko večji volumen titrne raztopine kot je teoretičen, da nastopi preskok indikatorja).









Ugotavljanje napak:

Instrumentalne napake navadno odkrijemo in jih tudi odstranimo z umerjanjem naprav. Napake metode in osebne napake odkrijemo težje. Načini so naslednji:

- analiza standardnih vzorcev (CRM)
- uporabe dveh ali več neodvisnih metod
- ugotovitev slepe vrednosti (predvsem izločimo napake zaradi nečistot v kemikalijah in posodah; v titrimetriji tako odstranimo napake zaradi razlik med stehiometrično točko in točko preskoka indikatorja),
- sprememba mase vzorca (ugotovimo konstantno napako)

Izražanje rezultatov

- **Aritmetična sredina rezultatov (povprečna vrednost):**
Numerična vrednost, ki jo dobimo, če delimo vsoto vseh meritev s številom meritev

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

- **Mediana:**

Vrednost, okoli katere so vse enako razporejene; polovica je višjih, polovica je nižjih

Slučajne napake

Uporabo statistike pri obravnavanju slučajnih napak omogočata dve predpostavki:

1. Višji ali nižji rezultati imajo isto verjetnost, kar kaže, da je aritmetična sredina najverjetnejša vrednost,
2. Slučajne napake povzročajo pogostejše manjše in redkeje večje odmike od aritmetične sredine

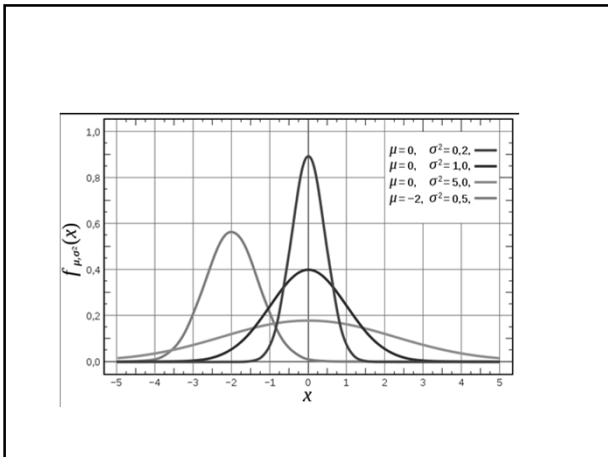
Normalna - Gaussova razporeditev

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

Lastnosti Gaussove funkcije:

- Krivulja je simetrična glede na vrednost μ , z maksimumom pri vrednosti $x=\mu$
- Funkcija ima prevojni točki pri $x = \mu \pm \sigma$
- V območju $\mu \pm \sigma$ leži 68% vrednosti, v območju $\mu \pm 2\sigma$ 95% in v območju $\mu \pm 3\sigma$ 99,7 % vrednosti

- $$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1$$



• **Standardni odmik:**

Merilo za sipanje rezultatov (slučajne napake). Predstavlja približek intervala okoli aritmetične sredine, v katerem pričakujemo, da je 68% meritev

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

• **Relativni standardni odmik:**

$$RSD = 100 \left(\frac{s}{\bar{x}} \right)$$

Varianca

Varianca analiznega postopka:

$$V = s^2$$

Velja aditivnost varianc! Npr.

V_g varianca pri gravimetriji

V_t varianca pri titraciji

V_c varianca celotnega postopka

$$V_c = V_g + V_t$$

Standardni odmik pri aritmetičnih operacijah:

Seštevanje, odštevanje:

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$$

Množenje, deljenje:

$$\frac{s_x}{\bar{x}} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{\bar{a}}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{\bar{b}}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{\bar{c}}\right)^2}$$

Uporaba statističnih testov v analizi kemiji

S pomočjo statistične obravnave rezultatov lahko ugotovimo:

- kakšna je verjetnost, da bo eksperimentalno merjeni rezultat v določenem območju okoli resnične aritmetične sredine;
- koliko meritev moramo narediti, da eksperimentalna aritmetična sredina \bar{x} pade v določeno območje okoli prave aritmetične sredine;
- kdaj lahko neko meritev zavržemo, če se v seriji meritev ena vrednost močno razlikuje od drugih;
- koliko se morata razlikovati \bar{x}_1 in \bar{x}_2 , da lahko z veliko verjetnostjo trdimo, da sta vzorca različna glede na sestavo (N_1 meritev vzorec 1, N_2 meritev vzorec 2);
- koliko se morata razlikovati standardna odmika dveh metod pri analizi istega vzorca, da lahko sklepamo o različnih slučajnih napakah pri obeh postopkih.

Določitev intervala zanesljivosti (zaupanja)

Interval, v katerem se z določeno verjetnostjo nahaja prava vrednost μ :

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$$

1 meritev:

$$\mu = x_i \pm t \cdot s$$

- Standardni odmik povprečne vrednosti:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{N}}$$

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

Primerjava dveh eksperimentalnih vrednosti:

t test

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}}}$$

Za izračun standardnega odklona (s_p) uporabimo obrazec za podatke obeh vzorcev ("pooled" s):

$$s_p = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2}{(N_1 + N_2 - 2)}}$$

- s_1standardni odklon prvega seta meritev (vzorec 1)
- s_2standardni odklon drugega seta meritev (vzorec 2)
- N_1število določitev prvega vzorca
- N_2število določitev drugega vzorca

Primerjava experimentalnega rezultata z znano vrednostjo

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$$

t test

t- tabelarni faktor, ki zavisi od števila prostostnih stopenj (meritev)

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

Upoštevajte rezultate

Q test:

Kvocijent Q izračunamo iz razlike med vrednostjo, ki izpada (x_q) in najbližjim rezultatom (x_n) (števec) ter razliko najnižjega (x_n) in najvišjega rezultata (imenovalec) (x_1). Dobljene vrednosti primerjamo z vrednostmi, ki so kritične za določeno stopnjo verjetnosti:

$$Q_{\text{exp}} = \frac{d}{w} = \frac{|x_q - x_n|}{|x_1 - x_n|}$$

Q eksp. < Q kritični

• **Primerjava 2 setov meritev**

$$F = \frac{V_1}{V_2}$$

F. Izračun umeritvene krivulje z linearno regresijo:

Izračun parametrov regresijske premice:

$$S = \sum (y_i - \hat{y})^2 = \sum [y_i - (bx_i + a)]^2$$

Nalton:

$$b = \frac{\sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i) / N}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N}$$

Odslek:

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Korelacijski koeficient

$$r = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][N \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}}$$

$$r = \frac{\sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{[\sum (x_i - \bar{x})^2][\sum (y_i - \bar{y})^2]}}$$

**Občutljivost postopka
(sensitivity, Empfindlichkeit, sensitivité).**

Instrumentalne metode so relativne. Množino komponente v vzorcu oziroma njeno koncentracijo določimo iz umeritvene krivulje, ki podaja odvisnost merjene količine y od koncentracije komponente c, $y=f(c)$. Umeritvene krivulje so pogosto premice, predvsem v manjših koncentracijskih območjih; zanje velja enačba

$$y = a + b.c,$$

pri čemer je a odsek na ordinati slepa vrednost postopka (meritve), b pa določa strmino premice. Občutljivost postopka je v takih primerih podana z enačbo strmine premica, torej koeficientu b.

Meja zaznave (Detection limit, Nachweisgrenze)

Meja zaznave (MZ) podaja najnižjo koncentracijo komponente v vzorcu, ki jo lahko z določeno natančnostjo določimo s postopkom. Meja zaznavnosti Mz je podana z enačbo:

$$MZ = 3 \sigma_{s1}, \text{ ali } 6 \sigma_{s1}$$

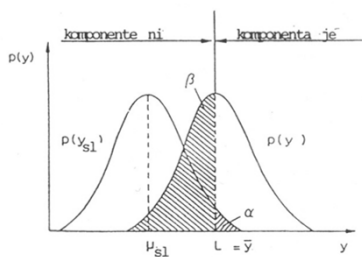
pri čemer je σ_{s1} standardni odklik za slepo vrednost. Najmanjši signal, ki ga lahko še merimo je

$$y = y_{s1} + MZ$$

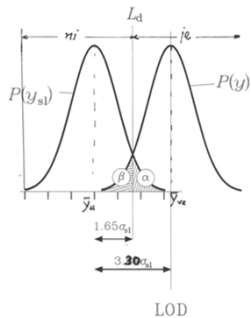
Iz zveze $y = f(c)$ lahko izračunamo koncentracijo, ki ustreza vrednosti signalov pri meji zaznave in predstavlja najnižjo koncentracijo, ki jo lahko še določimo z analiznim postopkom ($c_{s1} = M_y/b$). Meja zaznave velja za celoten postopek, ki mora biti opisan v vseh podrobnostih in za strogo določen analizni problem. Meje zaznave so na splošno prenizke, da bi jih lahko dosegli pri delu, zato uvajamo praktične meje določitve (meja kvantifikacije – Lq). Meja kvantifikacije je najmanjša množina nekega elementa (zvrst, analita), ki jo lahko še določimo z relativno napako +/- 10%; tudi njo izračunamo za posamezen postopek in točno določene eksperimentalne pogoje.

$$Lq = k \sigma_{s1}$$

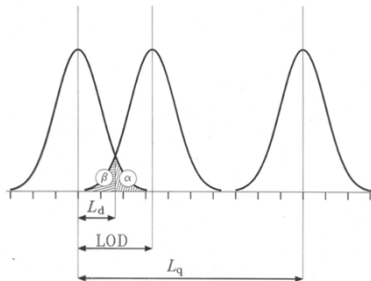
Meja zaznave



Možni napaki pri meji zaznave



Meja zaznave in meja kvantifikacije

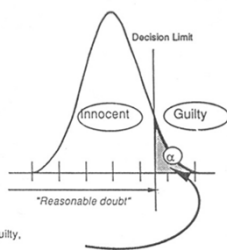


Napake pri pomembnih odločitvah (I) forenzični dokazi

Legal system is designed to minimize Type I errors.

A Type I error would be to conclude that a person is guilty when in fact they are innocent.

Since a person is presumed innocent until proved guilty, the Decision Limit is set such that there is a low probability that an innocent person will be convicted.



Napake pri pomembnih odločitvah (II) forenzični dokazi

Legal System does not explicitly address Type II errors.

A Type II error is concluding that a person is innocent when in fact they are guilty.

The result is that while few innocent people are found guilty, many more guilty persons are set free.

