Osnovne statistične količine in definicije -njihova uporaba v analizni kemiji

Aritmetična sredina rezultatov (povprečna vrednost):

Na splošno izvrši kemik več meritev (določitev). Rezultate meritev lahko poda kot **aritmetično sredino, $\bar{x}$ ali mediano, M.**

Aritmetična sredina:

Aritmetična sredina rezultatov (poprečna vrednost, poprečje) je numerična vrednost, ki jo dobimo, če delimo vsoto vseh meritev s šrevilom meritev N.

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

Mediana:

Mediana, M za serijo meritev je rezultat, okoli katerega so vsi ostali enako razporejeni; polovica jih je nižjih in polovica višjih.

Standardni odmik:

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

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

Varianca

$$V = s^2$$

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

Standardi odmik pri aritmetič nih operacijah:

Seš tevanje, odš tevanje:

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

Množenje, deljenje:

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

Varianca analiznega postopka:

Velja aditivnost varianc! Npr.

$$V_t = V_g + V_l$$

V_g varianca pri gravimetriji
V_l varianca pri titraciji
Vt varianca celotnega postopka

Parametri analiznega postopka:

Natančnost (precision, Genauigkeit, la fidelité) opisuje, kako se ponavljajo rezultati, ki smo jih dobili na enak način. Natančnost prikažemo z odmikom od aritmetične sredine (mediane), razponom in standardnim odmikom.

Odmik od aritmetične sredine (mediane) je numerična razlika, ne glede na predznak, med rezultatom x_i in aritmetično sredino $\bar{x}$ (mediano M).

Razširitev (Spread) je numerična razlika med najvišjim in najnižjim rezultatom)

Pravilnost (accuracy, Richtigkeit, la exactitude) označuje, kako blizu je rezultat meritve njegovi resnični oziroma sprejeti vrednosti. Izražamo ga kot napako.

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 proti sprejeti vrednosti.Pravilnost rezultata lahko izrazimo le, če poznamo resnično (oziroma sprejeto) vrednost rezultata, natančnost pa že, če izračunamo aritmetično sredino serije meritev; natančnost ni nujno veljaven kriterij za pravilnost rezultata

Sistematične (determinativne) napake imajo določeno vrednost, ki jo lahko izmerimo in izračunamo vnaprej. **Slučajne** napake (indeterminativne) 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 sleposta).
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:
a) analiza standardnih vzorcev (CRM)
b) uporabe dveh ali več neodvisnih metod
c) ugotovitev slepe vrednosti (predvsem izločimo napake zaradi nečistoz v kemikalijah in posodah; v titrimetriji tako odstranimo napake zaradi razlik med stehiopmetrično točko in točko predkoka indikatorja),
d) sprememba množine vzorca (ugotovimo konstantno napako)

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 pogosterje manjše in redkeje večje odmike od aritmetične sredine

Normalna - Gaussova razporeditev

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

Lastnosti Gaussove funkcije:

- Krivulja je simetrična glena 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

Standardni odmik (odklon) s je merilo za stresanje rezultatov zaradi slučajnih napak. V skladu z enačbo ustreza vsaki vrednosti s le ena krivulja. Pri normalni porazdelitvi je 68,3% rezultatov v mejah ±1s, 95,5% ±2s in 99,7% ±3s.

$$\sigma = \pm\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i-\mu)^2}{N}} \qquad s = \pm\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i-\bar{x})^2}{N-1}} \qquad s = \pm\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^{N}x_i)^2}{N}}{N-1}}$$

σ standardni odmik za neskončno število meritev
s standardni odmik za končno število meritev
x_i posamezna meritev
x aritmetična sredina meritev
N število meritev

Za primerjavo različnih postopkov je bolj primerno relativno podajanje standardnega odmika. Relativni standardni odmik s_r je podan z enačbo:

Relativni standardni odmik:

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

Variacijski koeficient:

$$CV = (s/\bar{x}).100\%$$

Standardni odmik s predstavlja približek intervala okoli aritmetične sredine x, v katerem pričakujemo, da je 68% neskončnega števila meritev. Standardni odmik je osnova za ostale statistične ocenitve in je najprimernejši parameter natančnosti metode.

Standardni odmik zbranih podatkov (ista metoda, več vzorcev) (s_{pooled})

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1}(x_i - \overline{x_1})^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_i - \overline{x_2})^2 + ...+ \sum_{k=1}^{N_k}(x_i - \overline{x_k})^2}{N_1 + N_2 + N_3 + ...- k}}$$

$\overline{x}_1$, $\overline{x}_2$, $\overline{x}_k$, ...aritmerična sredina k vzorcev
N celotno število meritev .... ($N_1 + N_2 + N_3$ ....)
k......število serij (vzorcev)

Standardna napaka poprečne vrednosti:

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

2. Uporaba statističnih testov v analizni kemiji

S pomočjo statistične obravnave rezultatov lahko ugotovimo:

- kakšna je verjetnost, da bo eksperimentalno merjeni rezultat v določenem območju okoli resnične aritmetične sredine;2. pri danem s:
- koliko meritev moramo narediti, da eksperimentalna aritmetična sredina $\overline{x}$ pade v določeno območje okoli prave aritmetične sredine;
- kdaj lahko neko meritev zavržemo, če se v seriji mritev ena vrednost močno razlikuje od drugih;
- koliko se morata razlikovati $\overline{x}_1$ in $\overline{x}_2$, 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.

A. Določitev intervala (območja) zanesljivosti (zaupanja)

Standardni odmik je pomemben, ker nam pove, kakšna je natančnost uporabljene metode. Ne pove pa nam, koliko se razlikujejo $\bar{x}$ od μ (resnična aritmetična sredina). Verjetnost, da je razlika majhna, narašča s številom reritev N. μ meritve je vrednost, ki je neznana, lahko pa ugotovimo s pomočjo statistične teorije meje, v katerih se nahaja μ.Ugotovitev območja zanesljivosti, če imamo dober približek za σ
Območje zanesljivosti; s je dober približek za σ

N-1 > 25-30
N-k > 25-30

$$I_z\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

Z je statistični faktor, ki zavisi od stopnje verjetnosti

Stopnja verj.	50	80	90	95	99	99,9
Z	0,67	1,29	1,64	1,96	2,58	3,29

Meja zanesljivosti se pri štirih meritvah zmanjša na polovico, pri šestnajstih še za polovico. Smiselno je narediti dve ali tri meritve, redko jih delamo več.

Ugotovitev območja zanesljivosti, če σ ni znan (analiza z metodo, o kateri nimamo podatkov oziroma izkušenj; s je nepoznan). Paralelne določitve morajo dati x, s, pri čemer ne nameravamo nareditit 25-30 meritev. Območje zanesljivosti je zato večje.

$$x \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{N}}$$

Območje zanesljivosti:

$$I_z\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

$$t = \frac{x-\mu}{s}$$

t faktor, ki zavisi od števila meritev, N in stopnje verjetnosti

VredNosti za t

Stopnja zanesljivost (%)

N	80	90	95	99	99,9
2	3,08	6,31	12,7	63,7	63,7
3	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
4	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
6	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
11	1,37	1,81	2,02	3,17	4,59
15	1,34	1,76	1,91	2,98	4,14
∞	1,29	1,64	1,76	2,58	3,29

B. <u>Primerjava experimentalnega rezultata z znano vrednostjo</u>

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

t test:

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

t : tabelarični faktor, ki zavisi od števila prostostnih stopenj (meritev)

C. Primerjava dveh eksperimentalnih vrednosti:

t-test:

$$t = \frac{(\overline{x_1} - \overline{x_2})}{s_p \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}}}$$

Za izračun standardnega odmika (s_p) uporabimo obrazec za zbranih podatkov (“pooled” s):

Npr. za 2 vzorca velja:

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

s_1………standardni odmik prvega seta meritev (vzorec 1)
s_2………standardni odmik drugega seta meritev (vzorec 2)
N_1………število določitev prvega vzorca

N_2………število določitev drugega vzorca

Splošno:
Za k vzorcev uporabimo za izračun standardnega odmika naslednji izraz:

$$s = \sqrt{\frac{\sum s_i^2 \left(N_i - 1 \right)}{\sum N_i - k}} \qquad V = \frac{\sum V_i (N_i - 1)}{\sum N_i - k}$$

D. <u>Primerjava 2 setov meritev</u>

F test:

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

2 rezultata-paralelki:

$$V = \frac{\sum R_i^2}{2N}$$

Primerjava povprečnih vrednosti

$$V = \frac{V_1(N_1 - 1) + V_2(N_2 - 1)}{N_1 + N_2 - 2}$$

$$S = V^{1/2}$$

$$S_d = S\left(\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2} \right)^{1/2}$$

E. Število meritev, ki so potrebne za določeno natančnost

$$\Delta c = \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

$$N = \left(\frac{ts}{\Delta c}\right)^2$$

Δc natančnost (pri določeni verjetnosti)

F. Upoštevanje rezultatov

Q test

Kvocient Q izračunamo iz razlike med vrednostjo, ki izpada(xq) in najbližjim rezultatom (xn) (števec) ter razliko najnižjega (xn) in najvišjega rezultata (imenovalec) (xl). Doblene vrednosti primerjamo z vrednostmi, ki so kritične za določeno stopnjo verjetnosti:
Q eksp.< Q kritični

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

Kritične vrednosti za Q

N	$Q_{\text{kritični}}$
2	-
3	0,94
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41

Pri majhnem N moramo biti previdni, smotrno je upoštevati mediano.

Testi za ugotovitev ujemanja med serijami (množicami) podatkov

Rezultati dveh serij se vedno ne ujemajo. Vzrok je lahko v resnični razliki, lahko pa je razlika le slučajna. Uporabimo lahko dva testa:

1. rezultate serij primerjamo glede na s (s_x, s_y); vprašamo se, ali je natančnost obeh serij enaka (npr. vprašanje kvalitete analiz dveh analitikov, oziroma laboratorijev);

2. ugotavljamo, če je bistvena razlik med aritmetičnima sredinama obeh serij podatkov ($\bar{x}_x$, $\bar{x}_y$). Npr. :dve analizni metodi primerjamo tako, da analiziramo isti vzorec; razlika med $\bar{x}$ je lahko povzročena s sistematsko napako. S pomočjo statostike ugotovimo, če je diferenca resnična, ali pa je zaradi stresanj, ki so jih povzročile slučajne napake.

Test (2) lahko tudi uporabimo za ugotovitev identitete dveh vzorcev. Vzorca analiziramo z isto metodo in primerjamo $\bar{x}$ obeh metod.

G. Primerjava dveh analiznih postopkov z linearno regresijo

H. Izračun umeritvene krivulje z linearno regresijo:

Izračun parametrov regresijske premice:

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

Naklon:

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

Odsek:

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

Korelacijski koeficient

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

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

Napake regresijske premice:

Iz regresijske premice lahko izračunamo koncentracijo analita v preizkovanem vzorcu. Uporabimo jo tudi pri izračunu meje zaznavnosti. Slučajne napake, ki vplivajo na naklon (b) ali odsek (a) izračunamo iz standardnega odmika $s_{y/x}$:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}}$$

$\hat{y}$: vrednosti, ki ustrezajo izračunanim vrednostim iz enačbe za umeritveno krivuljo za izbrane vrednosti x_i

Standardni odmik preseka:

$$s_a = s_{y/x}\sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

Standardni odmik naklona:

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

Interval zaupanja za naklon (odsek):
$a \pm t.s_a$
$b \pm t.s_b$

(t za N-2 prostostnih stopenj)

Izračun napake določitve iz umeritvene krivulje:

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b}\sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

Za M meritev meritev (odčitkov):

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b}\sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

Interval zanesljivosti:

$x_0 \pm t.s_{x0}$

(t za N-2 prostostnih stopenj)

Tehnika standardnega dodatka:

$$s_{XE} = \frac{s_{y/x}}{b}\sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\overline{y}^2}{b^2\sum\left(x_i - \overline{x}\right)^2}}$$

Primer izračuna umeritvene krivulje in vrednotenje rezultatov meritev:

X_i :   koncentracija

Y_i: merjeni signal

	x_i	y_i	$x_i - \overline{x}$	$\left(x_i - \overline{x}\right)^2$	$\left(y_i - \overline{y}\right)$	$\left(y_i - \overline{y}\right)^2$	$\left(y_i - \overline{y}\right)\left(x_i - \overline{x}\right)$
	0	2.1	-6	36	-11	121	66
	2	5.0	-4	16	-8,1	65,61	32,4
	4	9.0	-2	4	-4,1	16,81	8,2
	6	12.6	0	0	-0,5	0,25	0
	8	17.3	2	4	4,2	17,64	8,4
	10	21.0	4	16	7,9	62,41	31,6
	12	24.7	6	36	11,6	134,56	69,6
$\sum$	42	91,7	0	112	0	418,28	216,2

$\overline{x} = 6$ $\overline{y} = 13,1$

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

$$r = \frac{216,2}{\sqrt{112\text{x}418,28}} = 0,9989$$

$$b = \frac{\sum\left(x_i - \overline{x}\right)\left(y_i - \overline{y}\right)}{\sum\left(x_i - \overline{x}\right)^2}$$

b= 216,2/112 =1,93

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

a = 13,1-1,93.6 = 1,52   y = 1,93x + 1,52

	x_i	x_i^2	y_i	$\hat{y}_i$	$\lvert y_i - \hat{y}_i \rvert$	$\left(y_i - \hat{y}\right)^2$
	0			2,1	0,58	0,3364
	2	4	5,0	5,38	0,38	0,1444

	4	16	9,0	9,24	0,24	0,0576
	6	36	12,6	13,1	0,50	0,2500
	8	64	17,3	16,96	0,34	0,1156
	10	100	21,0	20,82	0,18	0,0324
	12	144	24,7	24,68	0,02	0,0004
$\sum$		364				0,9368

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}}$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{0{,}9368}{5}} = 0{,}4329$$

$$s_a = s_{y/x}\sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

s_a=0,2950

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

s_b=0,0409

b=1,93 ± t.s
a=1,52 ± t.s

npr.: t = 2,57 (iz tabele)

b = 1,93 ± 2,57.0,0409 = 1,93 ± 0,11

a = 1,52 ± 2,57.0,2950 = 1,52 ± 0,76

Vrednotenje meritev:

1 meritev:

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b}\sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

M meritev:

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b}\sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

Primer:

Y_1 =23 (jakost signala)

S_{xo} = ± 0,26

X_1 = 11,3 ± 2,57.0,26 = 0,72± 0,68 (koncentracija)

Y_2 = 2,9 (jakost signala)

X_2 = 0,72 ± 0,68 (koncentracija)

I. Občutljivost postopka (Sensitivity, Empfindlichkeit, sensivite).

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

$y = a + bc$,

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.

J. Meja zaznavnosti (Detection limit, Nachweisgrenze)

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

MZ = 3 σsl,

pri čemer je ssl standardni odmik za slepo vrednost. Najmanjši signal, ki ga lahko še merimo je

y= y_sl + MZ

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

MZ = $\overline{Y_{sl}}$ + k σ_{sl}

<u>Statistična kontrola rezultatov:</u>

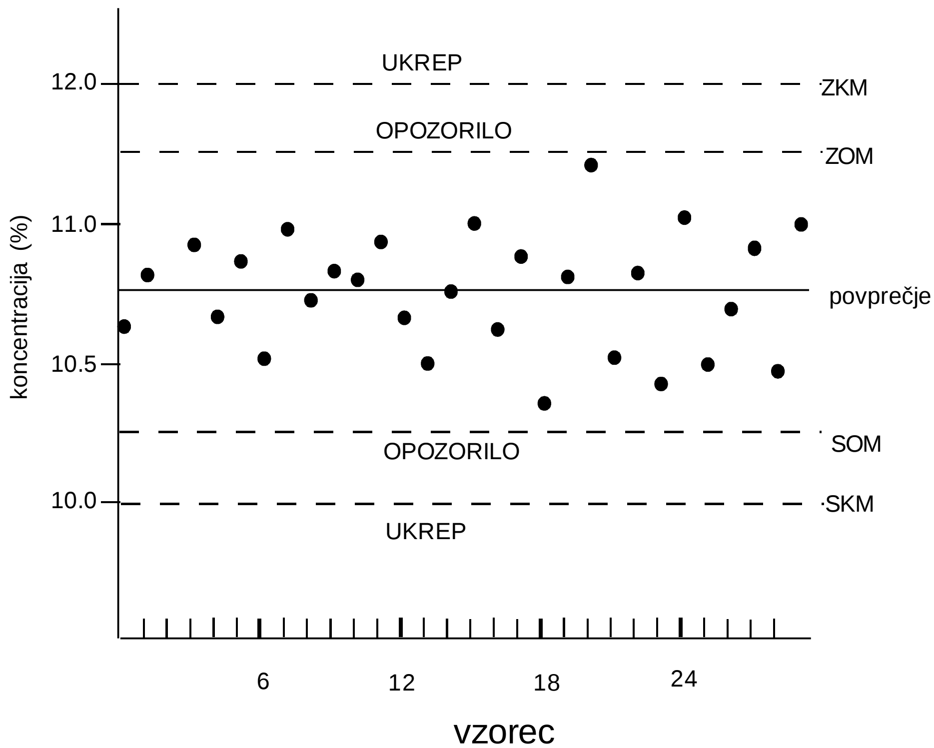
Uporaba kontrolnih diagramov v analitskem laboratoriju je najprimernejši način za sprotno opazovanje analitskega sistema. Ti diagrami nas lahko pravočasno opozorijo na probleme, ki lahko vodijo do resneših sistematičnih napak. V te namene uporabljamo 3 vrste diagramov:

Shewhart-ov diagram (X - diagram)

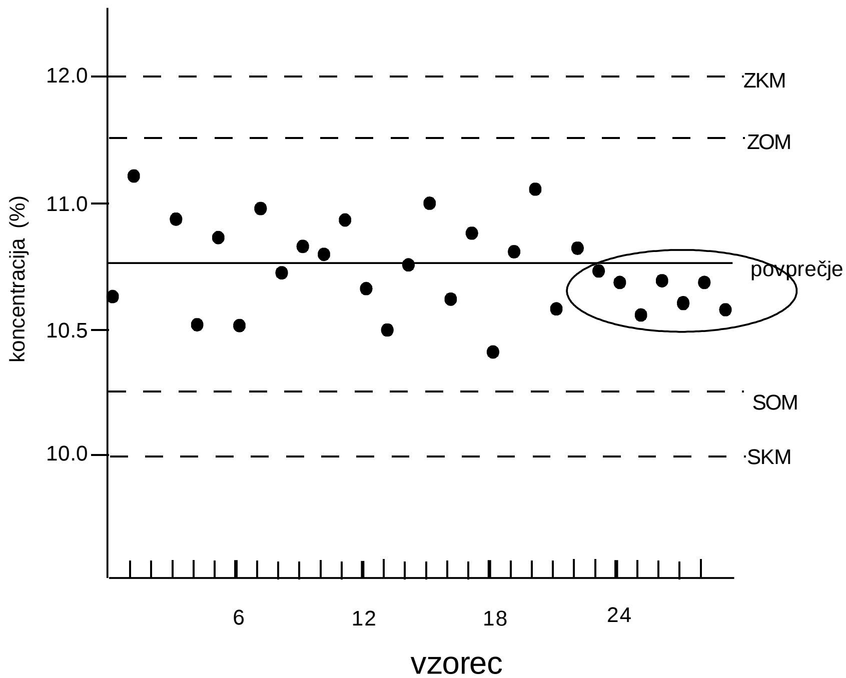
V X - diagramu nanašamo rezultate zaporednih meritev standardnega ali kontrolnega vzorca. Na osnovi večjega števila rezultatov s statističnimi enačbami izračunamo intervale zaupanja (95% in 99%). V diagramu označimo povprečno vrednost rezultetov ter meje intervalov zaupanja , ki jih označimo kot zgornjo (spodnjo) opozorilno mejo (95% meja zaupanja) ter zgornjo (spodnjo) kontrolno mejo (99% meja zaupanja) .

Če so meritve nad oziroma pod opozorilnima mejama, je to lahko znak resnejšega problema v analitskem sistemu. Morebiten drift v sistemu pa lahko ugotovimo tudi če so meritve znotraj “varnostnega” intervala, vendar je nekaj zaporednih meritev nad ali pod linijo, ki označuje povprečno vrednost.

Primera kontrolnih X- diagramov:



ZKM	Zgornja kontrolna meja :	$\mu_0 + \frac{2\sigma}{\sqrt{N}}$
ZOM	Zgornja opozorilna meja:	$\mu_0 + \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$
SOM	Spodnja opozorilna meja:	$\mu_0 - \frac{2\sigma}{\sqrt{N}}$
SKM	Spodnja kontrolna meja:	$\mu_0 - \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$



ZKM	Zgornja kontrolna meja :	$\mu_0 + \frac{2\sigma}{\sqrt{N}}$
ZOM	Zgornja opozorilna meja:	$\mu_0 + \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$
SOM	Spodnja opozorilna meja:	$\mu_0 - \frac{2\sigma}{\sqrt{N}}$
SKM	Spodnja kontrolna meja:	$\mu_0 - \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$

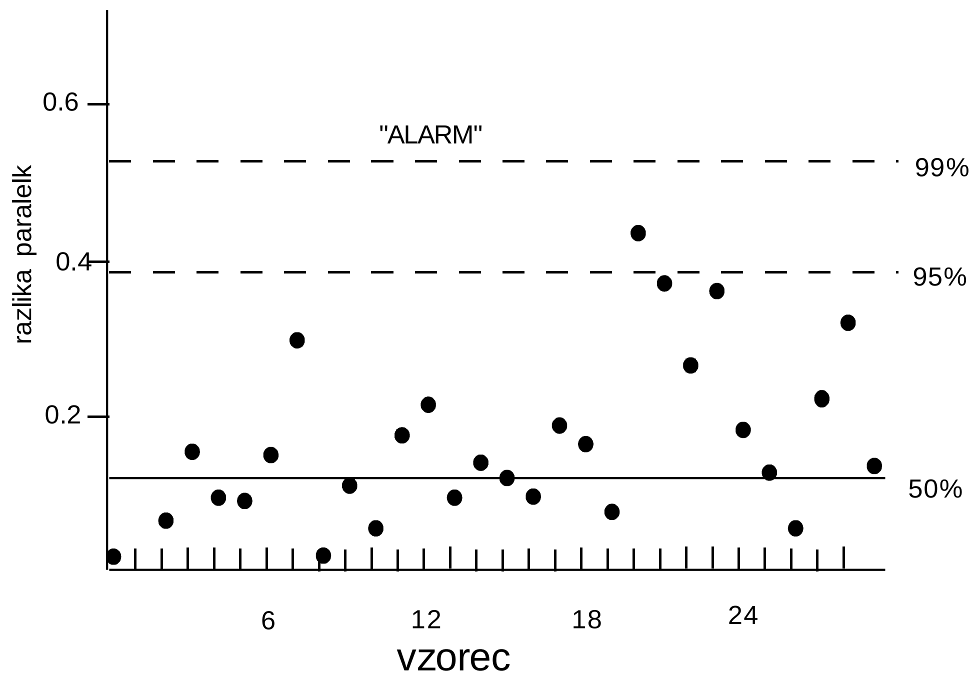
R-diagram

Uporabljamo ga v primeru, ko nimamo na razpolago ustreznih kontrolnih vzorcev. Pri teh diagramih uporabljamo kot kriterij za ugotavljanje zanesljivosti sistema razlike med paralenimi določitvami posameznih vzorcev. Na osnovi teh diagramov lahko ocenimo ali so odstopanja v rezultatih dveh paralelnih določitev še sprejemljiva.

Porazdelitvena tabela za območja razlik med paralaenimi določitvami:

Razlika (območje)	%
Manj kot $\overline{R}$	57,5
Med $\overline{R}$ in 1,5 $\overline{R}$	19,4
Med 1,5 $\overline{R}$ in 2,0 $\overline{R}$	12,1
Med 2,0 $\overline{R}$ in 2,5 $\overline{R}$	6,4
Nad 2,5 $\overline{R}$	4,6
	100

Na osnovi podatkov iz tabele lahko ugotovimo, da je 50% razlik pod vrednostjo 0,845 $\overline{R}$, 95% pod 2,456 $\overline{R}$ in 99% pod 3,27 $\overline{R}$.



Literatura:

J.C. Miller, J.N. Miller, Statistics for Analytical Chemistry, J. Wiley & sons 1988.
J.P. Dux, Handbook of Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.