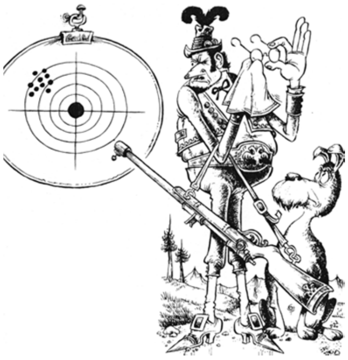
Osnovni parametri analiznega postopka

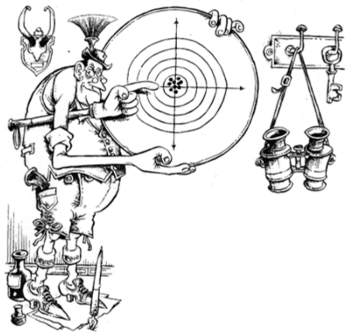
- Pravilnost
- Natančnost
- Občutljivost
- Meja zaznave

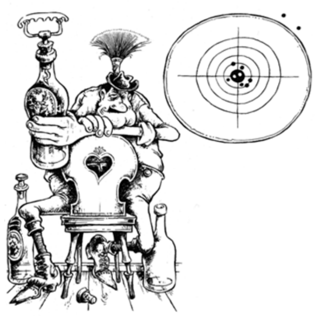
Natančnost

Pravilnost vs. natančnost



Pravilnost





Osnovne statistične količine in definicije - njihova uporaba v analizni kemiji

- **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

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 glede na 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

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

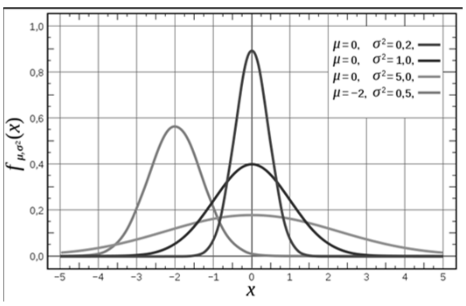
- **Standardni odmik:**

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

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

- **Relativni standardni odmik:**

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



Varianca $V = s^2$

Varianca analiznega postopka:

Velja aditivnost varianc! npr. postopek sestavljata gravimetrična in titrimetrična operacija

$$V_t = V_g + V_l$$

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

Uporaba statističnih testov v analizni kemiji

Določitev intervala zanesljivosti (zaupanja)

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

N meritev:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \qquad I_{\mu} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

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

1 meritev: $\mu = x_i \pm t.s$

Vrednosti faktorja 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

Primerjava experimentalnega rezultata z znano vrednostjo

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

t - test

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

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

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 formulo 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_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

Upoštevanje rezultatov

Q test

Kvocient 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_l). Dobljene vrednosti primerjamo z vrednostmi, ki so kritične za določeno stopnjo verjetnosti:

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

Qeksp< Qkritični

Primerjava 2 setov meritev

F-test

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

- F… faktor iz statističnih tabel

F. Izračun umeritvene krivulje z linearno regresijo:

Izračun parametrov regresijske premice:

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

Naklon:

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

Odsek:

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

Korelacijski koeficient

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

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

Občutljivost postopka (Sensitivity, Empfindlichkeit, Sensivité)

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.

Meja zaznave (Detection limit, Nachweisgrenze)

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

$$M_Z = 3\ \sigma_{sl},$$

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

$$Y = y_{sl} + M_Z$$

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 ($c_{sl} = M_z/b$). Meja zaznave velja za celoten popstopek, ki mora biti opisan v vseh podrobnostih in za strogo določen analizni problem.Meje zaznave so navadno prenizke, da bi jih lahko dosegli pri delu, zato uvajamo praktične meje določitve Lq (meja kvantifikacije).

Praktična meja določitve je najmanjša množina nekega elementa (zvrsti, analita), ki jo lahko še določimo z relativno napako +/- 10%; tudi njo izračunamo za posamezen postopek in točno določene eksperimentalne pogoje.

$$M_Z = +\ k\ \sigma_{sl}$$