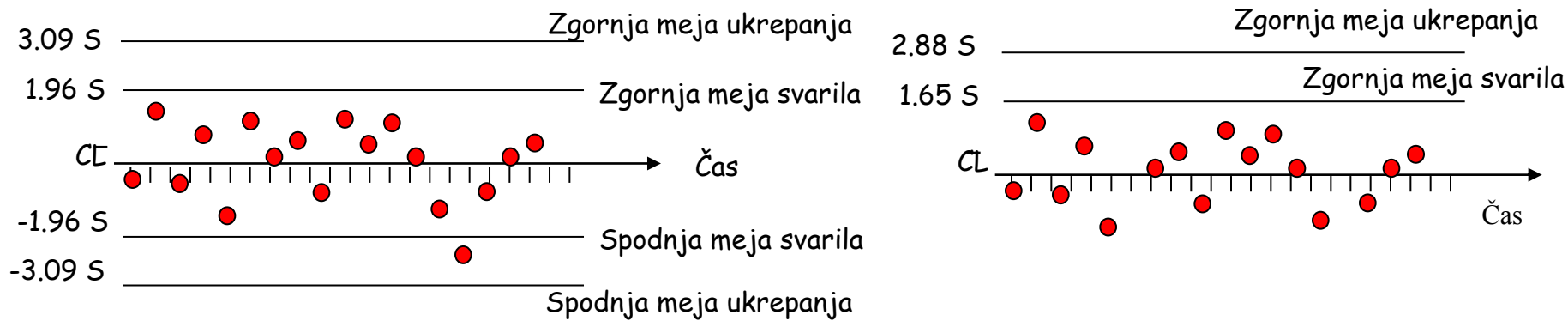


Kontrolne karte (control charts)

Kontrolne karte je že leta 1931 razvil Shewhart in so osnova kontrole kvalitete in statistične procesne kontrole. Glavni cilj take kontrole je oceniti ali se proces nahaja v okviru statistično določenih meja, z drugimi besedami ali se centralna točka sistema in njegova disperzija bisveno spreminjata tekom časovne skale. S tako kontrolo dejansko spremljamo spremembe sistematičnih in naključnih napak.

Za doseg omenjenega cilja si izberemo n objektov ali vzorcev iz produkcijske linije in jim izmerimo kvaliteto oz. količino, ki bo indikator stabilnosti procesa proizvodnje. Izračunamo centralno točko in disperzijo in ju narišemo vzdolž časovne skale. Najpogosteje uporabljamo povprečne kontrolne karte 'mean charts'.



Oddaljenost meje ukrepanja in meje svarila od povprečne oziroma standardne vrednosti \bar{CL} , sta pri enostranski in obojestranski kontroli različni. Obe sta prirejeni za 95 oziroma 99.8 % verjetnost. Centralno linijo (CL) navadno določimo kot povprečje meritev vsaj 10 vzorcev, vendar je priporočljivo uporabiti 20 vzorcev. S^2 je lahko skupna (pooled) varianca varianc vseh vzorcev, lahko je to povprečna varianca posameznih varianc vzorcev ali pa se izračuna iz območja vseh meritev z uporabo Hartleyjeve konstante (Massart, Part A, str. 153).

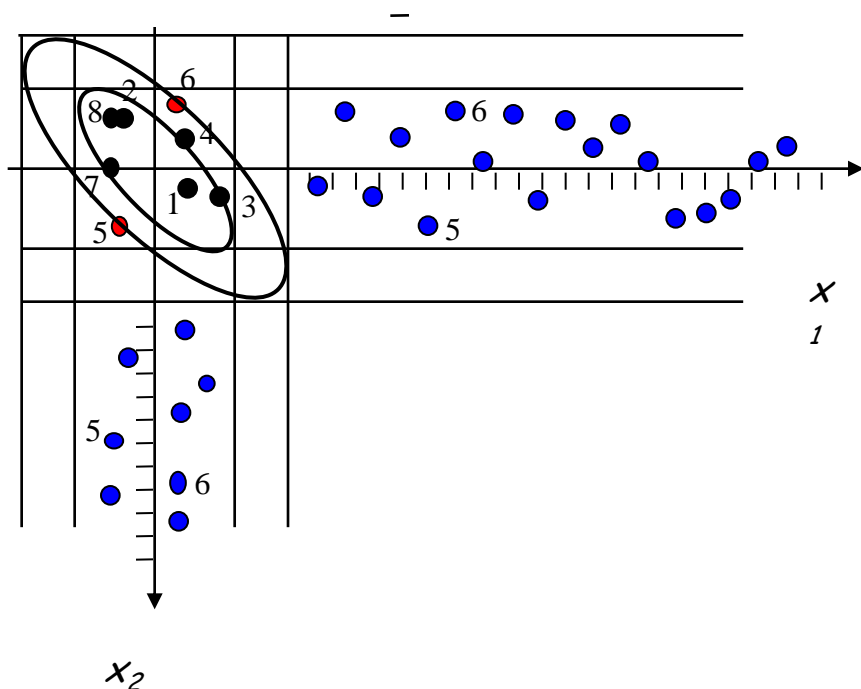
Povprečne kontrolne karte nam pomagajo pri odkrivanju naslednjih pojavov:

- pojav pristaranih (biased) vrednosti,
- cikličnih in periodičnih sprememb,
- pojav trendov (drift).

Pravila za ukrepanje:

- točka pade izven meja ukrepanja,
- dve zaporedni točki padeta izven meja svarila,
- sedem zaporednih točk je na isti strani CL ali 10 od 11 točk je na isti strani CL,
- sedem zaporednih točk kaže naraščanje.

Dobro znan nabor pravil za ukrepanje je poznan pod imenom 'Western Electric rules'.

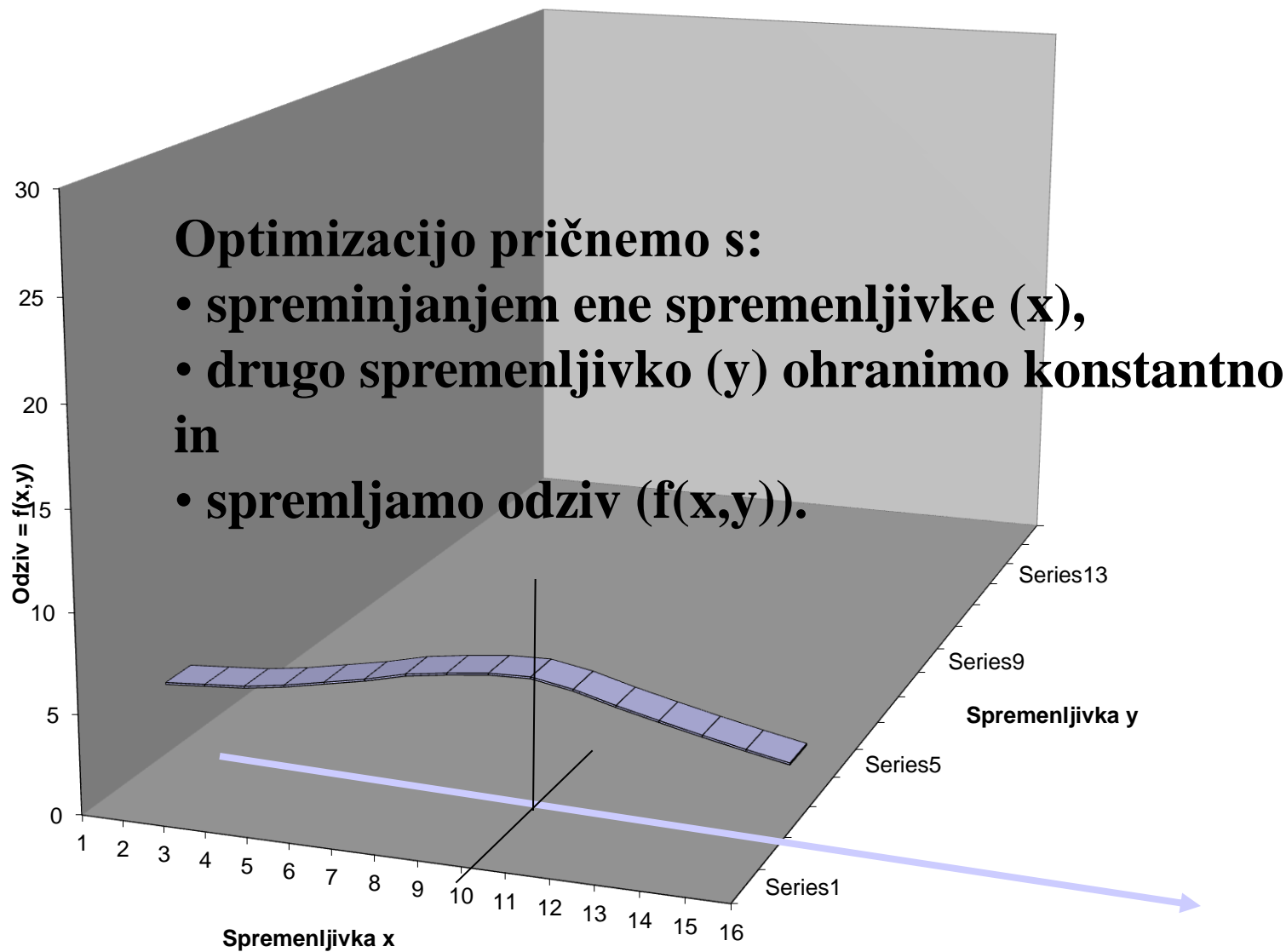


Pomembna je tudi hkratna kontrolna karte za spremljanje dveh ali celo več spremenljivk istega procesa ali postopka. Izmerjene vrednosti dveh spremenljivk x_1 in x_2 vnašamo vsako v svojo kontrolno karto, ki sta postavljeni pravokotno druga na drugo. Hkrati delamo s pomočjo obojnih vrednosti x še 2d-projekcijo (zgoraj levo) iz katere lahko vidimo, kdaj padejo nekatera stanja procesa ali postopka preko svarilne ali celo preko akcijske meje, čeprav je vsaka posamezna spremenljivka še znotraj lastnega intervala zaupanja. S spremljanjem vsake kontrolne karte posebej, takih anomalij ne bi mogli odkriti.

Eksperimentalni načrti

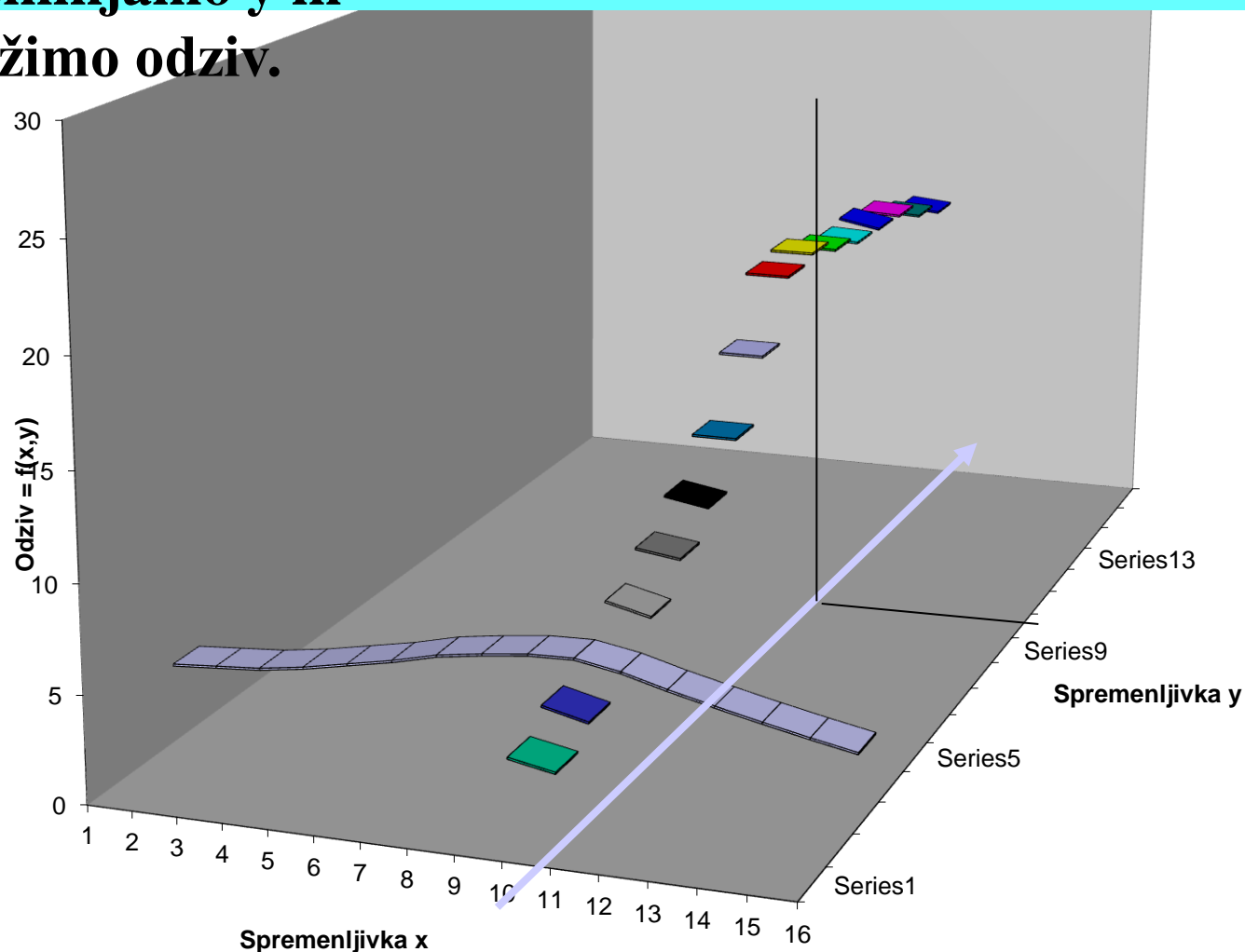
Načrtovanje eksperimentov je pomembno iz več razlogov. S pravilno izbiro eksperimentov prihranimo čas, kemikalije, izrabo opreme in število operaterjev. Pomembno je, da s primernim izborom eksperimentov pridemo do najboljšega možnega rezultata po najbolj ekonomični poti. Posebej nevarno je prepričanje, da lahko do optimalnih pogojev pridemo tako, da eksperimente izvajamo “zapovrstno” s spreminjanjem ene same spremenljivke, ostale pa držimo konstantne. Več o tem, t.i. “one-at-the-time” načinu, najdete še v poglavju o optimizacijah.

Optimizacija sistema z **dvema** spremenljivkama



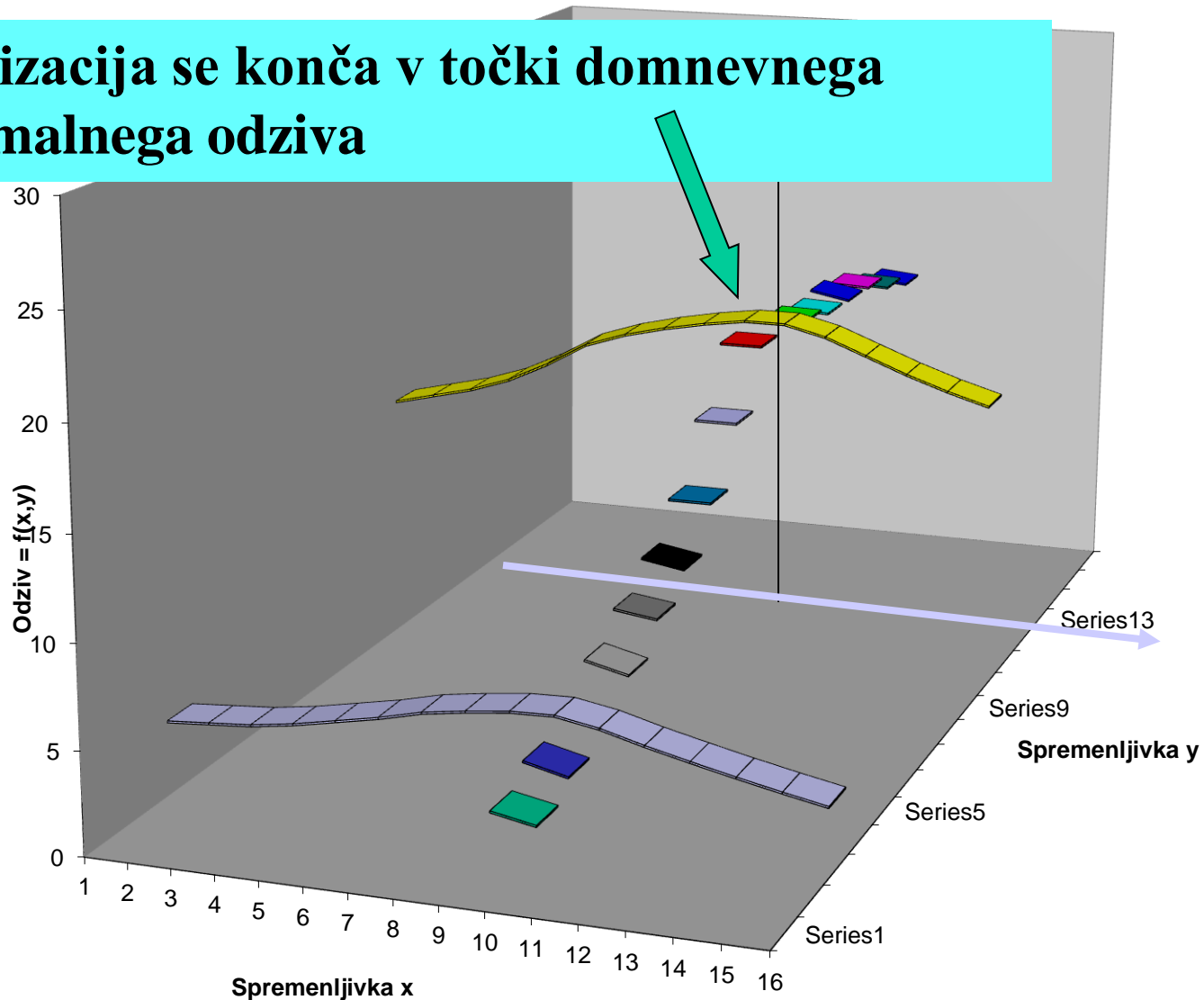
Optimizacijo nadaljujemo v točki x, kjer je odziv maksimalen:

- spremenljivko x tokrat ohranimo konsantno,
- spreminjamo y in
- beležimo odziv.



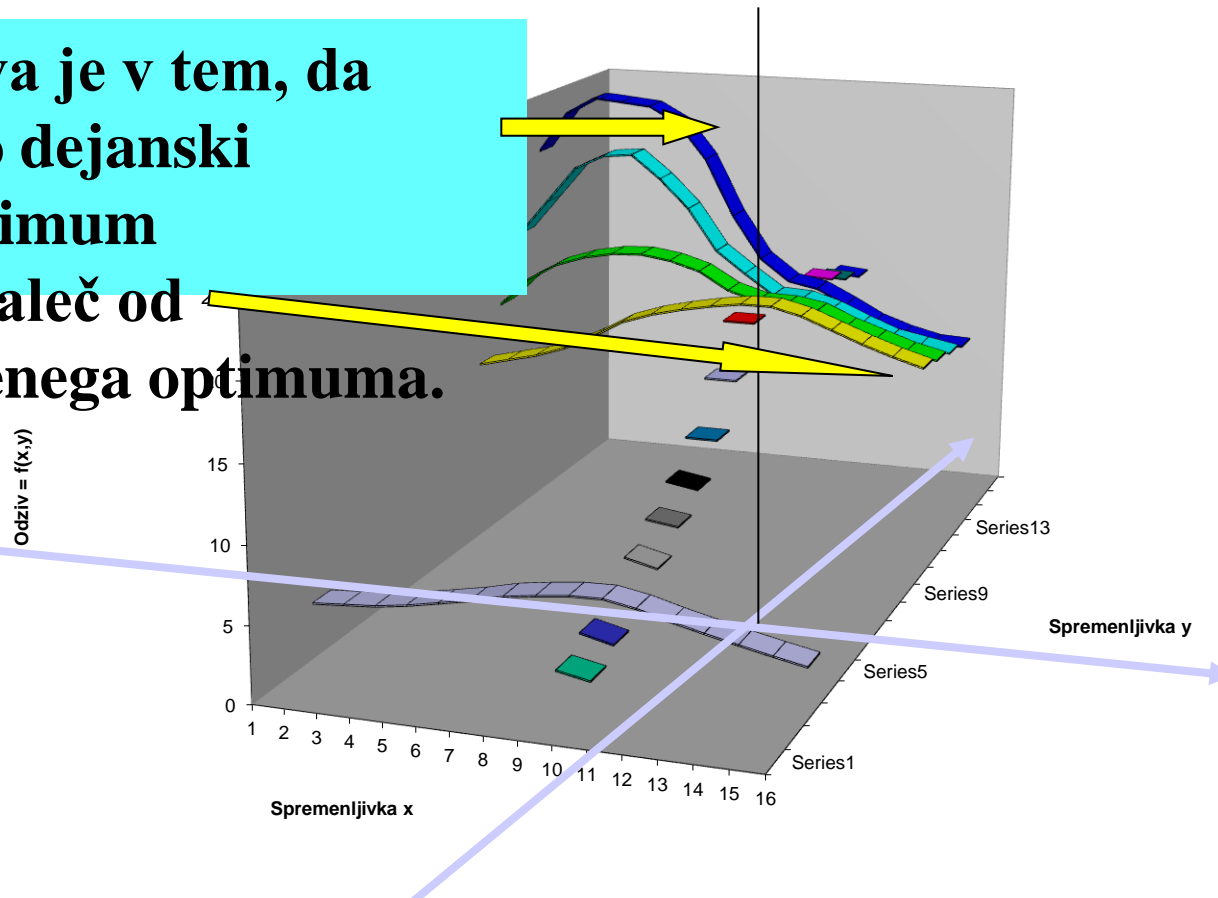
Optimizacija sistema z dvema spremenljivkama

Optimizacija se konča v točki domnevnega maksimalnega odziva



Optimizacija sistema z dvema spremenljivkama

Težava je v tem, da lahko dejanski maksimum leži daleč od najdenega optimuma.



- Optimizacija posameznih spremenljivk je ena izmed najslabših optimizacijskih tehnik.
- Vodi le do lokalnih izboljšav in je močno odvisna od izbire začetnih pogojev.

Eksperimentalni načrti

Najprej moramo določiti *spremenljivke* (faktorje) in *odgovore* (responses), ki jih bomo pri eksperimentalnih načrtih obravnavali. Spremenljivke so lahko kvalitativne (npr. uporaba katalizatorja da ali ne) ali kvantitativne (numerične vrednosti koncentracije, temperature, pH itd).

Naslednja stvar je izbira *nivojev* (levels) vrednosti vseh izbranih spremenljivk, ki bodo vključene v eksperimentalni načrt. Pri vsaki spremenljivki moramo določiti vsaj dva nivoja. Poleg nivojev (najpomembnejši sta najvišja in najnižja vrednost) moramo določiti tudi celotno *eksperimentalno področje* (experimental domain).

V grobem delimo eksperimentalne načrte glede na namen uporabe v dve skupini oziroma vrsti:

- a) Izbor eksperimentov, s katerim določamo *vpliv spremenljivk* na pregledovano (obravnavano) meritev oziroma na določen odgovor (response) ali lastnost in
- b) izbor najprimernejših eksperimentov pri že izbranih spremenljivkah za izdelavo *modelne funkcije*, ki naj napoveduje izbrano lastnost oziroma odgovor (glej poglavje o več faktorski linearni regresiji – MLR).

Poseben problem predstavlja izbor eksperimentov, iz večjega števila že opravljenih eksperimentov, ko nimamo možnosti, da bi naredili tiste, ki jih določa načrt. V takih primerih je treba narediti natanko tak eksperimentalni načrt, kot bi ga opravili za načrtovanje novih eksperimentov, potem pa poleg nivojev določiti še intervale nivojev za vsako spremenljivko posebej, označiti vse obstoječe eksperimente z oznakami nivojev oz. intervalov (++--0+...) in končno izbrati tiste eksperimente, ki se teoretičnemu načrtu najbolj približajo. Ker so nivoji spremenljivk podani z intervali, lahko v primerih, ko imamo več eksperimentov z isto nivojsko (intervalno) oznako, izberemo tistega, ki ima vrednosti spremenljivk bližje pravim nivojskim vrednostim (bližje koncema ali sredini intervala).

Obe vrsti eksperimentalnih načrtov izhajata iz popolnih načrtov, ki zajemajo vse možne eksperimente z vsemi spremenljivkami na vseh izbranih nivojih.

Eksperimentalni *nivo* neke spremenljivke je vrednost, pri kateri se eksperiment izvaja. Vsaka spremenljivka mora imeti določena *najmanj dva nivoja*. Popolni eksperimentalni načrt m spremenljivk, od katerih ima vsaka n nivojev, vsebuje:

$N = n^m$ eksperimentov.

Če imajo posamezne spremenljivke x_i različno število nivojev n_i , potem ima popolni eksperimentalni načrt teh spremenljivk:

$N = n_1 n_2 \dots n_m = \prod_i n_i$ eksperimentov (Oznaka \prod pomeni produkt)

Poseben problem predstavlja izbor odgovorov (responses), glede na katere delamo eksperimentalni načrt. Najlaže je, če natanko vemo, za kateri kriterij moramo narediti eksperimentalni načrt, npr.: za določitev optimalni pogojev, ki bodo dali minimalni standardni odmik pri novi analitični metodi; določitev, kaj vpliva na specificirano lastnost nekega izdelka končnega izdelka; kaj vpliva na količinski izplen določene kemijske reakcije, določiti vplive na ločljivost kromatografske metode itd.).

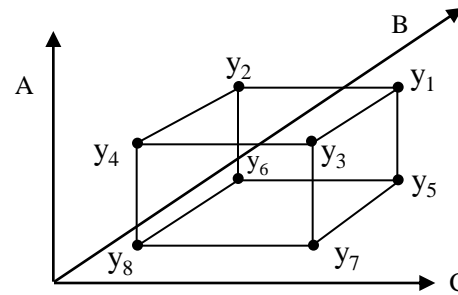
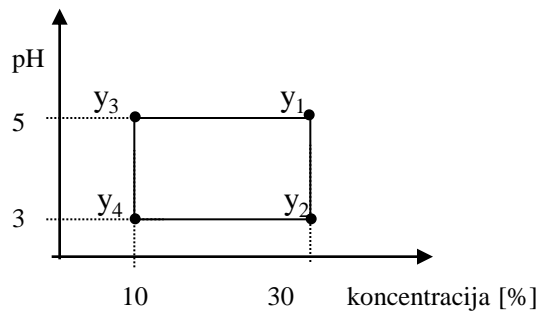
Velikokrat bi bilo treba obdelati več odgovorov hkrati. Na problem naletimo že, če moramo narediti eksperimentalni načrt za dva odgovora hkrati (npr. dve lastnosti izdelka, ki si med seboj nasprotujeta, npr. odpornost na udarce in elastičnost prekrivnega laka, občutljivost in grobost fotografske emulzije, teža in mehanska odpornost embalaže, maksimalna ločljivost vrhov in minimalni retencijski čas kromatograma itd.). V takih primerih, če je le mogoče, poizkusimo najprej z eksperimentalnim načrtom za en sam odgovor (navadno je to najpomembnejša lastnost) in šele nato pričnemo iskati kompleksni kriterij, ki bi povezoval vse željene odgovore hkrati (glej poglavje o optimizaciji). Včasih zadostuje že, da kot odločujočo lastnost y_i definiramo kvocient (ali produkt) dveh ali več normaliziranih odgovorov.

V tem poglavju se bomo držali eksperimentalnih načrtov *za en odgovor* (response), ki ga bomo označevali kot y_i (odgovor i -tega eksperimenta).

Dvo-nivojski eksperimentalni načrti za določanje vpliva spremenljivk

Vse spremenljivke nastopajo v eksperimentih samo z dvema vrednostima (nivojema), ki ju označimo s “+” (običajno je to najvišja ali maksimalna vrednost, ki jo spremenljivka lahko ima) in z “-” (najnižja ali minimalna vrednost spremenljivke). V anglosaksonski literaturi se v tem poglavju za *spremenljivke* vedno uporablja izraz **faktor** (faktorski načrti).

Pri m spremenljivkah ali faktorjih predvideva *popolni dvo-nivojski eksperimentalni načrt* (two-level full-factorial designs) 2^m eksperimentov.



A	B	C	y
+	+	+	y ₁
+	+	-	y ₂
+	-	+	y ₃
+	-	-	y ₄
+	+	y ₅	-
+	-	y ₆	-
+	y ₇	-	-
y ₈			

Ker postanejo popolni eksperimentalni načrti prezahtevni takoj, ko imamo več kot štiri spremenljivke, večinoma uporabljamo delne eksperimentalne načrte (fractional factorial designs).

A	B	C	D	E	F	G	y
+	+	+	+	+	+	+	y ₁
+	+	-	+	-	-	-	y ₂
+	-	+	-	+	-	-	y ₃
+	-	-	-	-	+	+	y ₄
-	+	+	-	-	+	-	y ₅
-	+	-	-	+	-	+	y ₆
-	-	+	+	-	-	+	y ₇
-	-	-	+	+	+	-	y ₈

$$\text{Vpliv faktorja } i = \bar{y}_i^+ - \bar{y}_i^-$$

$$\text{Vpliv faktorja } i = \frac{2}{\text{vsi eksper.}} \left(\sum_l \text{vsi odgovori ko je faktor } i \text{ na nivoju } + y_l - \sum_l \text{vsi odgovori ko je faktor } i \text{ na nivoju } - y_l \right)$$

$$\text{Vpliv faktorja } C = \frac{2}{8} [(y_1 + y_3 + y_5 + y_7) - (y_2 + y_4 + y_6 + y_8)]$$

Delni eksperimentalni načrt za sedem spremenljivk (faktorjev A, B, C, D, E, F in G) smo dobili iz popolnega načrta za tri spremenljivke A, B in C, s tem, da smo v stolpcih D, E, F in G naredili produkte znakov: AB, AC, BC in ABC. S tem smo omogočili določitev vpliva sedmih faktorjev s samo osmimi eksperimenti, ali pa določitev interakcij (vpliv enega faktorja na drugega) med tremi prvotnimi spremenljivkami. Podobno lahko dobimo tudi večje dvo-nivojske načrte.

$$\text{Vpliv faktorja } i \text{ na } j = \frac{2}{\text{vsi eksper.}} \left(\begin{array}{c} \text{vsi odgovori ko sta oba} \\ \text{faktorja na istem nivoju} \end{array} \sum_l y_l - \begin{array}{c} \text{vsi odgovori ko sta oba} \\ \text{faktorja na različnih nivojih} \end{array} \sum_l y_l \right)$$

$$\text{Vpliv faktorja } B \text{ na } C = \frac{2}{8} [(y_1 + y_4 + y_5 + y_8) - (y_2 + y_3 + y_6 + y_7)]$$

Vpliv vsake spremenljivke je signifikanten (pri stopnji zaupanja α), če je njegova absolutna vrednost večja ali enaka intervalu zaupanja (confidence limit):

$$|Vpliv| \geq t(\alpha, N-2) s_{skupna} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \Rightarrow \text{vpliv je signifikanten}$$

Pri izračunu standardnega odmika s_{vpliva} uporabljamo tako imenovano skupno varianco (pooled variance), ki jo lahko določimo na več načinov.

$$s_{skupna}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} (x_{i1} - x_{i2})^2}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} d_i^2}{N}$$

$$s_{skupna}^2 = \frac{(n_1 - 1)s_+^2 + (n_2 - 1)s_-^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Na levi strani je prikazana formula izračuna skupne variance dveh skupin, ki zahteva po **dve** meritvi y_{i1} in y_{i2} pri vsakem od N eksperimentov y_i . Če delamo s Plackett-Burmanovim načrtom za 8 eksperimentov, pomeni da je $N=16$, $N = n_1 + n_2$ in $n_1 = n_2 = 8$, od koder sledi, da je $N = 2n$. Za vse eksperimente načrta moramo kvadrate razlik $d_i = y_{i1} - y_{i2}$ med obema meritvama sešteti.

Ciklični Plackett-Burmanovi eksperimentalni načrti.

Popolni 3-faktorski načrt ($8 = 2^3$ eksperimentov) smo z upoštevanjem štirih kombinacij povečali v 7-faktorski delni načrt, ki še vedno vsebuje le 8 eksperimentov. Podobno lahko naredimo s katerikoli popolnim dvo-nivojskim faktorskim načrtom. Npr.: popolni 4-faktorski ($16 = 2^4$ eksperimentov) ali 5-faktorski dvo-nivojski načrt ($32 = 2^5$ eksperimentov) povečamo na delni 15- oziroma 31-faktorski načrt s tem, da dodamo vse (lahko pa tudi samo nekaj) možne kombinacije štirih oz. petih faktorjev. V teh primerih moramo seveda narediti vseh 16 ali 32 eksperimentov.

Če si želimo pri izoginiti 16 eksperimentom in bi radi testirali do 11 faktorjev, lahko uporabimo delni 11-faktorski Plackett-Burmanov ciklični načrt, katerega prvi eksperiment je podan z vrednostmi v spodnji shemi, vse ostale eksperimente pa dobimo tako, da oznake prvega eksperimenta premikamo po eno mesto v desno:

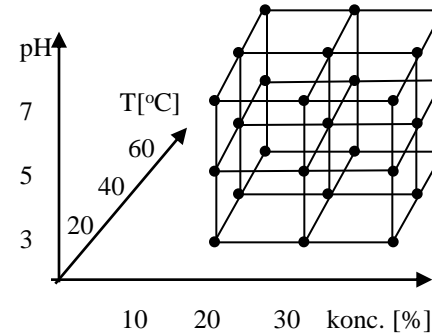
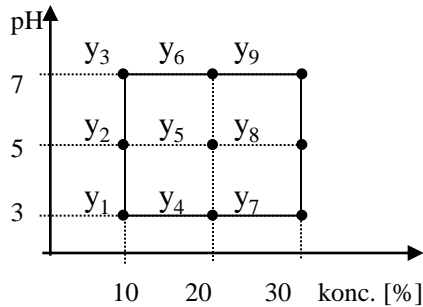
1. ++-+++----+ Osnovni eksperiment
2. -+++++----+ Vak naslednji eksperiment dobimo tako, da
3. +-+++++----+ prejšnjo vrsto ciklično premaknemo za eno mesto
- v desno.
-
10. -+++++----+
11. +-+++++----+ Tako nadaljujemo, dokler ne dobimo 11 eksperimentov.
12. ----- Dvanajsti eksperiment vsebuje vse spremenljivke na nivoju minus.

Ko je ciklični Plackett-Burmanov eksperimentalni načrt za 11 spremenljivk v celoti napisan, je za vsako spremenljivko v njem 6 plusov in 6 minusov. To pomeni, da lahko, tako kot v prejšnjih primerih, izračunamo vplive vseh spremenljivk na zelo podoben način, kot je to opisano na prejšnji strani:

$$Vpliv_i = (1/6)(\sum_i y_i^{i+} - \sum_i y_i^{i-}).$$

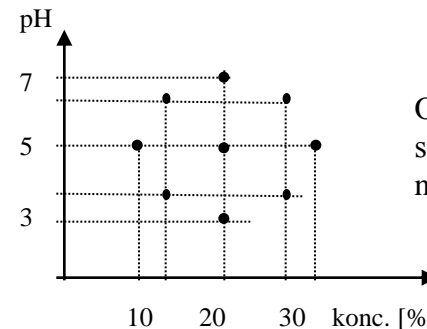
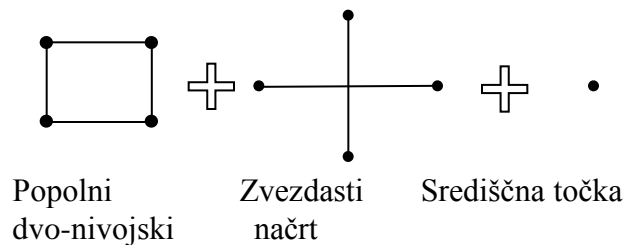
Več-nivojski delni eksperimentalni načrti za modeliranje in optimizacijo odgovorov

Tro-nivojski dvo-faktorski eksperimentalni načrt je verjetno edini popolni načrt, ki ga v praksi še lahko uporabljamo. Vsebuje le devet ($= 3^2$) eksperimentov. Že tro-nivojski tro-faktorski vsebuje kar 27 ($= 3^3$) eksperimentov. Ostali več-nivojski in več-faktorski pa seveda še veliko več.



Ker je število eksperimentov preveliko, uporabljamo samo del popolnih eksperimentalnih načrtov. Najbolj znani delni (fractional) eksperimentalni načrt je *središčni sestavljeni načrt* (central composite design). Vedno je sestavljen iz treh delov:

- dvo-nivojskega načrta, ki vsebuje toliko faktorjev kot menimo, da jih potrebujemo,
- zvezdastega delnega načrta, ki predstavlja samo eksperimente z ekstremnimi vrednostmi in
- središčne točke, ki največkrat predstavlja osnovno recepturo ali osnovne pogoje meritve.



Oba faktorja, pH in konc., sta upoštevana na petih nivojih

Središčni sestavljeni eksperimentalni načrti za različno število faktorjev.

Dvo-faktorski		Tri-faktorski			m-faktorski						
x_1	x_2	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	$x_3 \dots$	\dots	x_{n-1}	x_n	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	središčni eksperiment (vedno en sam)
1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	} zvezdasti tro-nivojski <i>m</i> -faktorski načrt, ki ima vedno <i>2m</i> eksperimentov
-1	0	-1	0	0	-1	0	0	0	0	
0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	
0	-1	0	-1	0	0	-1	0	0	0	
		0	0	1	0	0	1	0	0	
		0	0	-1	0	0	-1	0	0	
					
					0	1	
					0	-1	
α	α	α	α	α	α	α	$\alpha \dots$...	α	α	} popolni dvo-nivojski <i>m</i> -faktorski načrt, ki ima vedno <i>2^m</i> eksperimentov
α	$-\alpha$	α	α	$-\alpha$	α	α	$\alpha \dots$...	α	$-\alpha$	
$-\alpha$	α	α	$-\alpha$	α	α	α	$\alpha \dots$...	$-\alpha$	α	
$-\alpha$	$-\alpha$	α	$-\alpha$	$-\alpha$	α	α	$\alpha \dots$...	$-\alpha$	$-\alpha$	
		$-\alpha$	α	α	
		$-\alpha$	α	$-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha \dots$...	α	$-\alpha$	
		$-\alpha$	$-\alpha$	α	$-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha \dots$...	$-\alpha$	α	
		$-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha \dots$...	$-\alpha$	$-\alpha$	

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt[4]{8}} = 0.577$$

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt[4]{2^m}}$$

V splošnem zahteva vsak središčni sestavljeni eksperimentalni načrt, ki zajame *m* spremenljivk:

$$2^m + 2m + 1 \text{ eksperimentov}$$

Eksperiment v središčni točki navadno ponavljamo večkrat, ker iz ponovitev določimo varianco in standardni odmik

Pri tehnološkem postopku izdelave lepila testiramo vpliv 3 aditivov na kvaliteto. Kvaliteto smo definirali med 1 in 2. Višja vrednost predstavlja boljše lastnosti. Naredili smo 8 eksperimentov za dvonivojski eksperimentalni načrt. Podatki v μg aditiva na kg so zbrani v tabeli. V zadnji vrstici so podane meje, ki razdelijo vsebnost posameznih aditivov na zgornji in spodnji nivo. Izračunajte vpliv 1 aditiva na kvaliteto laka!

	1	2	3	kvaliteta
1	8.75	18	90.4	1.5
2	6.25	27	271.2	1.7
3	5.69	9	113	1.85
4	9.375	23	339	1.9
5	8.44	8	271.2	1.7
6	7.875	5	135.6	1.95
7	5.315	11	271.2	1.4
8	4.69	18	135.6	1.1
Meje	6.565	16	180.8	

Kalibracijska premica

Izračun vseh parametrov kalibracijske premice je osnovna naloga večine kvantitativnih analiznih postopkov. Izhajali bomo iz 4 ponovitev vsake meritve pri 5 različnih standardnih koncentracijah, ki so podane v spodnji tabeli.

Tabela 1. Ponovitve za umeritev kalibracijske premice pri petih različnih standardnih koncentracijah. Skupno število meritev $N=20$. Za račun premice ni nujno, da je pri vsaki koncentraciji narejeno enako število ponovitev. Primerno pa je, da sta v vsaki točki narejeni najmanj dve ponovitvi.

	j	1	2	3	4	5
Standardne koncentracije	x_j	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00
Ponovitve meritev	y_{j1}	10.60	24.80	31.00	52.30	102.40
	y_{j2}	8.70	22.20	32.30	51.40	85.90
	y_{j3}	12.80	23.80	35.20	59.30	95.20
	y_{j4}	9.50	21.80	32.30	54.60	98.40
Število ponovitev	n_j	4	4	4	4	4

Za začetni izračun parametrov same kalibracijske premice (naklona in odsek na ordinatni osi), ne potrebujemo posameznih vrednosti vseh ponovitev, ampak povprečja meritev za vsako koncentracijo.

Posamezne vrednosti vseh meritev različnih koncentracij potrebujemo šele pri ovrednotenju kvalitete modela, t.j. pri ovrednotenju linearnosti kalibracijske premice z F -testom (glej poglavje ANOVA).

Tabela 2

Standardne koncentracije	x_j	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00	
Povprečja meritev	$\bar{y}_j = (\mathbf{1}/n_j) \sum_{i=1}^{n_j} y_{ij}$	\bar{y}_j	10.40	23.15	32.70	54.40	95.48
Število različnih koncentracij na x-osi $k = 5$							
Vsota koncentracij	$S_x = \sum_{j=1}^k x_j$		21.00				
Vsota povprečij meritev \bar{y}_j	$S_y = \sum_{j=1}^k \bar{y}_j$		216.13				
Vsota kvadratov koncentracij	$SS_x = \sum_{j=1}^k x_j^2$		139.00				
Vsota kvadratov povprečij \bar{y}_j	$SS_y = \sum_{j=1}^k \bar{y}_j^2$	13788.21		ne potrebujemo za izračun kalibracijske premice			
Vsota produktov	$SP_{xy} = \sum_{j=1}^k x_j \bar{y}_j$	1381.55					
Totalna vsota vseh meritev y_{ij}	$TS_y = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} y_{ij}$	864.50		ne potrebujemo za izračun kalibracijske premice			

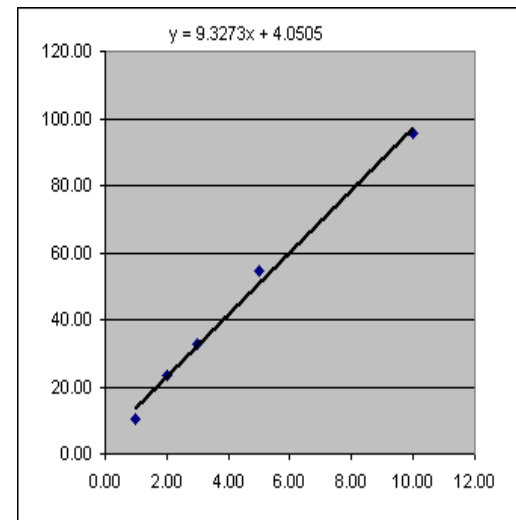
Enačba kalibracijske premice $y = a + bx$

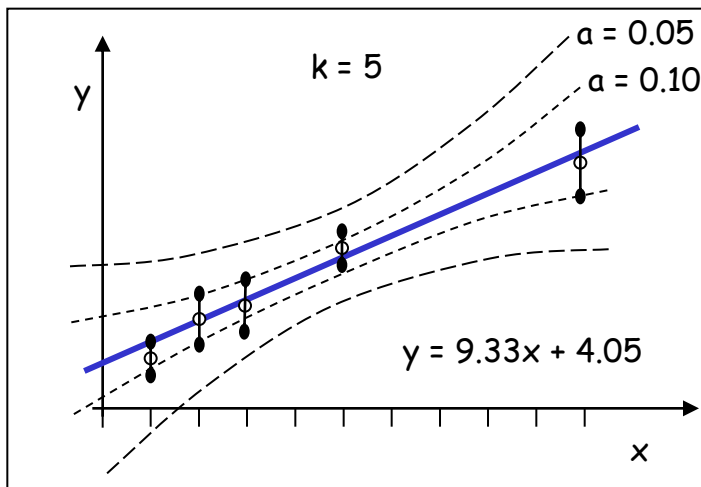
$$b = \frac{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})(\bar{y}_j - \bar{\bar{y}})}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2} = \frac{k \sum_{j=1}^k x_j \bar{y}_j - \sum_{j=1}^k x_j \sum_{j=1}^k \bar{y}_j}{k \sum_{j=1}^k x_j^2 - (\sum_{j=1}^k x_j)^2}$$

$$a = \bar{\bar{y}} - b\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^k \bar{y}_j \sum_{j=1}^k x_j^2 - \sum_{j=1}^k x_j \sum_{j=1}^k x_j \bar{y}_j}{k \sum_{j=1}^k x_j^2 - (\sum_{j=1}^k x_j)^2}$$

Naklon premice
 $b = 9.33$

Odsek na ordinatni osi
 $a = 4.05$





Interval zaupanja (Confidence interval)

$$y_0 = a + bx_0 \pm t(\alpha, k-2) s_e \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

napaka modela $s_{\hat{y}_0} = s_e \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$

celotna napaka s_e
$$s_e = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2}{k-2}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k \bar{y}_j^2 - (1/k)(\sum_{j=1}^k \bar{y}_j)^2 - b \left[\sum_{j=1}^k x_j \bar{y}_j - (1/k)(\sum_{j=1}^k x_j)(\sum_{j=1}^k \bar{y}_j) \right]}{k-2}}$$

napaka naklona s_b
$$s_b = \frac{s_e}{\sqrt{\sum_{j=1}^k x_j^2 - \frac{1}{k}(\sum_{j=1}^k x_j)^2}}$$

napaka odseka s_a
$$s_a = s_b \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k x_j^2}{k}}$$

Za izračun hiperbolične oblike intervala zaupanja pri določeni stopnji zaupanja α in za določitev napak naklona s_b in odseka s_a , potrebujemo samo vrednosti, ki so že podane v prvi tabeli.

To so $S_x, S_y, S_{x^2}, S_{y^2}$ in S_{xy}

Določitev koncentracije analita in napake določitve s pomočjo kalibracijske premice

Pri analitskem delu je, potem ko določimo vse lastnosti kalibracijske premice, t.j., njene parametre in njihove napake, osnovna naloga določiti koncentracijo iskane substance v neznanem vzorcu in določiti napako napovedi.

Enačbe za izračun napake in intervala zaupanja, ki smo jih uporabili na prejšnji strani, veljajo le za regresijsko premico, ne pa tudi za napako, ki jo storimo pri določitvi koncentracije analita na osnovi te premice.

Meritev neznanega vzorca \bar{y}_s dobimo na podlagi n_s ponovljenih meritev:

$$\bar{y}_s = \frac{1}{n_s} \sum_{i=1}^{n_s} y_{is}, \quad \text{pri neznanem } x_s, \quad \hat{x}_s = \frac{\bar{y}_s - a}{b}$$

Koncentracijo v neznanem vzorcu določimo iz kalibracijske premice, $y = a + bx$.

Napaka pri določitvi koncentracije neznanega vzorca, je odvisna tako od napake same meritve, \bar{y}_s , kot tudi od vseh napak s katerimi smo določili parametre kalibracijske premice. Skupni izraz za določitev koncentracije in napake te določitve je:

$$\hat{x}_s = \frac{\bar{y}_s - a}{b} \pm t(\text{obojestranski}, 0.05, k-2) \frac{s_e}{b} \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(\bar{y}_s - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

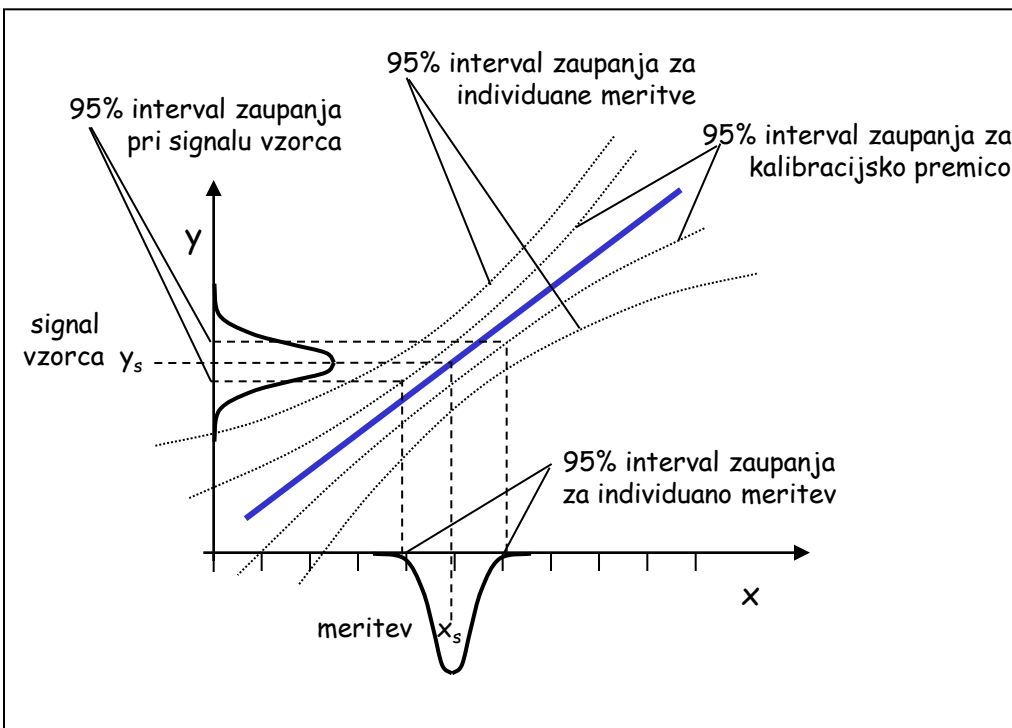
V zgornjem izrazu sta le n_s in \bar{y}_s dobljena iz meritev neznanega vzorca, vsi ostali parametri pripadajo kalibracijski premici: k je število točk na njej, a in b sta naklon in odsek, x_j , \bar{x} in \bar{y} pa so vrednosti dobljene s kalibracijo na prvotnih podatkih. Niz vrednosti $\{x_j\}$ so koncentracije pri katerih je bila narejena kalibracija, \bar{x} je njihovo povprečje, \bar{y} pa povprečje vseh odzivov pri kalibraciji.

$$y_0 = bx_0 + a$$

$$\text{napaka kalibracijske premice} \Rightarrow s_{y_0} = s_e \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

$$\text{napaka enega odziva} \Rightarrow s_{y_s} = s_e \sqrt{1 + \frac{1}{k} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

$$\text{napaka odziva za } n_s \text{ replikacij} \Rightarrow s_{y_s} = s_e \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$



$$\text{napaka meritve koncentracije} \Rightarrow s_{x_s} = \frac{s_e}{b} \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(y_s - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

$$\text{napaka meritve koncentracije} \Rightarrow s_{x_s} = \frac{1}{b} \sqrt{\frac{s_s^2}{n_s} + \frac{s_e^2}{k} + \frac{(y_s - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

Pri računanju standardnih napak je treba vedno paziti katero napako računamo in kakšni podatki so nam na voljo. Če se standardna napaka meritve na vzorcu s_s razlikuje od standardne napaka meritev pri kalibraciji s_e , potem moramo to tudi upoštevati (glej razliko med levim zgornjim in levim spodnjim izrazom). Napaka s_e je podana na prejšnji strani, napako s_s pa izračunamo z znanim obrazcem za standardno napako vzorca v katerem smo naredili n_s ponovitev (ne smemo pozabiti, da merimo odzive y_{is}):

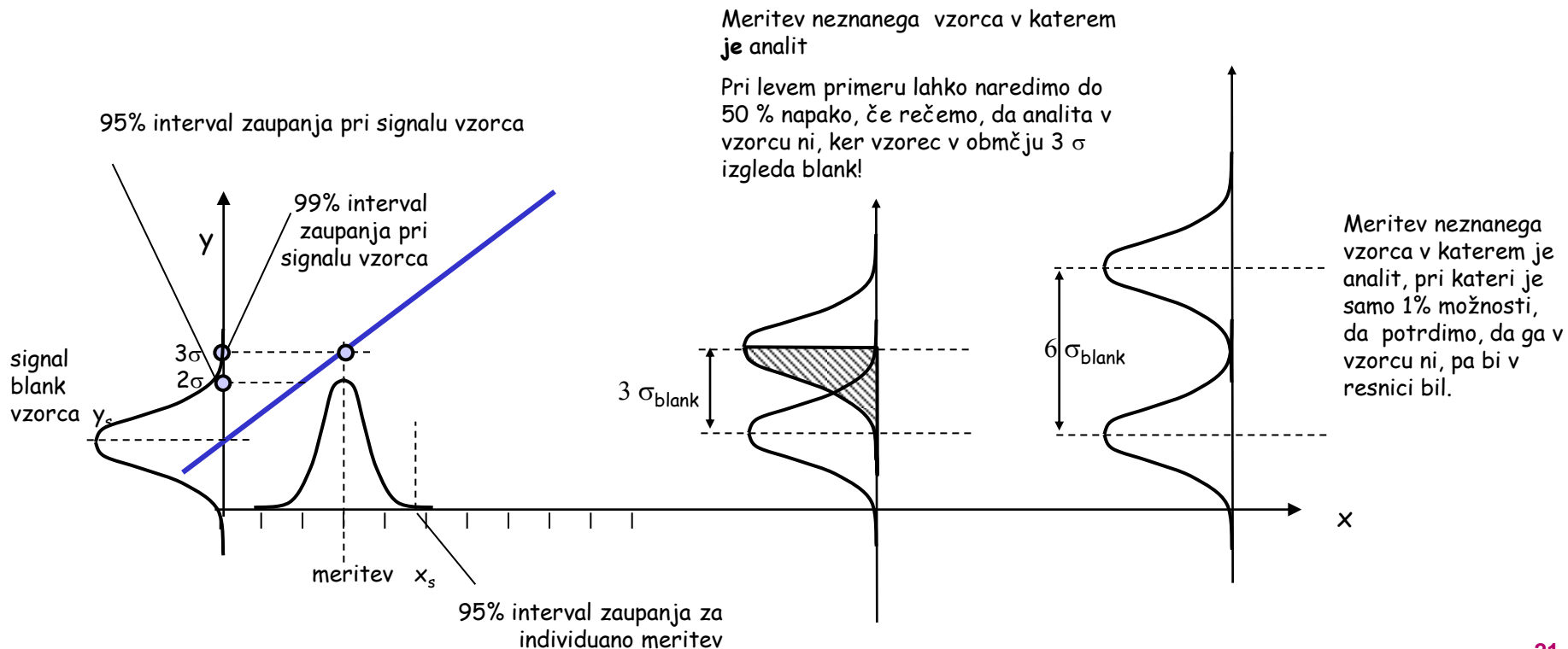
$$s_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_s} (y_{is} - \bar{y})^2}{n_s - 1}}$$

Meja detekcije

Detekcijska limita je najmanjša količina substance, ki jo je ob predpisanem tveganju (stopnji zanesljivosti α) možno razlikovati od meritve praznega vzorca (blank sample). Stara IUPAC definicija limite detekcije, ki podaja enačbo:

$$y_{ld} = \bar{y}_{blank} + k\sigma_{blank}$$

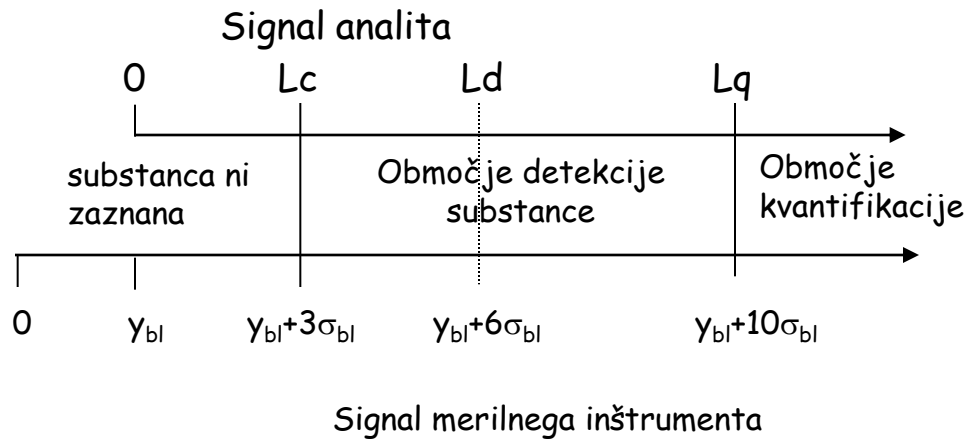
pri kateri je veljalo priporočilo, da je $k = 3$, danes splošno ni več sprejemljiva (čeprav se še precej uporablja). Stara definicija upošteva samo napake α , ne pa tudi napak β . Z drugimi besedami povedano, stara definicija zagotovi, da je napaka potrditve navzočnosti substance v analitu, če te v resnici ni v njem, z zanesljivostjo $3\sigma_{blank}$ (t.j. s tveganjem, ki je manjše od 0.13 %), a je hkrati pri tem lahko napaka pri zanikanju navzočnosti substance v analitu, če ta v njem v resnici je, velika do 50% (glej spodnjo sliko!).



Detekcijska limita (Detection limit)

Sedanji izračun in definicije detekcijskih območij

$$y_{ld} = \bar{y}_{blank} + k\sigma_{blank}$$



L_c odločitveni ali posteriorni nivo (decision level) $1/3 = 33.3\%$

L_d limita detekcije (detection limit) $1/6 = 16.7\%$

L_q kvantifikacijska limita (quantification limit) $1/10 = 10\%$

Relativna standardna napaka na nivoju $L_i = k_i\sigma_{bl}$ je $1/k_i$

Določitev limite detekcije s pomočjo intervala zaupanja kalibracijske premice

Če limita detekcije ni predpisana z določitvijo faktorja k_i (n.pr. $k_i = 3$ ali 10), jo lahko določimo tudi na podlagi intervala zaupanja. V vsakem primeru je koristno, da ti dve določitvi med seboj primerjamo. Tveganje β (da naredimo β -napako) in število meritev v vzorcu n_s s katerim določamo neznane koncentracije, moramo določiti posebej v predpisu (protokolu, ki opisuje analizo meritev). Število meritev v vzorcih, n , s katerimi smo določili kalibracijsko premico, je lahko različno od števila meritev n_s s katerimi smo določili koncentracije v neznanih vzorcih. To ni priporočljivo, primerneje je vedno delati z istim številom meritev.

$$y_0 = bx_0 + a \pm t_{\alpha, k-2} s_e \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

če je $x_0 = 0$

$$y_c = a + t_{\alpha, k-2} s_e \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(\bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

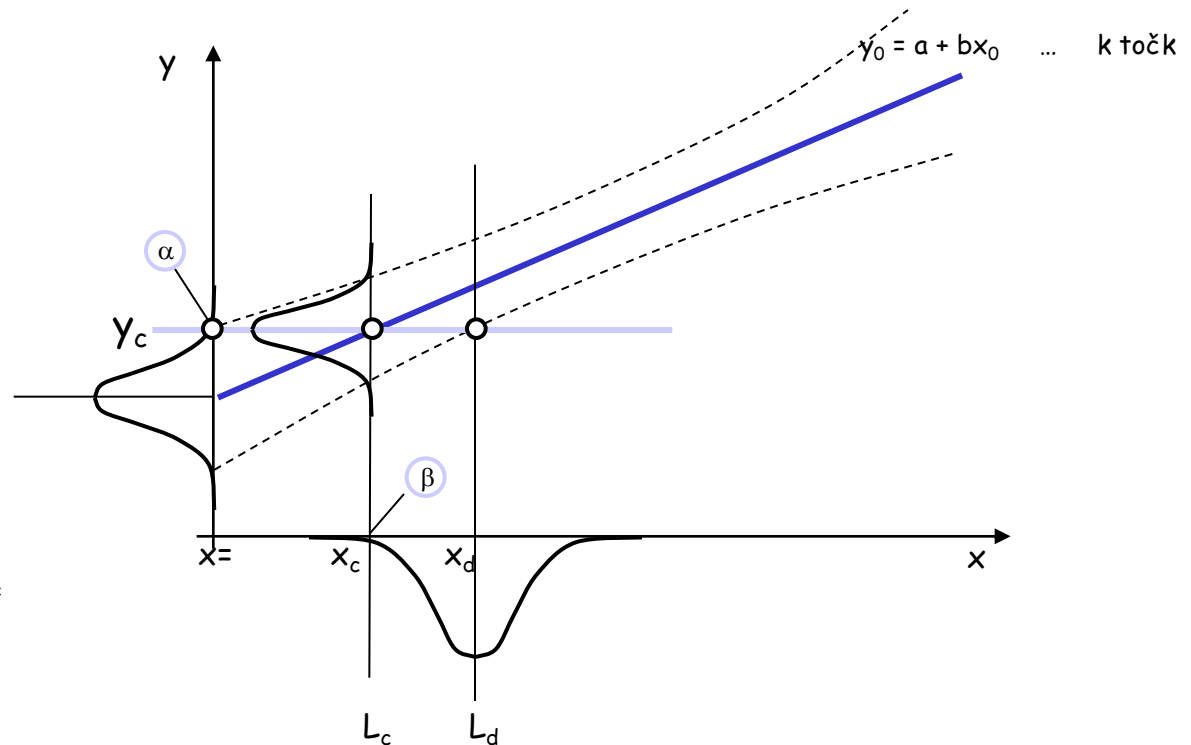
$$x_c = (y_c - a) / b$$

$$x_c = x_d - t_{\beta, k-2} \frac{s_e}{b} \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(x_d - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

gornji izraz obrnemo, da izračunamo x_d in aproksimiramo x_d pod korenem z vrednostjo $2x_c$

$$x_d = x_c + t_{\beta, k-2} \frac{s_e}{b} \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(2x_c - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

$$x_d = x_c + t_{\beta, k-2} \frac{1}{b} \sqrt{\frac{s_s}{n_s} + \frac{s_e}{k} + \frac{(2x_c - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$



1. Najprej s pomočjo kalibracijske premice izračunamo za "blank" vzorec ($x_0 = 0$) točko y_c , ki leži na zgornji meji intervala zaupanja. Zato je med "a" in "t" znak "+":

$$y_c = bx_0 + a + t_{\alpha, k-2} s_e \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}} \Rightarrow y_c = a + t_{\alpha, k-2} s_e \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(\bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

2. Izračunamo koncentracijo x_c , ki jo da kalibracijska premica za vrednost odziva y_c (to je meja področja pod katerim koncentracija analita ni zaznavna):

$$x_c = \frac{y_c - a}{b}$$

3. Predpostavimo, da leži koncentracija x_c na skrajnem levem robu detekcijske limite. Zato imamo znak "-":

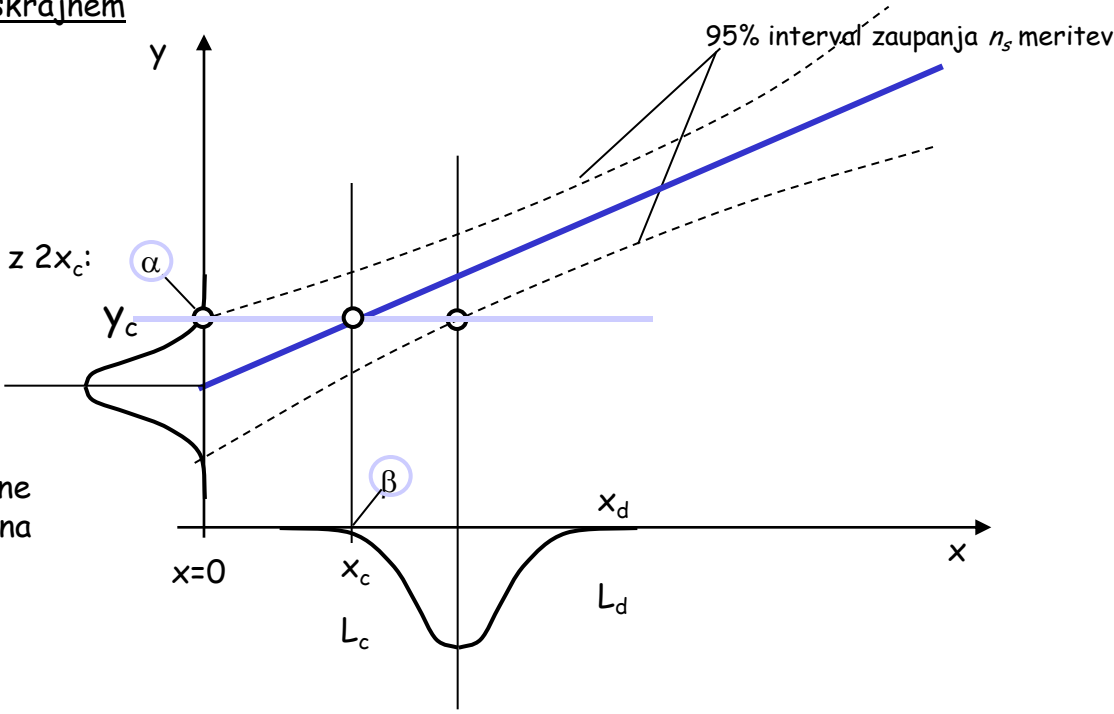
$$x_c = x_d - t_{\beta, k-2} \frac{s_e}{b} \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(x_d - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

4. Izraz obrnemo in aproksimiramo x_d pod korenem z $2x_c$:

$$x_D = x_C + t_{\beta, k-2} \frac{s_e}{b} \sqrt{\frac{1}{n_s} + \frac{1}{k} + \frac{(2x_C - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$

5. Če imamo pri meritvi in kalibraciji različne standardne napake, vnesemo dva različna standardna odmika:

$$x_D = x_C + t_{\beta, k-2} \frac{1}{b} \sqrt{\frac{s_s}{n_s} + \frac{s_e}{k} + \frac{(2x_C - \bar{x})^2}{\sum_{j=1}^k (x_j - \bar{x})^2}}$$



$$s_e = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2}{k-2}}$$

Pri premici (s_e) imamo dve prostostni stopnji manj, ker računamo 2 parametra, a in b,

$$s_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_s} (y_{is} - \bar{y}_s)^2}{n_s - 1}}$$

pri meritvah pa imamo eno samo prostostno stopnjo manj, ker smo izračunali samo povprečje.