



Поглавје 3

Јазикот на аналитичката хемија

Аналитичките хемичари разговараат помеѓу себе употребувајќи терминологија со специфично значење. За да може да се учи и разговора за аналитичката хемија, мора прво да се разбере нејзиниот јазик. Некои аналитички термини се добро познати, како „точност“ и „прецизност“, но можеби не се сместени во нивниот соодветен аналитички контекст. Други термини, како „аналит“ и „матрица“, можеби се помалку познати. Ова поглавје воведува многу важни термини кои аналитичките хемичари секојдневно ги употребуваат. Со прифаќање и разбирање на овие термини, материјалот што следи во ова поглавје станува полесен за читање и разбирање.

анализа

Процес кој дава хемиски или физички информации во врска со конституентите во примерокот или за самиот примерок.

аналити

Конституенти од интерес во примерок.

матрица

Сите останати конституенти во примерокот, со исклучок на аналитите.

определување

Анализа на примерок за да се определи идентитетот, концентрацијата или својствата на аналитот.

мерење

Експериментално определување на хемиските или физичките својства на аналитот.

техника

Хемиски или физички принцип кој може да се употреби за да се анализира примерок.

метода

Средства за анализирање на примерок во однос на даден аналит во дадена матрица.

постапка

Запишани инструкции кои прикажуваат како да се анализира примерок.

3А Анализа, определување и мерење

Првото важно разграничување треба да се направи помеѓу термините „анализа“, „определување“ и „мерење“. **Анализата** дава хемиски или физички информации во врска со примерокот. Компонентите од примерокот кои се од интерес се нарекуваат **аналити**, а остатокот од примерокот се нарекува **матрица**. Во анализата се определува идентитетот, концентрацијата или својствата на аналитите. За да се направи ова **определување**, се мери едно или повеќе хемиски или физички својства од аналитот.

Разликата помеѓу анализа, определување и **мерење** се разјаснува преку еден пример. Во 1974, федералната влада на САД го донесе Законот за безбедна вода за пиење, со кој се контролира безбедноста на водата во општинските водоводи. Примената на овој закон бара општините редовно да ги следат потенцијалните опасни супстанции во водите од водоводите. Една ваква супстанца е колиформната бактерија. Општинските заводи за вода земаат и анализираат примероци од локалните водоводи. За да се определи концентрацијата на колиформната бактерија, дел од водата се пропушта низ мембрански филтер. Филтерот се сместува на диск кој содржи хранлива подлога и се инкубира. На крајот од периодот за инкубација, бројот на колонии од колиформни бактерии на дискот се мерат со броене (Слика 3.1). Според тоа, општинските заводи за вода анализираат примероци вода за да ја определат концентрацијата од колиформна бактерија со мерење на колонииите од бактерии кои се формирале за време на даден период на инкубација.

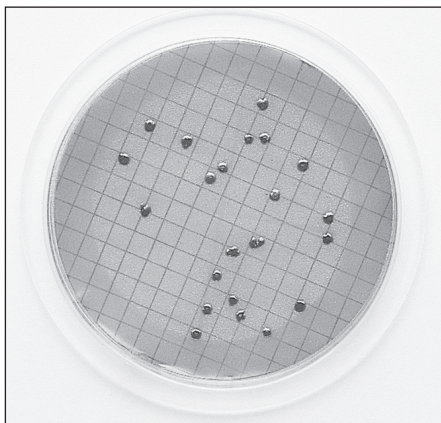
3Б Техники, методи, постапки и протоколи

Како ќе се развие начин за определување на концентрацијата на олово во вода за пиење. Како се решава овој проблем? За да се одговори на ова прашање, од помош е правењето разлика помеѓу четирите нивоа на аналитичката методологија: техника, метода, постапка и протокол.¹

Техника е било кој хемиски или физички принцип кој може да се употреби за изучување на аналитот. Многу техники се употребуваат за определување на нивото на олово.² На пример, во атомски апсорбер со графитна печка, оловото се атомизира и се мери својството на слободните атоми да апсорбираат светлина; според тоа, обата, и хемискиот принцип (атомизација) и физичкиот принцип (апсорпција на светлина) се употребуваат во оваа техника. Поглавјата 8-13 од овој текст ги опфаќаат техниките кои вообичаено се употребуваат за анализа на примероци.

Метода е примена на техниката за определување на даден аналит во дадена матрица. Како што е прикажано на слика 3.2, методата на атомска апсорпциона спектроскопија со графитна печка за определување на нивото на олово во вода е различна од онаа за определување на олово во почва или крв. Изборот на метода за определување на олово во вода зависи од тоа за која намена ќе се користи информацијата и од критериумите при разработка на постапката (слика 3.3). За некои аналитички проблеми, најсоодветна метода може да е атомската апсорпциона спектроскопија со графитна печка, додека други проблеми можеби полесно ќе се решат со употреба на друга техника, како анодна стрипинг волтаметрија или потенциометрија со јоноселективна електрода за олово.

Постапка е збирка од запишани инструкции во кои има детали за тоа како да се примени методата на даден примерок, вклучувајќи информации за соодветно земање примерок, ракување со интерференти и валидација на резултатите. Една метода не води нужно до една единствена постапка, бидејќи различни аналитичари или институции може да ја прилагодат метода за нивните специфични потреби. Како што е прикажано на слика 3.2, Американската агенција за јавно здравство и Американското здружение за тестирање на материјалите имаа препорачано различни постапки за определување на застапеноста на олово во вода.



Слика 3.1

Мембрански филтер со прикажани колонии од колиформна бактерија. Бројот на колонии се брои и се запишува како колонии/100 mL примерок

Конечно, **протокол** е збирка од строго дефинирани, запишани инструкции кои даваат детали за постапката, која мора да се следи за агенцијата која го специфицирала протоколот да ги прифати резултатите од анализата. Протоколите најчесто се сретнуваат кога аналитичката хемија се употребува за поддржување или дефинирање на јавните определби. За испитување на нивото на олово во вода според Законот за безбедна вода за пиење, лабораториите мора да следат протокол кој е специфициран од Агенција за заштита на животната средина.

Има очигледен ред во овие четири степенa на аналитичката методологија. Во идеален случај, протоколот користи претходно валидирана постапка. Пред развивање и валидација на постапката, мора да се одбере метода за анализа. Ова бара почетно разгледување на достапните техники за да се определат оние кои имаат потенцијал за следење на аналитот. За почеток, прикажан е практичен начин на класификација на аналитичките техники.

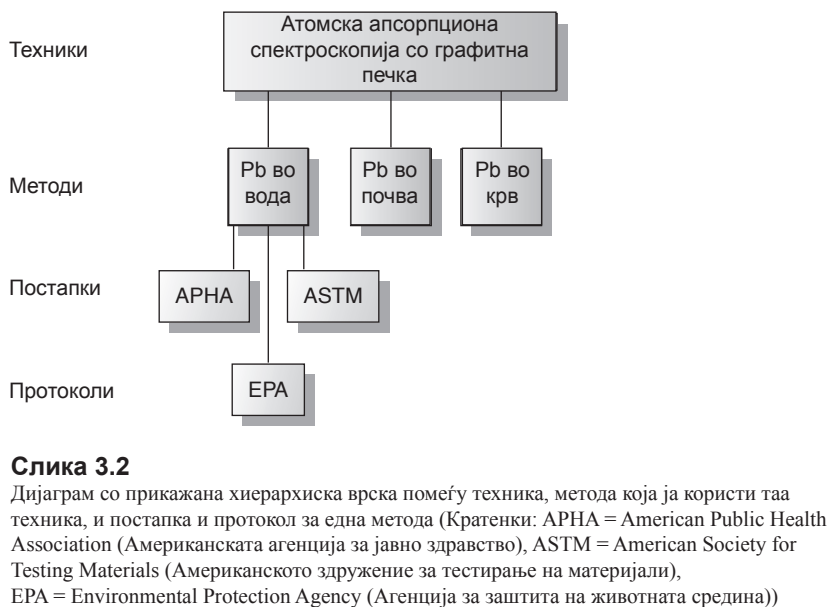
3В. Класификација на аналитички техники

При анализа на примерок, се добива хемиски или физички **сигнал** чијашто големина е пропорционална со количеството аналит во примерок. Сигналот може да биде било каква величина што може да се мери; вообичаени примери се маса, волумен и апсорбанца. Практично е аналитичките техники да се поделат во две општи класи што се темелат на тоа дали овој сигнал е пропорционален со апсолутното количество аналит или релативното количество аналит.

Дадени се на пр. две мензури, секоја со содржина од 0,01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (слика 3.4). Мензура 1 содржи 10 mL, или 0,0001 mol од Cu^{2+} ; мензура 2 содржи 20 mL, или 0,0002 mol од Cu^{2+} . Ако техниката реагира на апсолутното количество од аналит во примерокот, тогаш сигналот од аналитот, S_A , може да се изрази како

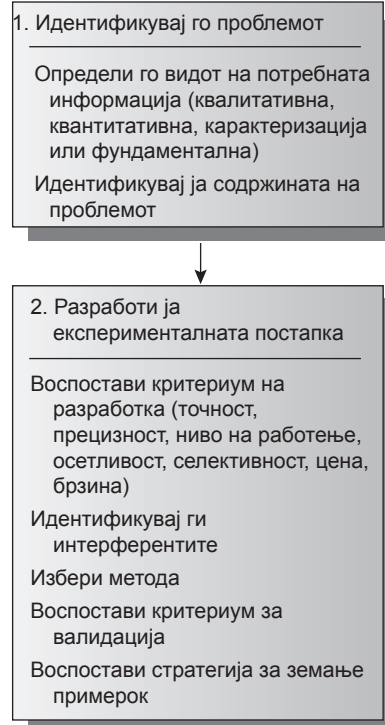
$$S_A = kn_A \quad 3.1$$

каде n_A се моловите или грамите од аналит во примерокот, а k е константа на пропорционалност. Бидејќи мензурата 2 содржи два пати повеќе молови од Cu^{2+} отколку мензурата 1, анализирањето на содржината од мензура 2 дава сигнал два пати



Слика 3.2

Дијаграм со прикажана хиерархиска врска помеѓу техника, метода која ја користи таа техника, и постапка и протокол за една метода (Кратенки: APHA = American Public Health Association (Американската агенција за јавно здравство), ASTM = American Society for Testing Materials (Американското здружение за тестирање на материјали), EPA = Environmental Protection Agency (Агенција за заштита на животната средина))



Слика 3.3

Подподели на аналитичкиот пристап кон решавање на проблем (види слика 1.3), од важност при изборот на методата и разработката на аналитичката постапка.

протокол

Збир од запишани инструкции за анализа на примерок, специфицирани од агенција.

сигнал

Експериментална мерка која е пропорционална со количеството од аналит (S).

техники на вкупна анализа

Техники кај кои сигналот е пропорционален со апсолутното количество од аналит; се нарекуваат и „класични“ техники.

концентрациски техники

Техника кај која сигналот е пропорционален со концентрацијата на аналит; се нарекуваат и „инструментални“ техники.

**Слика 3.4**

Мензури кои содржат 0,01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. (а) Мензура 1 содржи 10 mL или 0,0001 mol од Cu^{2+} ; (б) Мензура 2 содржи 20 mL или 0,0002 mol од Cu^{2+} .

точност

Мерка за согласување на експерименталниот резултат и неговата очекувана вредност.

поголем од оној од мензура 1. Втората класа од аналитички техники се оние кои реагираат на релативното количество од аналит; според тоа

$$S_A = kC_A \quad 3.2$$

каде C_A е концентрацијата од аналит во примерокот. Бидејќи растворот и во двете мензури имаат иста концентрација од Cu^{2+} , нивната анализа дава идентични сигнали.

Техниките кои реагираат на апсолутно количество од аналит се нарекуваат **техники на вкупна анализа**. Историски, најраните аналитички методи користеле техники на вкупна анализа, затоа често се нарекуваат и „класични“ техники. Маса, волумен и полнеж се најчестите сигнали кај техниките на вкупна анализа, а соодветните техники се гравиметрија (поглавје 8), титриметрија (поглавје 9) и кулометрија (поглавје 11). Со неколку исклучоци, сигналот кај техниките на вкупна анализа е резултат на една или повеќе хемиски реакции кои го вклучуваат аналитот. Овие реакции може да вклучуваат било каква комбинација од таложна, киселинско-базна, редокс хемија или хемија на градење комплекси. Но, за да може да се реши равенството 3.1 за молови од аналитот, стехиометријата на секоја реакција мора да биде позната.

Техниките, како спектроскопија (поглавје 10), потенциометрија (поглавје 11) и волтаметрија (поглавје 11), кај кои сигналот е пропорционален со релативното количество аналит во примерокот, се нарекуваат **концентрациски техники**. Бидејќи поголемиот дел од концентрациските техники се темелат на мерење на оптички или електричен сигнал, познати се и како „инструментални“ техники. За концентрациските техники, врската помеѓу сигналот и аналитот е теоретска функција која зависи од експерименталните услови и инструментацијата која се употребува за мерење на сигналот. Затоа, вредноста на k од равенството 3.2 треба експериментално да се определи.

3Г Избор на аналитичка метода

Со терминот метода се подразбира примена на определена техника за определување на даден аналит во дадена матрица. Методи за определување на концентрацијата на олово во води за пиење може да бидат развиени употребувајќи било која од техниките спомнати во претходниот пасус. Нерастворливи соли од олово како PbSO_4 и PbCrO_4 може да ја постават основата на гравиметриската метода. Олово гради неколку растворливи комплекси кои може да се употребат во титриметриските методи со градење на комплекси или, ако комплексите апсорбираат, во спектрофотометриските методи. Олово како слободен атом во гасна состојба, може да се мери со методата на атомска апсорпциона спектроскопија. Конечно, достапноста на поголем број оксидациони состојби (Pb , Pb^{2+} , Pb^{4+}) ги прави применливи и кулометриските, потенциометриските и волтаметриските методи.

Потребите на анализата ја определуваат најсоодветната метода. Во изборот на методата, се дава важност на некои или на сите од следниве критериуми на разработката: точност, прецизност, осетливост, селективност, робустност, погодност, ниво на работење, време на анализа, достапност на опрема и цена. Секој од овие критериуми се разгледува во повеќе детали во следните пасуси.

3Г.1 Точност

Точност е мерка за тоа колку блиску резултатот од експериментот се сложува со очекуваната вредност. Разликата помеѓу добиениот резултат и очекуваниот резултат вообичаено се дели со очекуваниот резултат и се запишува како процент на релативна грешка

$$\% \text{ Грешка} = \frac{\text{добиен резултат} - \text{очекуван резултат}}{\text{очекуван резултат}} \times 100$$

Аналитичките методи се делат во три групи, што се темелат на големината на нивните релативни грешки.³ Кога експерименталниот резултат е во рамки на 1 % од точниот резултат, аналитичката метода е со висока точност. Методите што резултираат со релативни грешки помеѓу 1 % и 5 % се умерено точни, додека методи со ниска точност даваат релативни грешки поголеми од 5 %.

Големината на релативната грешка на методата зависи од тоа колку точно се мери сигналот, со колкава точност е позната вредноста од k во равенствата 3.1 и 3.2, и колку лесно се ракува со примерокот без да има загуби или онечистување. Општо, методите на вкупна анализа даваат резултати со висока точност, а концентрациските методи даваат резултати во опсег од висока до ниска точност. Подетална дискусија за точноста е дадена во поглавје 4.

3Г.2 Прецизност

При повеќекратна анализа на еден примерок, ретко се случува, одделните резултати да се исти. Наместо тоа, резултатите се случајно расеани. **Прецизност** е мерка за оваа променливост. Што поблиско е сложувањето помеѓу одделните анализи, попрецизен е резултатот. На пример, при определување на K^+ во serum, резултатите прикажан на слика 3.5 (а) се попрецизни од оние прикажани на слика 3.5(б). Важно е да се запомни дека прецизността не подразбира точност. Тоа што резултатите на слика 3.5 (а) се попрецизни не значи дека првата серија резултати е поточна. Всушност, и двете серии резултати се многу неточни.

Исто како и точноста, и прецизността зависи од оние фактори кои влијаат на врските помеѓу сигналот и аналитот (равенства 3.1 и 3.2). Од особена важност се неопределеностите при мерење на сигналот и повторливоста во ракувањето со примероците. Во повеќето случаи, сигналот кај методите на вкупната анализа може да се измери со поголема прецизност од сигналот кај концентрациските методи. Прецизността е опишана во повеќе детали во поглавје 4.

3Г.3 Осетливост

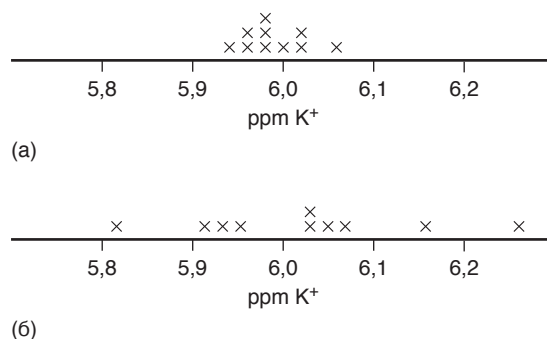
Умешноста да се покаже дека два примероци содржат различно количество аналит е битен дел на многу анализи. **Осетливоста** на методата е мерка за нејзината способност да утврди дека ваквата разлика е значајна. Осетливоста често се заменува со граница на детекција на методата.⁴ **Границата на детекција** е најмалото количество од аналитот што може да се измери со сигурност. Граница на детекција, според тоа, е статистички параметар и се разгледува во поглавје 4.

Осетливост е промена на сигналот за единична промена на количеството од аналит и е еквивалентна со константата на пропорционалност, k , во равенствата 3.1 и 3.2. Ако ΔS_A е најмалиот инкремент од сигналот кој може да се измери, тогаш најмалата разлика во количеството аналит која може да се забележи е

$$\Delta n_A = \frac{\Delta S_A}{k} \text{ (метода на вкупна анализа)}$$

$$\Delta C_A = \frac{\Delta S_A}{k} \text{ (концентрациска метода)}$$

Да претпоставиме дека за соодветена метода на вкупна анализа сигналот е мерење на маса употребувајќи вага чијшто најмал инкремент е $\pm 0,0001 \text{ g}$. Ако осетли-



Слика 3.5

Две определувања на концентрацијата од K^+ во serum, кои го прикажуваат ефектот на прецизност. Резултатите во (а) се помалку расеани и, според тоа, попрецизни од резултатите во (б).

прецизност

Показател на репродуцибилноста на мерењето или резултатот.

осетливост

Мерка за способноста на методата да направи разлика помеѓу два примероци; се прикажува како промена на сигналот при единична промена на количеството од аналит (k).

граница на детекција

Статистички израз во врска со најмалото количество од аналит што може со сигурност да се определи.

воста на методата е 0,200, тогаш методата може успешно да забележи мали разлики како

$$\Delta n_A = \frac{\pm 0.0001 \text{ g}}{0.200} = \pm 0.0005 \text{ g}$$

во вкупната количина од аналит во два примероци. За методи со иста ΔS_A , методата со најголема осетливост најдобро ќе направи разлика помеѓу мали количества од аналитот.

3Г.4 Селективност

Аналитичката метода е селективна ако нејзиниот сигнал е функција само од количеството на аналит, присутно во примерокот. Во присуство на интерферент, равенствата 3.1 и 3.2 може да се прошират за да се вклучи член кој одговара на придонесот на интерферентот кон сигналот, S_I ,

$$S_{\text{прим.}} = S_A + S_I = k_A n_A + k_I n_I \quad (\text{метода на вкупна анализа}) \quad 3.3$$

$$S_{\text{прим.}} = S_A + S_I = k_A C_A + k_I C_I \quad (\text{концентрациска метода}) \quad 3.4$$

каде S прим. е вкупниот сигнал заради конститuentите во примерокот; k_A k_I се осетливостите за аналит и интерферент, соодветно; n_I и C_I се моловите (или грами) и концентрацијата од интерферентот во примерокот.

Селективноста на методата за односот помеѓу интерферент и аналит е дефинирана со **коэффициентот на селективност**, $K_{A,I}$

$$K_{A,I} = \frac{k_I}{k_A} \quad 3.5$$

кој може да биде позитивен или негативен во зависност од тоа дали ефектот на интерферентот врз сигналот е спротивен од оној на аналитот.*

Коефициент на селективност поголем од +1 или помал од -1 покажува дека методата е поселективна за интерферентот отколку за аналитот. Решавајќи го равенството 3.5 за k_I

$$k_I = K_{A,I} \times k_A \quad 3.6$$

со замена во 3.3 се добива

$$S_{\text{прим.}} = k_A (n_A + K_{A,I} \times n_I) \quad (\text{метода на вкупна анализа}) \quad 3.7$$

$$S_{\text{прим.}} = k_A (C_A + K_{A,I} \times C_I) \quad (\text{концентрациска метода}) \quad 3.8$$

Коефициентот на селективност се пресметува лесно, ако постои можност за независно определување на k_A и k_I . Возможно е, исто така, да се пресмета $K_{A,I}$ со мерење на S примерок во присуство и отсуство на позната количина од аналит и интерферент.

Пример

Пример 3.1

При примена на метода за анализа на Ca^{2+} во вода, се јавува интерференција од присутниот Zn^{2+} . Кога концентрацијата од Ca^{2+} е 100 пати поголема од онаа на Zn^{2+} , анализата за Ca^{2+} дава релативна грешка од +0,5 %. Колкав е коэффициентот на селективност за оваа метода?

* Иако k_A и k_I вообичаено се позитивни, тие може да се и негативни. На пример, некои аналитички методи го користат мерењето на концентрацијата на соединението што реагира со аналитот. Со зголемување на концентрацијата на аналитот, концентрацијата од соединението кое го дава сигналот се намалува и сигналот станува помал. Ако на сигналот во отсуство на аналит му се припише вредност нула, тогаш подоцнежните сигнали се негативни.)

селективност

Мерка за независноста на методата од интерференти, дефинирана со коэффициентот на селективност на методата.

коэффициент на селективност

Мерка за осетливоста на методата кон интерферентот во однос на осетливоста кон аналитот ($K_{A,I}$)

РЕШЕНИЕ

Иако се дадени само релативните концентрации, може произволно да им се зададат апсолутни концентрации. За да се олесни пресметката, претпоставка е дека $C_{\text{Ca}} = 100$ (произволни единици) и $C_{\text{Zn}} = 1$. Релативна грешка од +0,5 % значи дека сигналот во присуство на Zn^{2+} е за 0,5 % поголем отколку сигналот во отсуство на цинк. Повторно, за да се олесни пресметката, може да се зададат вредности. Ако сигналот во присуство на цинк е 100 (произволни единици), тогаш сигналот во присуство на цинк е 100,5.

Вредноста на k_{Ca} се определува, употребувајќи го равенството 3.2

$$k_{\text{Ca}} = \frac{S_{\text{Ca}}}{C_{\text{Ca}}} = \frac{100}{100} = 1$$

Во присуство на цинк сигналот е

$$S_{\text{прим.}} = 100,5 = k_{\text{Ca}}C_{\text{Ca}} + k_{\text{Zn}}C_{\text{Zn}} = (1)(100) + k_{\text{Zn}}(1)$$

Решавањето за k_{Zn} дава вредност од 0,5. Според тоа, коефициентот на селективност е

$$K_{\text{Ca/Zn}} = \frac{k_{\text{Zn}}}{k_{\text{Ca}}} = \frac{0,5}{1} = 0,5$$

Познавањето на коефициентот на селективност обезбедува применлив начин за проценка на потенцијалниот ефект на интерферентот врз анализата. Интерферентот нема да претставува проблем сè додека термот $K_{\text{A,I}} \cdot n_{\text{I}}$ во равенството 3.7 е значително помал од n_{A} или $K_{\text{A,I}} \cdot C_{\text{I}}$ во равенството 3.8 е значително помал од C_{A} .

Пример

Пример 3.2

Barnett и колегите⁵ создале нова метода за определување на концентрацијата од кодеин при екстракција од афионовите култури. Како дел од нивното истражување, го определувале сигналот на методата за кодеин во однос на оној за неколку потенцијални интерференти. Авторите пронашле, на пример, дека сигналот на методата за 6-метоксикоден бил 6 (произволни единици) додека оној за еквимоларен раствор од кодеин бил 40.

- (а) Колку е вредноста на коефициентот на селективност $K_{\text{A,I}}$ кога 6-метоксикоден е интерферент а кодеинот е аналит?
- (б) Ако треба да се определи концентрацијата од кодеинот со точност од $\pm 0,50$ %, колку е максималната релативна концентрација од 6-метоксикоден (т.е. $[\text{6-метоксикоден}]/[\text{кодеин}]$) што може да биде присутна?

РЕШЕНИЕ

- (а) Сигналите од аналитот, S_{A} , и интерферентот, S_{I} , се

$$S_{\text{A}} = k_{\text{A}}C_{\text{A}} \quad S_{\text{I}} = k_{\text{I}}C_{\text{I}}$$

Решавајќи ги овие две равенства за k_{A} и k_{I} и заменувајќи во равенството 3.6 се добива

$$K_{\text{A,I}} = \frac{S_{\text{I}}/C_{\text{I}}}{S_{\text{A}}/C_{\text{A}}}$$

Бидејќи се употребени еквимоларни концентрации од аналит и интерферент, ($C_A = C_I$) се добива

$$K_{A,I} = \frac{S_I}{S_A} = \frac{6}{40} = 0,15$$

(б) За да се постигне точност подобра од $\pm 0,50\%$, членот $K_{A,I} \cdot C_I$ во равенството 3.8 мора да биде помал од $0,50\%$ од C_A ; според тоа

$$0,0050 \times C_A \geq K_{A,I} \times C_I$$

Решавајќи го ова неравенство за односот C_I/C_A и заменувајќи ја вредноста за $K_{A,I}$ определена во делот (а), се добива

$$\frac{C_I}{C_A} \leq \frac{0,0050}{K_{A,I}} = \frac{0,0050}{0,15} = 0,033$$

Според тоа, концентрацијата на 6-метоксикоден не смее да надмине $3,3\%$ од концентрацијата од коден.

Не е за чудење што методите чии сигнали зависат од хемиската реактивност често се помалку селективни и, според тоа, поосетливи кон интерферентите. Проблемите со селективноста стануваат уште поголеми кога аналитот е присутен во многу ниски концентрации.⁶

3Г.6 Робустност и отпорност

За една метода да биде корисна, мора да дава веродостојни резултати. Но, методите се предмет на мноштво хемиски и физички интерференции кои придонесуваат за несигурноста на анализата. Кога методата е релативно независна од хемиските интерференции, може да се применува за определување на аналити во мноштво различни матрици од примероци. Таквите методи се сметаат за **робустни**.

Случајни промени во експерименталните услови, исто така, воведуваат несигурност. Ако осетливоста на методата многу зависи од експерименталните услови, како температура, киселост или време на реакција, тогаш мала промена во овие услови може да доведе до значително различни резултати. **Отпорна** метода е релативно неосетлива на промени во експерименталните услови.

3Г.6 Интервал на работа

Друг начин за стеснување на изборот на методата е да се земе предвид интервалот во кој треба да се спроведе анализата. Три ограничувања, важни во секојдневната пракса, се количеството на примерок достапен за анализа, концентрацијата од аналитот во примерокот и апсолутното количество од аналит неопходно за добивање на сигнал кој може да се измери. Првото и второто ограничување го дефинираат интервалот на работење, прикажано на слика 3.6; последното ограничување ја сместува методата во интервалот на работење.⁷

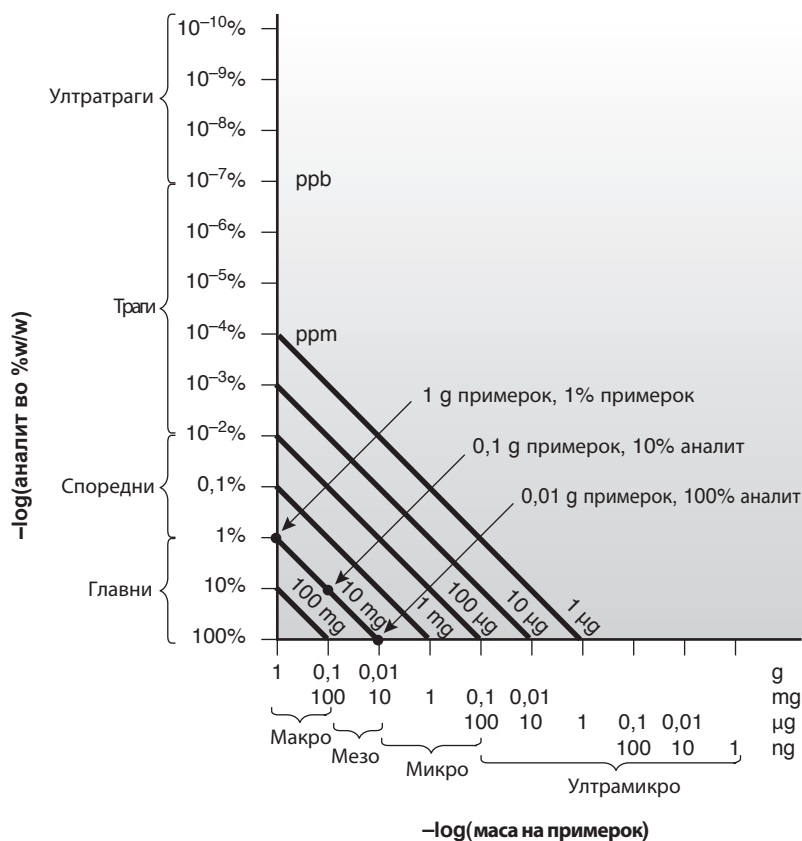
Интервалот на работење на слика 3.6 го покажува уделот од аналитот во масени проценти на у-оската и големината на примерокот на х-оската. Од практични причини, аналитите се делат во главни ($>1\%$ w/w) и споредни ($0,01\%$ w/w – 1% w/w) компоненти, траги ($10^{-7}\%$ w/w – $0,01\%$ w/w) и ултратраги ($<10^{-7}\%$ w/w), а според големината, примероците се делат на макро ($>0,1$ g), мезо (10 mg – 100 mg), микро ($0,1$ mg – 10 mg) и ултрамикро ($<0,1$ mg) примероци. Треба да се забележи дека за х-оската и у-оската се користи логаритамска скала. Концентрацијата од аналитот и количеството од употребен примерок даваат карактеристичен опис за анализата.

робустна

Метода кој може да се примени за определување аналит во мноштво различни матрици, се смета за робустна.

отпорна

Метода кој не е осетлива на промени во експерименталните услови, се смета за отпорна.

**Слика 3.6**

Интервал на работа за аналитички методи. Преземено од референци 7а и 7б.

На пример, примероци во макро-главна анализа имаат маса поголема од 0,1 g и содржат повеќе од 1 % аналит.

Дијагоналните линии кои ги поврзуваат двете оски ги покажуваат комбинациите од големината на примерокот и концентрацијата од аналитот што содржи исто апсолутно количество од аналит. Како што е прикажано на слика 3.6, на пример, примерок од 1 g што содржи 1 % аналит има исто количество од аналит (0,010 g) како и 100 mg примерок кој содржи 10 % аналит или 10 mg примерок кој содржи 100 % аналит.

Бидејќи методите на вкупна анализа реагираат на апсолутното количество од аналит во примерокот, дијагоналните линии обезбедуваат лесен начин за дефинирање на нивните ограничувања. На пример, да се разгледа хипотетичка метода на вкупна анализа каде за минималниот сигнал кој може да се детектира, се потребни 100 mg аналит. Употребувајќи ја слика 3.6, дијагоналните линии кои ги претставуваат 100 mg предлагаат дека оваа метода е најприкладна за макро примероци и главни аналити. Применувајќи ја оваа метода на споредните аналити со концентрација од 0,1 % w/w, потребен е примерок од најмалку 100 g. Меѓутоа, работење со примерок со оваа големина е ретко практичен заради компликациите со спроведувањето на толку големо количество од материјал низ анализата. Алтернативно, минималното количество од потребен аналит може да се намали, ако се подобрат ограничувањата поврзани со мерење на сигналот. На пример, ако сигналот е мерење на маса, намалувањето на минималната количина од аналит може да се постигне со премин од конвенционална аналитичка вага, на која се вагаат примероци до $\pm 0,1$ mg, на семимикро ($\pm 0,01$ mg) или микровага ($0,001 \pm$ mg).

Концентрациските методи често имаат и горна и долна граница за количеството аналит што може да се определи. Долната граница е диктирана од најмалата концентрација на аналит која дава корисен сигнал во вообичаената концентрациска област од делови од милион или делови на милијарда. Горната концентрациска граница се поставува кога осетливоста на анализата се намалува за повисоки концентрации.

Горниот интервал на концентрација е важен бидејќи дава насоки за обработка на примерокот со висока концентрација на аналит, пред анализата. На пример, да се разгледа метода со горна концентрациска граница од 1 ppm (микрограми на милилитар). Ако за методата е потребен примерок од 1 mL, тогаш горната граница за количеството од аналит со кое може да се ракува е 1 µg. Употребувајќи ја слика 3.6 и следејќи ги дијагоналните линии за 1 µg од аналит, се добива дека за анализа на аналит присутен со концентрација од 10 % w/w потребен е примерок од само 10 µg. При примена на оваа анализа за главни аналити, потребно е земање и работење со многу мали примероци или можност за точно разредување на почетниот примерок. Употребувајќи го овој пример, при анализа на примерок со масен удел на аналит од 10 % w/w, потребно е разредување од 10 000 пати. Ова не е за чудење, бидејќи концентрациските методи најчесто се употребуваат за споредни аналити, аналити во траги и ултратраги, во макро или мезо примероци.

3Г.7 Опрема, време и цена

За крај, изборот на аналитичките методи може да се врши со споредување на потребата од опрема, времето потребно за завршување на анализа и цената по примерок. Методите кои се потпираат на инструментација, се скапи и потребна е обука за ракување. На пример, методата атомска апсорпциона спектроскопија со графитна печка за определување на застапеност на олово во вода бара значителна капитална инвестиција во инструментот и искусен техничар за да се добијат доверливи резултати. Други методи, како титриметријата, бараат едноставна опрема и реагенси, а може и брзо да се научат.

Времето потребно за завршување на анализа на еден примерок, се вели, е често доста слично помеѓу методите. Ова делумно е невестинито, бидејќи поголем дел од времето се троши во приготвување на растворите и приборот, потребен за анализа. Кога растворите и приборот се на место, бројот на примероци, кои можат да бидат анализирани за еден час се разликува значително од метода до метода. Ова е значаен фактор при изборот на метода во лабораториите кои ракуваат со голем број од примероци.

Цената на анализата се определува од многу фактори, вклучувајќи ја и цената на потребната опрема и реагенси, цената на вработување на аналитичар и бројот на примероци кои може да бидат обработени на час. Општо, методите кои се потпираат на инструменти чинат повеќе по примерок, отколку другите методи.

3Г.8 Правење на краен избор

За жал, претходно дискутираните критериумите за разработка не се меѓусебно независни.⁸ Работење со помали количини аналит или примерок, или подобрување на осетливоста, често е на сметка на прецизноста. Обидите да се минимизира цената и времето за анализа може да ја намалат точноста. Избирањето на соодветна метода бара внимателно урамнотежување помеѓу овие критериуми за разработка. Вообичаено, најважниот критериум при разработката на постапката е точноста, а најдобра метода е онаа што дава најточни резултати. Кога резултатот е итно потребен, што е чест случај во клиничките лаборатории, времето на анализа може да биде критичен фактор.

Карактеристиките на примерокот често определуваат која метода е најсоодветна. Анализирањето на примерок со комплексна матрица може да бара метода со извон-

редна осетливост за да се избегнат интерференциите. Примероци, во кои аналитот е присутен во концентрација на траги или ултра траги, најчесто мора да бидат анализирани со концентрациски методи. Ако количеството од примерок е ограничено, тогаш за методата не смее да биде потребно големо количество примерок.

За определување на концентрацијата од олово во вода за пиење потребна е метода што може да детектира олово во делови од милијарда. Селективноста е, исто така, важна бидејќи други метални јони се присутни во значително поголеми концентрации. Атомска апсорпциона спектроскопија со графитна печка е вообичаено употребувана метода за определување на олово во води за пиење бидејќи ги исполнува овие спецификации. Истата метода се употребува и за определување на олово во крв, каде способноста за детектирање ниски концентрации од олово во неколку микролитри примерок е од особена важност.

3Д Развивање на постапка

После изборот на метода, неопходно е да се развие постапка која ќе ги исполни целите на анализата. Во развивање на постапката, се обрнува големо внимание на отстранување на интерференциите, изборот и калибрирање на опремата, стандардизирање на методата, добивање на репрезентативен примерок и валидација на методата.

3Д. 1 Компензирање (отстранување) на интерференции

Точноста на методата зависи од нејзината селективност кон аналитот. Меѓутоа, дури и кај најдобрите методи се сретнуваат интерференти кои придонесуваат во измерениот сигнал. Потенцијалните интерференти може да бидат присутни во самиот примерок или во реагенсите кои се употребуваат за време на анализата. Во овој дел е даден краток осврт на минимизирањето на два извори на интерференција.

Во отсуство на интерферент, вкупниот сигнал измерен за време на анализата, $S_{\text{вкупна}}$, е збир од сигналот од аналитот и сигналот од реагенсите, $S_{\text{реагенс}}$

$$S_{\text{вкупна}} = S_A + S_{\text{реагенс}} = kn_A + S_{\text{реагенс}} \quad (\text{метода на вкупна анализа}) \quad 3.9$$

$$S_{\text{вкупна}} = S_A + S_{\text{реагенс}} = kC_A + S_{\text{реагенс}} \quad (\text{концентрациска метода}) \quad 3.10$$

Без одделно определување на $S_{\text{реагенс}}$, равенствата 3.9 и 3.10 не може да се решат за моловите или концентрацијата од аналит. Придонесот од $S_{\text{реагенс}}$ се определува со мерење на сигналот од реагенс или од **слепата проба за методата** која не го содржи примерокот. На пример, постапка во која примерок од 0,1 g се раствора во 100 mL растворувач. Откако примерокот е растворен, се додаваат реагенси и се мери сигналот. Слепата проба од реагенси се приготвува со изоставање на примерокот и додавање на сите реагенси во 100 mL растворувач. Кога примерокот е течност или е во раствор, еквивалентен волумен од инертен растворувач го заменува примерокот. Кога еднаш $S_{\text{реагенс}}$ е познат, лесно е да се коригира $S_{\text{вкупно}}$ за придонесот на реагенсите во вкупниот сигнал.

Компензирање за интерференција во матрицата на примерокот е потешко. Ако се познати идентитетот и концентрацијата од интерферентите, тогаш тие може да се додадат во слепата проба од реагенсите. Меѓутоа, во поголемиот број анализи, идентитетот или концентрацијата на интерферентите во матрицата не се познати и нивниот придонес кон $S_{\text{вкупно}}$ не е вклучен во $S_{\text{реагенс}}$. Наместо тоа, сигналот од интерферентите се вклучува како додатен термин

$$S_{\text{вкупна}} = k_A n_A + k_I n_I + S_{\text{реагенс}} \quad (\text{метода на вкупна анализа}) \quad 3.11$$

$$S_{\text{вкупна}} = k_A C_A + k_I C_I + S_{\text{реагенс}} \quad (\text{концентрациска метода}) \quad 3.12$$

слепа проба за метода

Примерок кој ги содржи сите компоненти од матрицата со исклучок на аналитот.

Решавањето на равенството 3.11 или на 3.12, за количеството од аналит, може да се постигне со разделување на аналитот и интерферентот пред анализата, така што ќе се елиминира термот за интерферентот. Методите за постигнување на ова разделување се разгледуваат во поглавје 7.

Алтернативно, равенствата 3.11 или 3.12 може да се решат за количествата и од аналитот и од интерферентот. Меѓутоа, за да се направи тоа, треба да се добијат две независни вредности за $S_{\text{вкупна}}$. Употребувајќи концентрациска метода, на пример, се добиваат две равенства

$$S_{\text{вкупна},1} = k_{A,1}C_A + k_{I,1}C_I + S_{\text{реагенс},1}$$

$$S_{\text{вкупна},2} = k_{A,2}C_A + k_{I,2}C_I + S_{\text{реагенс},2}$$

кои може да бидат решени истовремено за C_A и C_I . Овој третман е општ. Составот на растворот со вкупно n аналити и интерференти може да се определи со мерење на n независни сигнали и истовремено решавање на n независни равенства со општата форма од равенствата 3.11 или 3.12.

Пример

Пример 3.3

Анализиран е примерок, за концентрацијата од два аналити, А и В, под две типа на услови. Под услов 1, калибрационите осетливости се

$$k_{A,1} = 76 \text{ ppm}^{-1} \quad k_{B,1} = 186 \text{ ppm}^{-1}$$

а за услов 2

$$k_{A,2} = 33 \text{ ppm}^{-1} \quad k_{B,2} = 243 \text{ ppm}^{-1}$$

Сигналите под двата типа услови се

$$S_{\text{вкупна},1} = 33,4 \quad S_{\text{вкупна},2} = 29,7$$

Опреди ги концентрациите од А и В. Претпоставка е дека $S_{\text{реагенс}}$ е нула под двата услови.

РЕШЕНИЕ

Употребувајќи го равенството 3.12 се запишуваат следните паралелни равенства

$$33,4 = (76 \text{ ppm}^{-1})C_A + (186 \text{ ppm}^{-1})C_B$$

$$29,7 = (33 \text{ ppm}^{-1})C_A + (243 \text{ ppm}^{-1})C_B$$

Множејќи го првото равенство со односот 33/76 се добиваат две равенства

$$14,5 = (33 \text{ ppm}^{-1})C_A + (80,8 \text{ ppm}^{-1})C_B$$

$$29,7 = (33 \text{ ppm}^{-1})C_A + (243 \text{ ppm}^{-1})C_B$$

Одземајќи го првото равенство од второто, се добива

$$15,2 = (162,2 \text{ ppm}^{-1})C_B$$

Решавајќи за C_B , се добива концентрацијата од В како 0,094 ppm. Со замена на оваа концентрација во било кое од двете почетни равенства, се добива концентрацијата од А, C_A , како 0,21 ppm.

3Д.2 Калибрација и стандардизација

Аналитичките хемичари прават разлика помеѓу калибрација и стандардизација.⁹ При **калибрацијата**, со употреба на стандард, за кој се знае дека дава точен сигнал, се потврдува дека опремата или инструментите, кои се употребуваат за мерење на сигналот, работат правилно. Вагите, на пример, се калибрираат употребувајќи стандардна тежина чијашто маса може да се споредува со интернационално прифатениот прототип за килограм од платина и иридиум.

Стандардизација е процес на експериментално определување на врската помеѓу сигналот и количеството од аналит (вредноста од k во равенствата 3.1 и 3.2). За методата на вкупна анализа, стандардизацијата најчесто е дефинирана со стехиометријата на хемиската реакција, одговорна за сигналот. Меѓутоа, за концентрациските методи, врската помеѓу сигналот и концентрацијата од аналитот е теоретска функција која не може да се пресмета без експериментални мерења. За да се стандардизира методата, вредноста од k се определува со мерење на сигналот од еден или повеќе стандарди, од кои секој содржи позната концентрација од аналит. Кога се употребуваат неколку стандарди со различна концентрација од аналитот, резултатот најдобро се прикажува визуелно, со цртање на зависноста на $S_{\text{вкупно}}$ од концентрацијата на аналитот во стандардите. Ваков графички приказ е познат како **калибрациона крива**. Подетална дискусија за калибрацијата и стандардизацијата се дадени во поглавје 5.

3Д.3 Земање примерок

Изборот на соодветна метода помага во изведбата на точна анализа. Меѓутоа, тоа не гарантира дека резултатот од анализата е доволен за да се реши проблемот кој се истражува или дека предложениот одговор ќе биде точен. Овие аспекти на анализата се под директно влијание на начинот на земање примероци за анализа.

Соодветна стратегија за земање примерок овозможува земање примероци кои се репрезентативни на материјалот од кој се земени. Пристрасно или нерепрезентативно земање примерок и загадување на примероците за време на нивното земање или подоцна, се два извори на грешки при земање примерок, кои можат да доведат до значителни грешки. Важно е да се воочи дека грешките при земање примерок се целосно независни од грешките при анализата. Како резултат, грешките при земање примерок не можат да бидат коригирани со примена на слепа проба од реагенси. Подетална дискусија за земањето примерок се наоѓа во поглавје 7.

3Д.4 Валидација

Пред да може да се добие корисна аналитичка информација, неопходно е да се покаже дека дадената постапка овозможува добивање на прифатливи резултати. **Валидација** е проценка дали прецизноста и точноста добиена со примена на постапката, се соодветни за проблемот. Покрај тоа, со валидацијата се обезбедува запишана постапка со доволно детали, што овозможува различни аналитичари или лаборатории кои ја применуваат истата постапка да добиваат споредливи резултати. Идеално, валидацијата употребува стандарден примерок чијшто состав е близок на примерокот за кој е развиена постапката. Споредбата на паралелни анализи може да се употреби за проценување на прецизноста и точноста на постапката. Во отсуство на соодветни стандарди, точноста може да се процени споредувајќи ги резултатите добиени со новата метода со оние добиени употребувајќи метода со позната точност. Во поглавје 14 е дадена подетална дискусија за техниките на валидација.

калибрација

Процес при кој се потврдува дека сигналот измерен од дел од опремата или инструментот е правилен.

стандардизација

Процес на воспоставување врска помеѓу количеството од аналит и сигналот на методата.

калибрациона крива

Резултат од стандардизација со графички приказ како сигналот од методата се менува со промена на количеството од аналит.

валидација

Процес на потврдување дека постапката дава прифатливи резултати

обезбедување на квалитет и контрола на квалитет

Овие чекори се преземаат како гаранција дека спроведената работа во аналитичката лабораторија дава прифатливи резултати; исто така познато како QA/QC.

3Г Протоколи

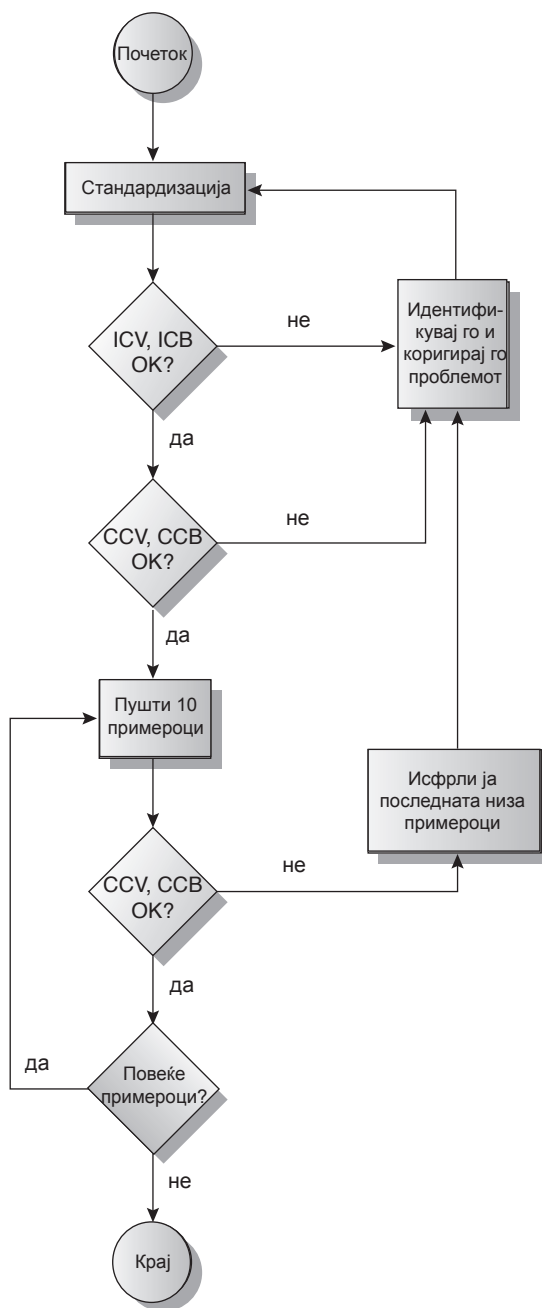
Претходно беше кажано дека протокол е низа запишани строги инструкции, кои специфицираат егзактна постапка која мора да се следи за резултатите да бидат прифатливи за агенцијата која го специфицирала протоколот. Покрај сите аспекти што се земени предвид при разработка на постапката, протоколот содржи и многу јасни инструкции во врска со внатрешните и надворешните постапки за **обезбедување на квалитет и контрола на квалитетот (QA/QC)**.¹⁰ Внатрешните QA/QC вклучуваат чекори што се преземаат за проверка на точноста и прецизноста на аналитичката работа во дадена лабораторија. Надворешните QA/QC вообичаено вклучуваат процес при кој лабораторијата се сертифицира од страна на надворешна агенција.

Како пример, прикажани се накратко некои од барањата на протоколот од „Договорот за лабораториска програма“ (CLP), во состав на Агенцијата за заштита на животната средина, за анализа на метали во траги во водни раствори со атомска апсорпциона спектрометрија со графитна печка. Според протоколот од CLP (слика 3.7) потребно е дневно стандардизирање со слепа проба од реагенсите и три стандарди, од кои едниот е на потребната граница на детекција според договорот на лабораторијата. Добиените калибрациони криви потоа се потврдуваат со анализирање на примероци за првично калибрационно потврдување (ICV) и првична калибрациона слепа проба (ICB). Забележаните концентрации од примерокот за ICV мора да се наоѓаат во $\pm 10\%$ од очекуваната концентрација. Ако концентрацијата се најде надвор од оваа граница, анализата мора да биде запрена, проблемот да биде идентификуван и коригиран пред да се продолжи.

После успешно анализирање на примероците за ICV и ICB, стандардизацијата се потврдува со анализирање на примерок за постојано калибрационно потврдување (CCV) и постојана калибрациона слепа проба (CCB). И резултатите за CCV мора да бидат во граници од 10% од очекуваната концентрација. Повторно, ако концентрацијата од CCV се најде надвор од воспоставените граници, анализата мора да биде запрена, проблемот идентификуван и коригиран, а системот се стандардизира како што претходно беше опишано. CCV и CCB се анализираат пред првиот и после последниот примерок и после секоја низа од десет примероци. Секогаш кога CCV или CCB се неприфатливи, резултатот од најновата низа од десет примероци се отфрла, системот се стандардизира и примероците повторно се анализираат. Со следење на овој протокол, секој резултат е подвргнат на успешна контрола на стандардизација. Иако не е прикажано на Слика 3.7, CLP содржи и детални инструкции кои се однесуваат на анализата на паралелни проби или разделени примероци и употребата на отскокнувачки тестови (spikes) за точноста.

3Е Важноста на аналитичката методологија

Важноста на аналитичката методологија доаѓа до израз при испитувањето на резултатите од програмите за следење на животната средина. Целта на програмите за следење е да се определи сегашната состојба на еколошките системи и да се проценат долгорочните движења во квалитетот на системот. Ова се лабави и слабо дефинирани цели. Во многу случаи, ваквите истражувања започнуваат без вистински согледувања за прашањата кои треба да бидат одговорени со добиените резултатите. Ова не претставува изненадување бидејќи тешко е да се формулираат прашања во отсуство на првични информации во врска со системот. Но, без грижливо планирање и со слаба експериментална разработка, може да се добијат податоци со мала вредност. Овие ризици се гледаат во програмата за следење на системот во заливот Chesapeake.

**Слика 3.7**

Шематски дијаграм на дел од протоколот од Договорот за лабораториска програма за анализа на метали во траги со атомска спектрофотометрија со графитна печка, како што е специфицирано од Агенцијата за заштита на животната средина. (Крајенки: ICV = првично калибрационно потврдување; ICB = првична калибрациона слепа проба; CCV = континуирано калибрационно потврдување; CCB = континуирана калибрациона слепа проба)

Овој програм за истражување, насочен кон испитување на хранливите материји и токсичните загадувачи во заливот Chesapeake, бил започнат во 1984 како здружена активност помеѓу федералната влада, владите од државите Мериленд, Вирџинија и Пенсилванија, и областа Колумбија. Извештајот од 1989 за некои од проблемите со овој програм, ги истакнува тешкотиите кои се вообичаени за многу програми за следење.¹¹

Пред почетокот на програмата за следење во заливот Chesapeake, мало внимание било посветено на соодветниот избор на аналитички методи, најмногу затоа што не била специфицирана намената на резултатите од следењето. Првично избраните аналитички методи биле оние стандардни методи претходно одобрени од ЕРА. Во многу случаи се покажало дека овие методи не се соодветни за проекти за следење (мониторинг). Поголемиот дел од методите одобрени од ЕРА се развиени за детекција на загадувачи на законски максимално дозволените концентрации. Но, концентрациите од овие загадувачи во природните води, често, се многу под границата на детекција на методите од ЕРА. На пример, стандардната метода одобрена од ЕРА за фосфати има граница на детекција од 7,5 ppb. Бидејќи вистинските концентрации од фосфати во заливот Chesapeake најчесто биле под нивото на детекција од ЕРА, ЕРА методата не давала корисни информации. Од друга страна, неодобрената варијанта на ЕРА методата, често употребувана во хемиската океанографија, има граница на детекција од 0,06 ppb. Во други случаи, како при елементарна анализа на јаглерод, азот и фосфор во честички, постапките одобрени од ЕРА даваат послаба репродукцибилност отколку неодобрените методи.



ЗЖ КЛУЧНИ ТЕРМИНИ

анализа (сѝр. 36)

аналит (сѝр. 36)

валидација (сѝр. 47)

граница на детекција (сѝр. 39)

издржливост (сѝр. 42)

калибрација (сѝр. 47)

калибрациона крива (сѝр. 47)

концентрациска техника (сѝр. 38)

коефициент на селективност (сѝр. 40)

матрица (сѝр. 36)

метода (сѝр. 36)

методска слепа проба (сѝр. 45)

мерење (сѝр. 36)

обезбедување на квалитет и контрола на квалитет (сѝр. 48)

определување (сѝр. 36)

осетливост (сѝр. 39)

постапка (сѝр. 36)

прецизност (сѝр. 39)

протокол (сѝр. 37)

робустност (сѝр. 42)

селективност (сѝр. 40)

сигнал (сѝр. 37)

стандардизација (сѝр. 47)

техника (сѝр. 36)

техника на вкупна анализа (сѝр. 38)

точност (сѝр. 38)



33 ПРЕГЛЕД

Секоја дисциплина има своја терминологија. Моносите за успешно истражување во аналитичката хемија се подобруваат ако се совлада јазикот што го употребуваат аналитичките хемичари. Нужно е да се разјаснат разликите помеѓу аналит и неговата матрица, техника и метода, постапка и протокол, и техника на вкупна анализа и концентрациска техника.

Изборот на аналитичките методи се темели на критериуми како што се точност, прецизност, осетливост, селективност, робустност, издржливост, количество на достапен примерок, коли-

чество од аналит во примерокот, време, цена и достапна опрема. Овие критериуми не се меѓусебно независни а често е неопходно да се воспостави прифатлива рамнотежа помеѓу нив.

Во развивањето на постапка или протокол, разгледувано е отстранувањето на интерферентите, калибрирање на инструментите и стандардизирање на методата, земање на соодветен примерок и валидација на анализата. Лошо разработени постапки и протоколи даваат резултати кои не се доволно добри за потребите на анализата.



3S ЗАДАЧИ

1. Кога се работи со цврст примерок, често е неопходно да се преведе анализот во раствор со растворање на примерокот во соодветен растворувач. Заостанатите цврсти онечистувачи, пред продолжување на анализата, се отстрануваат со филтрација. Во типична метода на вкупна анализа, во постапката може да се прочита:

После растворање на примерокот во лабораториска чаша, остатокот се отстранува со поминување на растворот, кој го содржи анализот, низ филтерна хартија, а филтратот се собира во чист ерленмаер. Исплакни ја чашата со неколку мали порции од растворувач, помини го растворот низ филтерната хартија и собери го во истиот ерленмаер. Конечно, исплакни ја филтерната хартија со неколку порции од растворувач, собирајќи го растворот во истиот ерленмаер.

Меѓутоа, за типична концентрациска метода, постапката може да кажува:

После растворање на примерокот во лабораториска чаша, отстрани ги цврстите онечистувања со филтрирање на дел од растворот кој го содржи анализот. Собери ги и отстрани ги првите неколку милилитри од раствор пред да собереш примерок од приближно 5 mL за понатамошна анализа.

Објасни зошто овие две постапки се различни.

2. Оптимален интервал на работа на позната концентрациска метода е кога концентрацијата од анализот е приближно 10 ppb.
- a. Ако волуменот за земање примерок е 0,5 mL, приближно колку маса од анализот била измерена?
- b. Ако анализот е присутен со 10 % w/v, како ќе го приготвиш примерокот за анализа?
- v. Повтори за случајот во кој анализот е присутен со 10 % w/w.
- г. Базирано на твоите резултати, коментирај за подобноста на оваа метода за анализа на главен анализот.
3. Аналитичар треба да го процени потенцијалниот ефект на интерферентот, I, врз квантитативната анализа на анализот, A. Започнува со мерење на сигналот од примерок во кој не е присутен интерферент и анализот е присутен со концентрација од 15 ppm, добивајќи просечен сигнал од 23,3 (произволни единици). Кога се анализира примерок во кој анализот е отсутен и интерферентот е присутен со концентрација од 25 ppm, добива сигнал од 13,7.
- a. Каква е осетливоста за анализот?
- b. Каква е осетливоста за интерферент?
- v. Каква е вредноста на коефициентот на селективност?
- г. Дали методата е поселективна за анализот или интерферентот?
- д. Колку е максималната концентрација од интерферент во однос на онаа од анализот (т.е. [интерферент]/[анализ]), ако грешката на анализата треба да биде помала од 1 %?
4. Определувана е концентрацијата од анализот во примерок. Под условите на анализата, осетливоста е $17,2 \text{ ppm}^{-1}$. Колку е концентрацијата од анализот ако $S_{\text{вкупно}}$ е 35,2, а $S_{\text{реагенс}}$ е 0,6?
5. За метода за анализа на Ca^{2+} во вода, присуството на Zn^{2+} е интерференција. Кога концентрацијата од Ca^{2+} е 50 пати поголема од онаа на Zn^{2+} , анализата на Ca^{2+} дава релативна грешка од -2,0 %. Колку е вредноста на коефициентот на селективност за оваа метода.
6. Квантитативната анализа на редуциран глутатион во крв се компликува во присуството на многу потенцијални интерференти. Во едно истражување, кога се анализира раствор со 10 ppb глутатион и 1,5 ppb аскорбинска киселина, сигналот бил 5,43 пати поголем од оној добиен со анализата на 10 ppb глутатион.¹² Колку е коефициентот на селективност за оваа анализа? Во истото истражување утврдено е дека кога се анализира раствор од 350 ppb метионин и 10 ppb глутатион, сигналот бил 0,906 пати помал од оној добиен со анализата на 10 ppb глутатион. Колку е коефициентот на селективност за оваа анализа? На кој начин овие интерференти се однесуваат различно?
7. Oungpipat и Alexander опишале нова метода за определување на концентрацијата од гликолна киселина (GA) во мноштво од примероци, вклучувајќи ги и физиолошките флуиди, како урина.¹³ Во присуство само на GA, сигналот е даден како

$$S_{\text{проба},1} = k_{\text{GA}} C_{\text{GA}}$$

а во присуство и на гликолна киселина и на аскорбинска киселина (AA), сигналот е

$$S_{\text{проба},2} = k_{\text{GA}} C_{\text{GA}} + k_{\text{AA}} C_{\text{AA}}$$

Кога концентрацијата од гликолна киселина е $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, а концентрацијата од аскорбинска киселина е $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, било најдено дека односот помеѓу двата сигнали е

$$\frac{S_{\text{проба},2}}{S_{\text{проба},1}} = 1,44$$

- a. Употребувајќи го односот помеѓу двата сигнали, определи ја вредноста на односот на селективност

$$K_{\text{GA,AA}} = \frac{k_{\text{AA}}}{k_{\text{GA}}}$$

- b. Дали е методата поселективна кон гликолната киселина или кон аскорбинската киселина?

- v. Ако концентрацијата од аскорбинска киселина е $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, која е најмалата концентрација од гликолна киселина што може да се определи, при што грешката од неземањето предвид на сигналот од аскорбинска киселина да е помала од 1 %?

8. Ibrahim и соработниците развиле нова метода за квантитативна анализа на хипоксантин, природно соединение на некои нуклеински киселина.¹⁴ Дел од нивното истражување е проценката на селективноста на методата за хипоксантин во присуство на неколку можни интерференти, вклучувајќи ја и аскорбинската киселина.
- Кога се анализира $1,12 \cdot 10^{-6}$ М раствор од хипоксантин, авторите добиле сигнал од $7,45 \cdot 10^{-5}$ ампери (А). Колку е осетливоста за хипоксантин? Се претпоставува дека сигналот бил коригиран со слепата проба за методата.
 - Кога раствор кој содржи $1,12 \cdot 10^{-6}$ М хипоксантин и $6,5 \cdot 10^{-5}$ М аскорбинска киселина е анализиран, добиен е сигнал од $4,04 \cdot 10^{-5}$ А. Колку е коефициентот на селективност за оваа метода?
 - Дали е методата поселективна кон хипоксантин или кон аскорбинска киселина?
 - Колку е најголемата концентрација од аскорбинска киселина што може да биде присутна ако хипоксантин со концентрацијата од $1,12 \cdot 10^{-6}$ М треба да се определи со точност од ± 1 %?

9. Анализиран бил примерок за концентрацијата на два аналити, С и D, под два типа на услови. Под услов 1 калибрационите осетливости се

$$k_{C,1} = 23 \text{ ppm}^{-1} \quad k_{D,1} = 415 \text{ ppm}^{-1}$$

а за услов 2

$$k_{C,2} = 115 \text{ ppm}^{-1} \quad k_{D,2} = 45 \text{ ppm}^{-1}$$

Сигналите под двата типа на услови се

$$S_{\text{вкупно},1} = 78,6 \quad S_{\text{вкупно},2} = 47,9$$

Опреди ја концентрацијата од С и D. Се претпоставува дека $S_{\text{реагенс}}$ е нула под двата услови.

10. Испитај постапка од *Standard Methods for the Analysis of Water and Wastewaters* (или друг прирачник за стандардни аналитички методи) и идентификувај ги чекорите преземени за да се отстрани влијанието на интерферентите, да се калибрира опремата и инструментите, да се стандардизира методата и да се добие репрезентативен примерок.



ЗИ ПРЕДЛОЖЕНА ЛИТЕРАТУРА

Следните статии даваат алтернативни шеми за класифицирање на аналитичките методи

Booksh, K. S.; Kowalski, B. R. "Theory of Analytical Chemistry," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 782A–791A.

Phillips, J. B. "Classification of Analytical Methods," *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1463A–1470A.

Valcárcel, M.; Luque de Castro, M. D. "A Hierarchical Approach to Analytical Chemistry," *Trends Anal. Chem.*, **1995**, 14, 242–250.

Повеќе детали за проценка на аналитичките методи можат да се најдат во

Wilson, A. L. "The Performance-Characteristics of Analytical Methods," Part I-*Talanta*, **1970**, 17, 21–29; Part II-*Talanta*, **1970**, 17, 31–44; Part III-*Talanta*, **1973**, 20, 725–732; Part IV-*Talanta*, **1974**, 21, 1109–1121.

Неколку текстово обезбедуваат бројни примери за аналитички постапки за специфични аналити во добро дефинирани матрици

Basset, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; et al. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th ed. Longman: London, 1981.

Csuros, M. *Environmental Sampling and Analysis for Technicians*, Lewis: Boca Raton, 1994.

Keith, L. H., ed. *Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods*, Lewis: Boca Raton, 1996.

Rump, H. H.; Krist, H. *Laboratory Methods for the Examination of Water, Wastewater and Soil*. VCH Publishers: New York, 1988.

Standard Methods for the Analysis of Waters and Wastewaters, 19th ed. American Public Health Association: Washington, DC, 1995.



3J РЕФЕРЕНЦИ

- Taylor, J. K. *Anal. Chem.* **1983**, 55, 600A–608A.
- Fitch, A.; Wang, Y.; Mellican, S.; et al. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 727A–731A.
- Basset, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; et al. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th ed. Longman: London, 1981, p. 8.
- Ingle, J. D.; Crouch, S. R. *Spectrochemical Analysis*. Prentice-Hall: Englewood, NJ, 1988, pp. 171–172.
- Barnett, N. W.; Bowser, T. A.; Gerardi, R. D.; et al. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 318, 309–317.
- Rogers, L. B. *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 3–6.
- (a) Sandell, E. B.; Elving, P. J. In Kolthoff, I. M.; Elving, P. J., eds. *Treatise on Analytical Chemistry*, Interscience: New York; Part 1, Vol. 1,

Chapter 1, pp. 3–6; (b) Potts, L. W. *Quantitative Analysis—Theory and Practice*. Harper and Row: New York, 1987, p. 12.

- Valcárcel, M.; Ríos, A. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 781A–787A.
- Valcárcel, M.; Ríos, A. *Analyst*, **1995**, 120, 2291–2297.
- (a) Amore, F. *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1105A–1110A; (b) Taylor, J. K. *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1588A–1593A.
- D'Elia, C. F.; Sanders, J. G.; Capone, D. G. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 768–774.
- Jiménez-Prieto, R.; Velasco, A.; Silva, M.; et al. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 269, 273–279.
- Oungpipat, W.; Alexander, P. W. *Anal. Chim. Acta* **1994**, 295, 36–46.
- Ibrahim, M. S.; Ahmad, M. E.; Temerk, Y. M.; et al. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 328, 47–52.



Поглавје 4

Анализа на аналитички податоци

Критериумите според кој се оценуваат мерењата и резултатите се диктирани од потребите на самата анализа. Регулаторните агенции, на пример, поставуваат строги критериуми поврзани со квалитетот на мерењата и резултатите кои се добиваат од нив. Ова е оправдано за случаи кога се создава протокол за различни регулативи. Од друга страна, пак, во органската синтеза, анализите не мора да бидат толку строго контролирани, и на хемичарите им се остава простор да ги прилагодуваат постапките.

Кога се развива и валидира една аналитичка метода, обично се прават три одделни разгледувања поврзани со експерименталната грешка.¹ Прво, пред да се започне со анализата, се проценуваат грешките поврзани со секое мерење, за да се процени дали нивниот кумулативен ефект може да ја ограничи применливоста на анализата. Потоа, препознаените грешки за кои се смета дека може да влијаат врз резултатите, се минимизираат. Второ, во текот на анализата, процесот на мерење се следи за да се обезбеди негова контрола. И трето, на крајот од анализата квалитетот на мерењата и резултатите се проценуваат и споредуваат според првично поставените критериуми.

Оваа поглавје претставува вовед во изворите и проценката на грешките при аналитички мерења, во влијанието на грешката при мерењата врз резултатите и во статистичката анализа на податоци.

4A Карактеризирање на мерењата и на резултатите

Да започнеме со едноставен квантитативен проблем за кој е потребно да се изведе мерење. Прашањето кое се поставува е – Колкава е масата на еден цент? Ако се размислува за експериментален одговор, може да се заклучи дека прашањето не е прецизно. Дали се мери масата на еден цент кој е во оптек во САД, во Канада или, пак, дали е воопшто битно за која држава се работи? Со оглед на тоа што составот на паричката може да варира од држава до држава, да се ограничимо на монети исковани во САД. Треба да се земат и други работи предвид. На пример, ковани пари се леат на неколку локации во САД (означено со буквата под датумот во долниот десен агол на лицето од монетата). Со оглед на тоа што не се очекува да постои разлика помеѓу монетите исковани на различни локации, овој факт се занемарува. Дали постои причина поради која може да се очекува дека ќе постои разлика во масата помеѓу новите монети кои сè уште не се пуштени во оптек и оние кои се во оптек? Одговорот на ова прашање не е толку очигледен. Затоа, за да се поедностави проблемот, прашањето се поставува на следниот начин – Колкава е просечната маса на еден цент кој се наоѓа во оптек во САД? На ова, може да се одговори експериментално.

Добар начин за отпочнување на анализата е да се соберат почетни податоци. Во табела 4.1 покажани се експериментално добиените маси на неколку центи. Гледајќи во овие податоци, веднаш се гледа дека одговорот на прашањето не е толку едноставен. Односно, не може да се користи масата на една од овие монети, за да се донесе заклучок за масата на било која паричка (иако може да се заклучи дека паричките тежат најмалку 3 g). Сепак, овие податоци може да се опишат, доколку се постави мерка за интервалот во кој податоците се расејуваат околу централната вредност.

4A.1 Мерки за централна тенденција

Еден од начините на кој податоците во табела 4.1 може да се опишат е со претпоставката дека масите на измерените монети се расеани околу некаква централна вредност која би можела да се смета за најдобра проценка за вистинската маса. Средната вредност и медијанта претставуваат вообичаени величини со кои може да се процени централната тенденција.

Средна вредност Средната вредност, $\bar{X}$, претставува нумеричка величина која се добива доколку сумата на индивидуалните мерења се подели со бројот на мерењата

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

во горната равенка X_i претставува резултат од i -тото мерење, а n претставува вкупниот број на направени мерења.

Табела 4.1 Маси на седум монети од еден цент кои се во оптек во САД

монета	маса g
1	3,080
2	3,094
3	3,107
4	3,056
5	3,112
6	3,174
7	3,198

средна вредност
Просечната вредност за едно
множество од податоци $\bar{X}$.

Пример 4.1

Колкава е средната вредност за податоците во табела 4.1?

РЕШЕНИЕ

За да се пресмета средната вредност, прво треба да се пресмета збирот од сите мерења

$$3,080 + 3,094 + 3,107 + 3,056 + 3,112 + 3,174 + 3,198 = 21,821$$

и да се подели со вкупниот број на мерења

$$\bar{X} = \frac{21,821}{7} = 3,117\text{g}$$

Средна вредност (просечна вредност) претставува вообичаен начин за проценка на централната тенденција. Таа не се смета за независна величина, затоа што екстремните вредности, оние кои се многу поголеми или многу помали од останатите податоци, можат во голема мерка да влијаат врз нејзината вредност. На пример, ако по грешка, масата на третата монета е запишана како 31,07 g наместо како 3,108 g, средната вредност ќе се промени од 3,117 g на 7,112 g.

Медијана Медијаната, X_{med} , претставува вредност која се наоѓа на средината од низата кога податоците се подредени по вредност, од најмал кон најголем. Кога во податоците има нечифтен број на мерења, тогаш медијаната претставува вредност што се наоѓа на средината од низата. За чифтен број на мерења, медијаната претставува средна вредност помеѓу $n/2$ мерењето и $(n/2) + 1$ мерењето, каде n претставува бројот на мерења.

медијана

Во подредено, по вредност, множество од податоци, медијаната го дели множеството така што половината од податоците се поголеми од медијаната ($\bar{X}_{\text{med}}$), а половината се помали.

Пример 4.2

Колкава е медијаната за податоците во табела 4.1?

РЕШЕНИЕ

За да се определи медијаната, треба да се подредат податоците по вредност, од најмал кон најголем.

$$3,056 \quad 3,080 \quad 3,094 \quad 3,107 \quad 3,112 \quad 3,174 \quad 3,198$$

Кога вкупниот број на мерења е седум, медијаната претставува четвртата вредност во подреденото множество од податоци и таа изнесува 3,107.

Како што беше показано со примерите 4.1 и 4.2, средната вредност и медијаната даваат слична проценка за централната тенденција кога податоците не се разликуваат многу. Медијаната, сепак, претставува поробусна величина за проценка на централната тенденција бидејќи е во помала мерка осетлива на присуството на екстремни вредности. На пример, доколку се направи истата грешка при запишување на податоците, која беше опишана за средната вредност, вредноста на медијаната ќе се промени од 3,107 g на 3,112 g.

4A.2 Мерки на расејување

Ако средната вредност и медијаната претставуваат мерки за централна тенденција на масата на монетите, тогаш расејувањето на индивидуалните мерења мора да претставува проценка за различноста во масите на монетите. Иако расејувањето често пати се дефинира во однос на некоја од мерките за централна тенденција, нејзината вредност е независна од мерката за централна тенденција.

ранг

Рангот претставува разлика помеѓу најголемата и најмалата вредност во множеството од податоци (w).

Промената на секое од мерењата во иста насока, со додавање или со одземање на една иста вредност, ја променува средната вредност или медијаната, но нема да ја промени вредноста на мерката за расејување.

Ранг Рангот, w , се дефинира како разлика помеѓу најголемата и најмалата вредност во едно множество податоци

$$\text{Ранг} = w = X_{\text{најголемо}} - X_{\text{најмало}}$$

Рангот дава информација за опсегот во кој се наоѓаат мерењата во едно множество од податоци, но не дава никаква информација за распределбата на индивидуалните мерења. Рангот за податоците од табела 4.1 претставува разлика помеѓу вредностите 3,199 g и 3,056 g.

$$w = 3,199 \text{ g} - 3,056 \text{ g} = 0,142 \text{ g}$$

стандардна девијација

Статистичка мерка за „средното“ отстапување на податоците од средната вредност (s)

Стандардна девијација Апсолутната **стандардна девијација**, s , ја опишува расеаноста на податоците на индивидуалните мерења околу средната вредност и е дадена со следната равенка

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad 4.1$$

во горната равенка X_i претставува резултат од i -тото мерење, а n претставува вкупниот број на направени мерења, а $\bar{X}$ ја претставува средната вредност. Често пати се користи и релативната стандардна девијација s_r која е дадена подолу.

$$s_r = \frac{s}{\bar{X}}$$

Процентот на релативна стандардна девијација се добива со множење на вредноста за s_r со 100 %.

Пример

Пример 4.3

Да се пресметаат стандардната девијација, релативната стандардна девијација, како и процентот на релативната стандардна девијација за податоците во табела 4.1?

РЕШЕНИЕ

За да се пресмета стандардната девијација, потребно е да се пресмета разликата помеѓу средната вредност (3,117; види пример 4.1) и секое поединечно мерење, да се пресмета квадратот на секоја од разликите и да се соберат разликите (броителот во равенката 4.1)

$$\begin{aligned} (3,080 - 3,117)^2 &= (-0,037)^2 = 0,00137 \\ (3,094 - 3,117)^2 &= (-0,023)^2 = 0,00053 \\ (3,107 - 3,117)^2 &= (-0,010)^2 = 0,00010 \\ (3,056 - 3,117)^2 &= (-0,061)^2 = 0,00372 \\ (3,112 - 3,117)^2 &= (-0,005)^2 = 0,00003 \\ (3,174 - 3,117)^2 &= (+0,057)^2 = 0,00325 \\ (3,198 - 3,117)^2 &= (+0,081)^2 = 0,00656 \end{aligned}$$

Стандардната девијација се добива откако добиената сума на квадратите ќе се подели со $n - 1$, при што n претставува вкупниот број на мерења и откако ќе се извади квадратен корен од добиената вредност.

$$s = \sqrt{\frac{0,01556}{7 - 1}} = 0,051$$

Релативната стандардна девијација и процентите релативна стандардна девијација изнесуваат

$$s_r = \frac{0,051}{3,117} = 0,016$$

$$s_r (\%) = 0,016 \times 100\% = 1,6\%$$

Многу полесно е да се пресмета стандардната девијација со калкулатор, кој поседува напредни функции.*

Варијанца Друга вообичаена мерка за расејување претставува квадратот од стандардната девијација, односно **варијанцата**. Инаку, почесто се користи стандардната девијација од варијанцата поради тоа што стандардната девијација поседува исти единици како и средната вредност.

варијанца

стандардна девијација на квадрат (s^2)

Пример

Пример 4.4

Да се пресмета варијанцата за податоците во табела 4.1

Решение

$$\text{Варијанца} = s^2 = (0,051)^2 = 0,0026$$

4Б Карактеризирање на експерименталната грешка

Имајќи предвид дека податоците за масата на монетите може да се карактеризираат со мерката за централна тенденција и со мерката за расеаност, се поставуваат две прашања. Прво, дали мерката за централна тенденција навистина ја претставува вистинската или очекуваната вредност? Второ, зошто податоците се расеани околу централната вредност? Грешките поврзани со мерките за централна тенденција ја отсликуваат точноста на анализата, а прецизноста на изведената анализа се определува со грешките поврзани со расеаноста на податоците.

4Б.1 Точност

Точноста претставува мерка за тоа колку е блиска мерката за централна тенденција со вистинската или со очекуваната вредност μ .† Точноста обично се изразува како апсолутна грешка

$$E = \bar{X} - \mu \quad 4.2$$

или како процент релативна грешка E_r .

$$E_r = \frac{\bar{X} - \mu}{\mu} \times 100 \quad 4.3$$

*Поголем број на калкулатори со напредни функции поседуваат вградени функции со кои може да се пресмета стандардната девијација, едно од нив одговара на равенката 4.1. Со користење на Прирачникот за употреба на калкулаторот, ќе може да го најдете вистинското копче.

†Според постојните конвенции, експерименталните параметри се означуваат со латинични букви, а буквите од грчката азбука се користат за означување на вистинските вредности. На пример, експериментално определената средна вредност се означува со $\bar{X}$, а соодветната вистинска вредност се означува со μ . Слично на ова, стандардната девијација пресметана врз основа на експерименталните резултати се бележи со s , додека пак, вистинската се бележи со σ .

определена грешка

Секоја систематска грешка која доведува до добивање или преголеми или премали резултати при мерењето; потеклото на определените грешки може да се идентификува.

грешка при земањето на примерок

Грешка која се прави во процесот на земањето на примерокот за анализа

хетерогени

Материјали кои немаат хомоген состав

грешки на методата

Грешки која се јавуваат како резултат на ограничувањата на методата која се користи за анализа на примероците.

грешки при мерењата

Грешки кои се резултат на ограничувања на опремата и инструментите кои се користат за изведување на мерењата.

толеранција

Максималната определена грешка при мерењата за опремата или за инструментите која е декларирана од страна на производителот.

Иако во равенките 4.2 и 4.3 фигурира средната вредност како мерка за централна тенденција, може да се користи и медијаната.

Грешките кои влијаат врз точноста на една анализа се нарекуваат определени и се карактеризираат со систематски отстапувања од вистинската вредност; значи добиените резултати за сите индивидуални мерења или се поголеми или се помали од вистинските. Позитивна **определена грешка** доведува до тоа, централната вредност да биде поголема од вистинската, а негативната определена грешка доведува до тоа измерената централна вредност да е помала од вистинската. Двата типа на определени грешки, и позитивните и негативните, може да влијаат врз конечните резултати и со својот кумулативен ефект доведуваат до појава на вкупна позитивна или негативна определена грешка. Можно е понекогаш, иако не е многу веројатно, позитивните и негативните влијанија од определените грешки да бидат еднакви и на таков начин, како вкупно влијание, да се поништат односно како да не постои определена грешка.

Определените грешки може да се поделат на неколку категории: грешки при земање на примерокот, грешки на методите, грешки при мерењата и лични грешки.

Грешки при земање на примерокот Определените грешки од овој тип се појавуваат кога не е добиен вистински репрезентативен образец. Ова е посебно важно кога се земаат примероци од **хетерогени** материјали. На пример, проценката на квалитетот на водата во некое езеро ќе биде погрешна ако се земе примерок од само една локација која се наоѓа во близина на точкест извор на загадување, како што е одводот на отпадната вода од некој индустриски објект. При определувањето на масата на монетите од еден цент, треба да се потврди дека сите монети се од САД и дека во анализата нема монети од други земји. Определените грешки поврзани со земањето примерок може да се минимизираат со примена на посебни стратегии за таа намена. Оваа тема во детали е дискутирана во поглавје 7.

Грешки на методата Определените **грешки на методата** се појавуваат кога претпоставената врска помеѓу сигналот и аналитот не е точна. Општи равенки, кои го поврзуваат мерениот сигнал со содржината на аналитот може да се прикажат на следниот начин

$$S_{\text{meas}} = k n_A + S_{\text{reag}} \quad (\text{метода за анализа на количество}) \quad 4.4$$

$$S_{\text{meas}} = k C_A + S_{\text{reag}} \quad (\text{метода за анализа на концентрација}) \quad 4.5$$

Грешките на методата се појавува кога осетливоста, k , како и сигналот на додадените реагенси, S_{reag} , не се точно определени. На пример, кај методите во кои S_{meas} претставува маса на талог во кој се содржи аналитот (гравиметриска метода) се претпоставува дека осетливоста е дефинирана за чист талог со позната стехиометрија. Доколку оваа претпоставка не е точна, тогаш ќе постои определена грешка. Грешките на методите кои се поврзани со осетливоста, се намалуваат со стандардизација на метода, додека пак, грешките на методите кои се должат на присуството на реагенсите се намалуваат со подготовка на слепа проба. Поинаков е приодот кога ваквите интерференции се отстрануваат од аналитот со поодделно определување на концентрацијата на секој од реагенсите.

Грешки при мерењата Аналитичките инструменти и опремата, како што се, на пример, стаклениот прибор и вагите обично се испорачуваат со документација од производителот за нивната максимална **грешка при мерењето**, односно **толеранција**. На пример, една одмерна колба од 25 mL може да поседува максимална грешка од $\pm 0,03$ mL, што всушност значи дека вистинскиот волумен на одмерната колба изнесува помеѓу 24,97–25,03 mL. Иако оваа грешка е изразена како опсег, таа сепак е определена – односно одмерната колба има точно определена вредност која се наоѓа во наведениот опсег. Преглед на вообичаените грешки при мерењата, кај различни типови на аналитички прибор е даден во табелите 4.2 до 4.4.

Табела 4.2 Грешки при мерењето на дел од стаклениот прибора

Стаклен инвентар	Волумен (mL)	Грешка при мерењето за	
		Стаклен инвентар од класа А (±mL)	Стаклен инвентар од класа В (±mL)
Пипети	1	0,006	0,012
	2	0,006	0,012
	5	0,01	0,02
	10	0,02	0,04
	20	0,03	0,06
	25	0,03	0,06
	50	0,05	0,10
Одмерни колби	5	0,02	0,04
	10	0,02	0,04
	25	0,03	0,06
	50	0,05	0,10
	100	0,08	0,16
	250	0,12	0,24
	500	0,20	0,40
	1000	0,30	0,60
Бирети	2000	0,50	1,0
	10	0,02	0,04
	25	0,03	0,06
	50	0,05	0,10

Спецификациите за стаклен инвентар од класа А и класа В се земени од American Society for Testing and Materials E288, E542 и E694 стандардите/

Табела 4.3 Грешки при мерењето за некои типови ваги

Тип на вага	Капацитет (g)	Грешка при мерењето
Precisa 160M	160	±1 mg
A & D ER 120M	120	±0,1 mg
Metler H54	160	±0,01 mg

Табела 4.4 Грешки при мерењето за одбрани дигитални пипети

опсег на волумени	Волумен (mL или µL ^a)	Грешка при мерењето (±%)
10–100 µL ^b	10	1,0
	50	0,6
	100	0,6
200–1000 µL ^c	200	1,5
	1000	0,8
1–10 mL ^d	1	0,6
	5	0,4
	10	0,3

^a Единиците за волумен се исти како и за опсегот на волуменот на пипетите

^b Податоци за Eppendorf дигитална пипета 4710.

^c Податоци за Oxford Benchmate.

^d Податоци за Eppendorf Maxipetter 4720.

Стаклениот, волуметриски инвентар се категоризира во различни класи. Стаклениот инвентар од Класа А е произведен за да ги задоволи критериумите за толеранција поставени од Националниот институт за стандарди и технологија. Нивото на толеранција кај стаклениот инвентар од класа А е многу мал, така што ваквиот инвентар може да се користи без дополнителна калибрација. Нивото на толеранција кај инвентарот од класа В обично е за два пати поголем од оној на инвентарот од класа А. Другите типови на стаклен инвентар, како што се ерленмаери и мензури не се погодни за точно одмерување на волуменот.

Определените грешки при мерењата може да се намалат со калибрација. Една пипета може да се калибрира, на пример, со определување на масата на водата која во неа може да се собере. Со користење на густината на водата може да се пресмета точниот волумен кој пипетата го содржи. Иако стаклениот инвентар и инструментите може да се калибрираат, не е добро да се смета дека калибрацијата ќе остане непроменета во текот на анализата. Кај многу инструменти, со текот на времето, се јавуваат отстапувања од калибрацијата. Оваа компликација може да се отстрани со често рекалибрирање.

лични грешки
Грешки кои потекнуваат од вградените (субјективни) ставови на аналитичарот.

Лични грешки Изведувањето на анализите е секогаш подложно на различен видови на **лични грешки**, меѓу кои може да се спомнат способноста за забележување на промената на бојата на индикаторот кој се користи за определување на завршната точка на титрацијата; вградена грешка, како што е постојаното отчитување на поголемата или на помалата вредност од скалата на инструментот; неуспешна калибрација на стаклениот инвентар и на инструментот; како и погрешна интерпретација на постапката според која е водена анализата. Личните грешки може да се минимизираат со внимателно изведување на анализите.

Идентификување на определените грешки Не е лесно да се детектираат определените грешки. Без да се знае вистинската вредност за дадена анализа, што инаку е вообичаена ситуација при секоја анализа која има некакво значење, не постои прифатлива вредност со која експерименталниот резултат може да се спореди. Но, сепак постојат неколку стратегии врз основа на кои може да се открие присуството на определена грешка.

константна определена грешка
Определена грешка чија вредност е иста за сите примероци.

Некои определени грешки може да се откријат експериментално, со анализа на неколку примероци со различна големина. Големината на **константната определена грешка** е иста, без разлика на големината на примерокот. Според тоа, таа ќе биде многу позначајна при анализа на помали примероци. Присуството на константна определена грешка може да се открие со изведување на повеќе анализи врз различни количества од примерокот и при тоа треба да се следат систематските промени на величината која се мери. На пример, при една квантитативна анализа, се определува масата на аналит во матрицата. Под претпоставка дека масениот удел на аналитот изнесува 50,0%, при анализа на примерок со маса од 0,100 g, вистинската маса на аналитот изнесува 0,050 g. Во првите две колони во табела 4.5 дадена е вистинската маса на аналитот за неколку дополнително анализирани проби. Доколку во текот на анализата се појавува позитивна, константна, определена

Табела 4.5 Влијание на константна позитивна определена грешка врз анализата на примероци кои содржат 50% од аналитот (%w/w)				
Маса на примерокот (g)	Вистинска маса на аналитот (g)	Константна грешка (g)	Определена маса на аналитот (g)	Определена вредност за масениот удел (%w/w)
0,100	0,050	0,010	0,060	60,0
0,200	0,100	0,010	0,110	55,0
0,400	0,200	0,010	0,210	52,5
0,800	0,400	0,010	0,410	51,2
1,000	0,500	0,010	0,510	51,0

грешка од 0,010 g, тогаш експериментално определена маса за секој примерок ќе биде секогаш за 0,010 g поголема од вистинската маса (колона четири во табела 4.5). Определениот масен удел на аналитот, изразен во проценти, даден во последната колона на табела 4.5, станува поголем со намалувањето на масата на примерокот. На слика 4.1 покажана е зависноста на промената на масениот удел како функција од големината на примерокот. За позитивна константна грешка, се забележува дека постои изразен нагорен тренд на зголемување на масениот удел при намалување на количеството на примерокот.

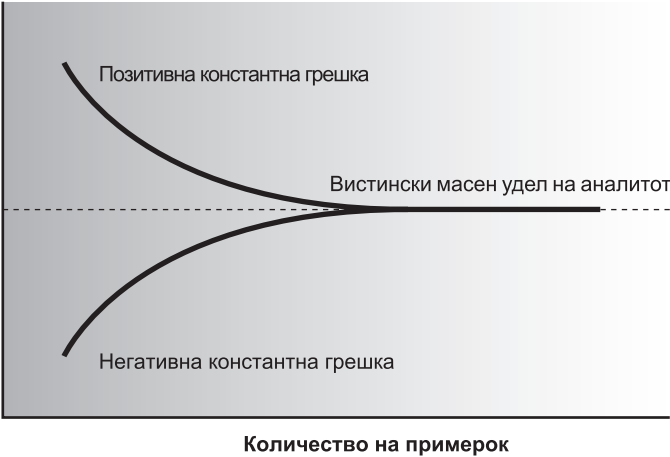
Кај **пропорционалната определена грешка**, големината на грешката зависи од големината на примерокот. Таа потешко се детектира, бидејќи резултатот на анализата не зависи од големината на примерокот. Во табела 4.6 даден е пример во кој постои позитивна пропорционална грешка од 1,0 %, при анализа на примерок кој содржи 50 % аналит. Гледано преку изразите дадени со равенките 4.4 и 4.5, сигналот кој потекнува од реагенсите, $S_{\text{реагенс}}$ претставува пример за константна определена грешка, додека пак, врз осетливоста, k , може да влијае пропорционалната грешка.

Определените грешки може да се идентификуваат и со анализа на стандарден примерок кој содржи аналит во матрица слична како и матрицата на анализираниот примерок. Стандардните примероци може да се со различно потекло, како на пример Националниот институт за стандарди и технологија (каде тие се нарекуваат **стандардни референтни материјали**) или од Американското здружение за тестирање и за материјали.* На пример, на слика 4.2 прикажани се податоците кои ги содржи еден типичен стандарден референтен материјал. Или, примерокот може да се анализира со независна метода, за која се знае дека дава точни резултати, а потоа добиените резултати за двете методи може да се споредат. Откако ќе се открие изворот на определена грешка, таа може да се отстрани. Најдобар начин за избегнување на грешки кои влијаат врз точноста на резултатите претставува добро дефинирана постапка со која се идентификува можното потекло на определени грешки во спрег со внимателна работа во лабораторијата.

Податоците во табела 4.1 се добиени со користење на калибрирана вага, со сертификат дека поседува толеранција од $\pm 0,002$ g. Според Министерството за финансии на САД**, масата на еден цент од 1998 година изнесува приближно 2,5 g. Со огледа на тоа што масата на секоја паричка ја надминува декларираната маса, за вредност поголема од толеранцијата на вагата, може со сигурност да се заклучи дека грешката која се јавува во анализата не се должи на грешки поврзани со користената опрема. Вистинскиот извор на грешка, за овој пример, ќе биде дискутиран подоцна во ова исто поглавје.

пропорционална определена грешка
Определена грешка, чија вредност зависи од количеството на анализираниот примерок.

стандарден референтен материјал
Материјал кој може да се набави од Националниот институт за стандарди и технологија на САД и кој содржи сертифицирани концентрации за аналитите.



Табела 4.6 Влијание на пропорционалната позитивна определена грешка врз анализата на примерок што содржи аналит со масен удел од 50 %. (%w/w)				
Маса на примерокот (g)	Вистинска маса на аналитот (g)	Константна грешка (g)	Определена маса на аналитот (g)	Определена вредност за масениот удел (%w/w)
0.200	0.100	1.00	0.101	50.5
0.400	0.200	1.00	0.202	50.5
0.600	0.300	1.00	0.303	50.5
0.800	0.400	1.00	0.404	50.5
1.000	0.500	1.00	0.505	50.5

*П.П. Оригинален назив: American Society for Testing and Materials.
**П.П. Оригинален назив: Treasury Department

Вештачка дождовница (SRM)

Вештачката дождовница е направена за да помогне при анализата на кисели дождови и претставува стабилен хомоген материјал со две различни нивоа на киселост.

Слика 4.2

Сертифицирани резултати од вештачка дождовница (SMR 2694a). Преземени од NIST Special Publication 260: Standard Reference Materials Catalog 1995–96, p. 64; U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology.

SRM	Type	Unit of issue	
2694a	Simulated rainwater	Set of 4: 2 of 50 mL at each of 2 levels	
Constituent element parameter		2694a-I	2694a-II
pH, 25°C		4.30	3.60
Electrolytic Conductivity (S/cm, 25°C)		25.4	129.3
Acidity, meq/L		0.0544	0.283
Fluoride, mg/L		0.057	0.108
Chloride, mg/L		(0.23)*	(0.94)*
Nitrate, mg/L		(0.53)*	7.19
Sulfate, mg/L		2.69	10.6
Sodium, mg/L		0.208	0.423
Potassium, mg/L		0.056	0.108
Ammonium, mg/L		(0.12)*	(1.06)*
Calcium, mg/L		0.0126	0.0364
Magnesium, mg/L		0.0242	0.0484

* Вредностите во заградите не се сертифицирани. Дадени се само како дополнителна информација.

4Б.2 Прецизност

Прецизноста претставува мерка за расеаноста на податоците околу централната вредност и може да биде изразена како ранг, стандардна девијација или варијанца. Прецизноста обично се дели на две категории: повторливост и репродукцибилност. **Повторливоста** претставува прецизност, добиена кога сите мерења се направени од еден аналитичар во текот на даден период од изведување на лабораториската работа, со користење на исти раствори и иста лабораториска опрема. **Репродуцибилноста**, од друга страна, претставува прецизност добиена под различни услови, вклучувајќи работа од повеќе аналитичари, или пак етапно изведување на лабораториската работа, од еден аналитичар. Со оглед на тоа што репродукцибилноста вклучува повеќе можности за варијабилности во податоците, репродукцибилноста на податоците не може да биде подобра од повторливоста.

Грешките кои влијаат врз распределбата на вредностите од мерењата околу централната вредност, се нарекуваат неопределени и се карактеризираат со случајни варијации во големината и во насоката. **Неопределените грешки** не мора да влијаат врз точноста на анализата. Со оглед на тоа што неопределените грешки случајно ги расејуваат податоците околу централната вредност, позитивните и негативните грешки често се поништуваат (под претпоставка дека е направен доволно голем број на мерења). Во вакви ситуации, прецизноста на анализата не влијае значително врз средната вредност и медијаната.

Извори на неопределени грешки Може да се набројат неколку извори на неопределени грешки, вклучувајќи ги тука земањето на примероците, манипулацијата на примероците во текот на анализата, како и изведувањето на мерењата.

При земање на примерок, на пример, само мал дел од материјалот се користи за анализа. Со тоа се зголемува можноста, малата нехомогеност во примерокот да влијаат на повторливоста на анализата. Секоја од паричките, на пример, се очекува да содржи варијации од неколку извори, вклучувајќи го тука процесот на производство, загубата на мало количество од метал или, пак, таложењето на прашина во

повторливост

Прецизноста на анализата во која единствен извор на разлики во резултатите потекнува од анализата на паралелни проби.

репродукцибилност

Прецизноста добиена кога се споредуваат резултати од анализата на паралелни проби, од неколку аналитичари или со неколку методи.

неопределена грешка

Секоја случајна грешка која предизвикува дел од резултатите од мерењата да бидат поголеми, кога другите се помали.

текот на употребата. Овие варијации претставуваат извори на неопределена грешка поврзани со процесот на земање проба.

Во текот на изведување на анализата, се појавуваат голем број на можности за случајни варијации при обработката на секој од примероците. При определување на масата на монетите, на пример, со секоја монета треба да се работи на идентичен начин. Чистењето на само некои од монетите може да биде извор на неопределена грешка.

На крај, треба да се каже дека секој уред за мерење е подложен на неопределена грешка, при отчитувањето на вредностите од неговата скала; особено затоа што последната цифра секогаш е проценета или, пак, поради шумот што секој уред го поседува. На пример, ако една бирета има поделоци на секој 0,1 mL, таа во себе содржи неопределена грешка од $\pm 0,01 - 0,03$ mL, при проценката на волуменот на стоти делови од милилитарот (слика 4.3). Шумот што се јавува при отчитување од инструмент кој работи на струја (слика 4.4) може да се процени доколку се снима сигналот на инструментот без аналит и се набљудуваат флукуациите на сигналот со текот на времето.

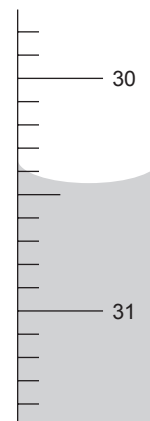
Проценка на неопределената грешка Иако не е можно да се елиминираат неопределените грешки, можно е да се намали нивното влијание, доколку е познато нивното потекло, како и нивните релативни интензитети. Неопределените грешки може да се проценат доколку се применат соодветни мерки за проценка на расеаноста на податоците. Вообичаено, за оваа намена се користи стандардната девијација, иако во некои случаи се употребуваат и други величини. Уделот од аналитичките инструменти и опремата може лесно да се измери или да се процени. Неопределената грешка која потекнува од аналитичарот, како што е нееднаквост во третманот на секој од примероците, многу е потешко да се процени.

За да се процени влијанието на неопределената грешка во податоците прикажани во табела 4.1, изведени се десет повторени мерења на масата на една монета, а резултатите од мерењата се прикажани во табела 4.7. Стандардната девијација за податоците од табела 4.1 изнесува 0,051 додека, пак, за податоците во табела 4.7 таа изнесува 0,0024. Значително подобрата прецизност во мерењето на масата на одбраната монета укажува дека прецизността на анализата не е ограничена само од вагата која се користи за таа намена, туку е резултат и на варијациите во масите на секоја монета.

Табела 4.7

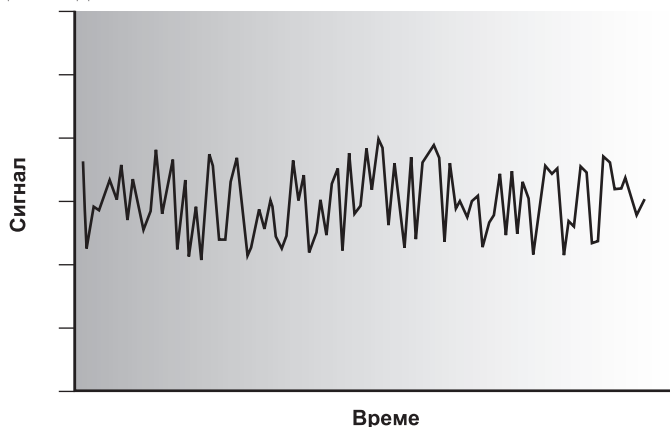
Определувања на масата на монети од еден цент, преку повторени мерења

Број на повторени мерења	Маса (g)
1	3,025
2	3,024
3	3,028
4	3,027
5	3,028
6	3,023
7	3,022
8	3,021
9	3,026
10	3,024



Слика 4.3

Поглед, од близу, на бирета каде е прикажана неможноста за проценка на точниот волумен. Со поделба на скалата на секој 0,1 mL, тешко е да се отчита точниот волумен со проценка подобра од $\pm 0,01 - 0,03$ mL.



Слика 4.4

Шум на инструмент, определен при мерење на сигналот како функција од времето (во отсуство на аналит).

грешка

Мерка за вградената грешка во некој резултат или мерење

несигурност

Опсегот на можни вредности што може да се добијат при некое мерење.

4Б.3 Грешка и несигурност

Аналитичарите прават разлика помеѓу поимите грешка и несигурност.³ **Грешка** претставува разлика помеѓу некое мерење или резултат и вистинската вредност. Со други зборови, грешката е мерка за вградената грешка. Како што веќе беше кажано, грешката може да потекнува од определени и неопределени извори. Дури и да се успее во отклонување на определените грешки, остануваат неопределените грешки. За да се утврди дали постои вградена грешка што потекнува од определени грешки, се користат статистички тестови за значајност, што се разгледуваат подоцна во ова поглавје.

Несигурноста го покажува опсегот на можни вредности од мерењето или резултатот. Се гледа дека оваа дефиниција за несигурноста е различна од дефиницијата за прецизност. Прецизност за една анализа, без разлика дали е изразена како ранг или како стандардна девијација, се пресметува од експерименталните податоци и претставува мерка за неопределените грешки што се вградени во мерењата. Несигурноста во себе ги вклучува обата типови на грешки, и определените и неопределените, што може да влијаат врз резултатите. Иако општ стремеж е да се намалат определените грешки, самата корекција е подложна на случајни влијанија или на неопределени грешки.

Илустрација на разликата помеѓу прецизност и несигурноста, претставува примерот со пипета од 10 mL, А класа, за одмерување на волумен на некој раствор. Несигурноста на пипетата претставува интервалот во кој се очекува дека се наоѓа вистинскиот волумен. Претпоставка е дека пипетата е од 10 mL, А класа, и се користи без калибрација. Толеранцијата на пипетата изнесува $\pm 0,02$ mL (види табела 4.2) и ја покажува несигурноста, бидејќи најдобрата проценка за волуменот изнесува $10,00 \text{ mL} \pm 0,02 \text{ mL}$. Прецизност се определува експериментално, со повеќекратна употреба на пипетата и со мерење на волуменот по секое ново одмерување. Во табела 4.8 прикажани се резултатите од десет, на ваков начин, изведени мерења. Добиената средна вредност изнесува 9,992 mL, а стандардната девијација изнесува 0,006. Оваа стандардна девијација ја претставува прецизност со која може да се одмери волуменот на некој раствор, со пипета од 10 mL, А класа.

Во овој случај, несигурноста од употребата на пипетата е поголема од нејзината прецизност. Но податоците од табела 4.8 овозможуваат калибрација на пипетата на волумен од 9.992 mL. Доколку овој волумен се користи како подобра проценка на волуменот на пипетата, тогаш нејзината несигурност ќе изнесува $\pm 0,006$. Како што можеше и да се очекува, калибрирањето на пипетата овозможува да се намали несигурноста на мерењето.

4В Пренесување (пропагација) на несигурноста

Од калибрацијата на пипетата (види табела 4.8), се гледа дека нејзиниот точен волумен изнесува 9,992 mL и дека стандардната девијација изнесува 0,006 mL. Ако за неколкукратна додавање реагенс во некој сад, се користи калибрираната пипета од 10 mL од класа А, стандардната девијација може да се користи како мерка за несигурноста. Оваа несигурност покажува дека со користење на пипетата за последователно додавање на 10 mL од некој раствор, просечниот волумен кој се пренесува изнесува, во просек, 9,992 mL.

Се поставува прашањето, доколку со еднократно користење на пипетата се пренесува $9,992 \pm 0,006 \text{ mL}$, колкава е несигурноста доколку пипетата се користи два пати? За почеток, може да се претпостави дека несигурностите едноставно треба да се соберат, како што е показано подолу

Табела 4.8

Експериментално определени волумени, со користење на пипета од 10 mL од А класа.

Обиди	Префрлен волумен (mL)	Обиди	Префрлен волумен (mL)
1	10,002	6	9,983
2	9,993	7	9,991
3	9,984	8	9,990
4	9,996	9	9,988
5	9,989	10	9,999

$$(9.992 \text{ mL} + 9.992 \text{ mL}) \pm (0.006 \text{ mL} + 0.006 \text{ mL}) = 19.984 \pm 0.012 \text{ mL}$$

Од овде лесно може да се види дека собирањето на несигурностите ги зголемува вредности за вкупната несигурност. Со собирање на несигурноста од првото и од второто мерење, се претпоставува дека волумените и при првото и при второто одмерување се или поголеми од 9,992 mL или, пак, се помали од 9,992 mL. Друга крајност е да се претпостави дека едното одмерување секогаш е со поголем волумен, а второто со помал. Во овој случај, се одземаат несигурностите за двете одмерувања.

$$(9.992 \text{ mL} + 9.992 \text{ mL}) \pm (0.006 \text{ mL} - 0.006 \text{ mL}) = 19.984 \pm 0.000 \text{ mL}$$

На таков начин пресметаната несигурност излегува дека е нула.

Значи, сè уште не е позната вистинската несигурност при две последователни одмерувања на волуменот на раствор. Она што може да се претпостави е дека вкупната несигурност е поголема од $\pm 0.006 \text{ mL}$ и помала од $\pm 0.012 \text{ mL}$. За да се процени кумулативното влијание на вкупната несигурност, се користи математичката техника која се нарекува пренесување на несигурноста. Пренесувањето на несигурноста се темели на неколку едноставни правила кои овде нема да се изведуваат. Овие правила подетално се разгледани на друго место.⁴

4B.1 Неколку симболи

Пренесувањето на несигурноста овозможува пресметување на несигурноста на пресметаните резултати врз основа на несигурностите на мерењата кои се користени за пресметување на резултатите. Во равенките прикажани во овој дел, резултатите се претставени со симболот R , а мерењата се обележани со симболите A , B , и C . Соодветните несигурности се претставени со s_R , s_A , s_B , и s_C . Несигурностите за A , B , и C може да се прикажат на повеќе начини, вклучувајќи го тука користењето на стандардната девијација или со интервали на доверба, но мора да се води сметка таа да се прикажува на ист начин за сите мерења.

4B.2 Пресметување на несигурноста при собирање и одземање

Кога резултатите од мерењата се собираат или се одземаат, апсолутната несигурност на резултатот претставува квадратен корен од сумата на квадратите на апсолутните несигурности, за индивидуалните мерења. Според тоа, за равенките $R = A + B + C$ или $R = A + B - C$ или пак за било која друга комбинација на собирање и одземање на A , B и C , апсолутната несигурност за R изнесува

$$s_R = \sqrt{s_A^2 + s_B^2 + s_C^2} \quad 4.6$$

Пример

Пример 4.5

Пипетата од 10 mL, А класа, за која податоците се дадени во табела 4.8 се користи за префрлање на раствор, со две последователни одмерувања. Да се пресмета апсолутната и релативната несигурност, за пренесениот волумен од растворот.

Решение

Вкупниот волумен на растворот се пресметува со едноставно собирање на волумените на секое одмерување;

$$V_{\text{tot}} = 9.992 \text{ mL} + 9.992 \text{ mL} = 19.984 \text{ mL}$$

Со користење на стандардната девијација, како проценка за несигурноста за вкупно пренесениот волумен, се добива

$$s_R = \sqrt{(0.006)^2 + (0.006)^2} = 0.0085$$

Според ова, пренесениот волумен и апсолутната несигурност се прикажани во следната форма $19,983 \pm 0,008 \text{ mL}$. Релативната несигурност, за вкупно пренесениот волумен, изнесува

$$\frac{0,0085}{19,984} \times 100 = 0,043\%$$

4В.3 Пресметување на несигурности при множење и делење

Кога мерените вредности треба да се множат или да се поделат, релативната несигурност во резултатите претставува квадратен корен од сумата на квадратите на релативните несигурности, за индивидуалните мерења. Според ова, за равенките $R = A \times B \times C$ или $R = A \times B / C$ како и за било која друга комбинација од множење и делење, релативната несигурност за R се пресметува според следната равенка

$$\frac{s_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2} \quad 4.7$$

Пример

Пример 4.6

Количеството полнеж, Q , што поминува низ електричен круг, може да се пресмета според равенката

$$Q = I \times t$$

каде I ја претставува јачина на струјата изразена во амperi, а t претставува времето изразено во секунди. Кога струја со јачина од $0,15 \pm 0,01 \text{ A}$ поминува низ кругот, во времетраење од $120 \pm 1 \text{ s}$, вкупниот полнеж може да се пресмета на следниот начин

$$Q = (0,15 \text{ A}) \times (120 \text{ s}) = 18 \text{ C}$$

Да се пресмета апсолутната и релативната несигурност, за вкупниот полнеж.

Решение

Со оглед на тоа што полнежот претставува производ од јачината на струјата и времето, нејзината релативна несигурност може да се пресмета според следната равенка

$$\frac{s_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{0,01}{0,15}\right)^2 + \left(\frac{1}{120}\right)^2} = \pm 0,0672$$

или изразена во проценти изнесува $6,7 \%$. Апсолутната несигурност при пресметувањето на полнежот изнесува

$$s_R = R \times 0,0672 = (18) \times (\pm 0,0672) = \pm 1,2$$

Според ова, конечниот резултат се прикажува во следната форма: $18 \text{ C} \pm 1 \text{ C}$.

4В.4 Пресметување на несигурности при употреба на различни аритметички операции

Многу хемиски пресметки, во себе вклучуваат примена на комбинации од собирање и одземање со множење и делење. Како што е прикажано на следниот пример, несигурноста лесно се пресметува со третирање на секоја од операциите посебно и со примена на равенките 4.6 и 4.7.

Пример 4.7

Кај концентрациските техники, односот помеѓу мерениот сигнал и концентрацијата на аналитот е дадена со равенката 4.5

$$S_{\text{meas}} = kC_A + S_{\text{реагенс}}$$

Да се пресмета апсолутната и релативната несигурност за концентрацијата на аналитот доколку S_{meas} изнесува $24,37 \pm 0,02$, $S_{\text{реагенс}}$ изнесува $0,96 \pm 0,02$, додека пак, k изнесува $0,186 \pm 0,003 \text{ ppm}^{-1}$.

Решение

Со преуредување на равенката 4.5 се добива

$$C_A = \frac{S_{\text{meas}} - S_{\text{реаг}}}{k} = \frac{24,37 - 0,96}{0,186 \text{ ppm}^{-1}} = 125,9 \text{ ppm}$$

Од овде се добива концентрацијата на аналитот која изнесува 126 ppm. За да се процени несигурноста во C_A прво се определува несигурноста во броителот за $S_{\text{meas}} - S_{\text{реаг}}$, со користење на равенката 4.6

$$s_R = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,028$$

Според ова, во броителот е $23,41 \pm 0,028$ (во овој случај се задржува една цифра повеќе од бројот на значајни цифри, затоа што несигурноста и понатаму ќе се користи во пресметките). За да се завршат пресметките, треба да се пресмета и релативната несигурност во C_A , со користење на равенката 4.7 при што се добива

$$\frac{s_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{0,028}{23,41}\right)^2 + \left(\frac{0,003}{0,186}\right)^2} = 0,0162$$

или 1,6 % релативна несигурност. Апсолутната несигурност за аналитот изнесува

$$s_R = (125,9 \text{ ppm}) \times (0,0162) = \pm 2,0 \text{ ppm}$$

Според ова, за концентрацијата на аналитот се добива $126 \pm 2 \text{ ppm}$.

4В.5 Пресметување на несигурности при употреба на други математички функции

Во аналитичката хемија вообичаено е да се користат и други математички операции како што се: степенување, коренување и логаритмирање.

Пример 4.8

pH на еден раствор е дефинирано на следниот начин

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

каде $[\text{H}^+]$ ја претставува количинската концентрација на H^+ . Доколку pH на растворот изнесува 3,72, а при тоа апсолутната грешка изнесува $\pm 0,03$ да се пресмета $[\text{H}^+]$ и несигурноста поврзана со оваа величина.

Решение

Количинската концентрација на H^+ , за даденото рН, изнесува

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,72} = 1,91 \times 10^{-4} M$$

или $1,9 \times 10^{-4} M$ доколку резултатот се заокружи на две значајни цифри. Според табела 4.9 за релативната несигурност, за $[H^+]$ се добива

$$\frac{s_R}{R} = 2,303 \times s_A = 2,303 \times 0,03 = 0,069$$

А апсолутната несигурност изнесува

$$(1,91 \times 10^{-4} M) \times (0,069) = 1,3 \times 10^{-5} M$$

Според ова, за $[H^+]$ и за нејзината апсолутна несигурност се добива $1,9 (\pm 0,1) \times 10^{-4} M$.

Табела 4.9 Пренесување на несигурноста за некои функции^a

Функција	s_R
$R = kA$	$s_R = ks_A$
$R = A + B$	$s_R = \sqrt{s_A^2 + s_B^2}$
$R = A - B$	$s_R = \sqrt{s_A^2 + s_B^2}$
$R = A \times B$	$\frac{s_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2}$
$R = \frac{A}{B}$	$\frac{s_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2}$
$R = \ln(A)$	$s_R = \frac{s_A}{A}$
$R = \log(A)$	$s_R = 0,4343 \times \frac{s_A}{A}$
$R = e^A$	$\frac{s_R}{R} = s_A$
$R = 10^A$	$\frac{s_R}{R} = 2,303s_A$
$R = A^k$	$\frac{s_R}{R} = \left[k \frac{s_A}{A} \right]$

^aРавенките може да се користат доколку А и В не се корелирани, односно доколку s_A не зависи од s_B .

4В.6 Дали пресметувањето на несигурноста е применливо?

Определувањето на несигурноста е многу комплексно, кога во пресметките се вклучени различни мерења, па затоа е важно да се знае зошто таквите пресметки се битни. Пренесувањето на несигурноста овозможува да се процени несигурноста кај некоја анализа. Споредувањето на очекуваната со пресметаната несигурност овозможува добивање на битни информации. На пример, при определување на ма-

сата на монетите, проценетата несигурност за масата, врз основа на толеранцијата на вагата, изнесуваше $\pm 0,002$ g. Доколку мерењето на масата на една монета се повтори неколку пати и при тоа се добие $\pm 0,020$ g, може да се претпостави дека нешто не е како што треба, при изведувањето на мерењата. Потоа треба да се пронајде проблемот и да се отстрани.

Пренесувањето на несигурноста помага и во определувањето начини за подобрување на несигурноста, во една анализа. Во пример 4.7, беше пресметана концентрацијата на аналитот и се доби вредност од 126 ppm со апсолутна несигурност од ± 2 ppm и релативна несигурност од 1,6 %. Како може да се подобри анализата, за да се добие апсолутна несигурност од само ± 2 ppm (и релативна несигурност од 0,8%)? Доколку се погледне наназад во пресметките, ќе се забележи дека релативната несигурност на резултатот е поврзана со релативната несигурност на мерениот сигнал (коригиран за вредноста на слепата проба)

$$\frac{0,028}{23,41} = \pm 0,0012, \text{ или } \pm 0,12\%$$

и од релативната несигурност на осетливоста на методата, k

$$\frac{0,003}{0,186} = \pm 0,016, \text{ или } \pm 1,6\%$$

Во овие два изрази, несигурноста поврзана со осетливоста на методата доминира во вкупната осетливост. Повнимателното мерење на сигналот нема да ја подобри вкупната несигурност. Од друга страна, пак, посакуваното подобрување на несигурноста може да се постигне доколку апсолутната несигурност поврзана со осетливоста се намали на $\pm 0,0015$ ppm.

На крајот, треба да се каже дека пренесувањето на несигурноста може да се искористи за да се одлучи со која од неколку користени методи се добива најмала несигурност во резултатите. Подготовката на некој раствор со разредување може да се изведе со користење на различни типови на стаклен инвентар. На пример, десеткратно разредување може да се постигне користејќи пипета од 10 mL и со одмерна колба од 100 mL или со користење на пипета од 25 mL и со одмерна колба од 250 mL. Истото разредување може да се постигне и во два чекора: со користење на пипета од 50 mL и со одмерна колба од 100 mL, а во вториот чекор со користење на пипета од 10 mL и одмерна колба од 50 mL. Вкупната несигурност, секако, зависи од несигурноста на инвентарот користен при разредувањето. Како што е покажано во следниот пример, вредностите за толеранцијата на стаклениот инвентар се користат при изборот на оптималната стратегија за разредување на растворот.

Пример 4.9

При подготовка на 0,0010 M раствор од почетен раствор со концентрација 1,0 M, која од следниве методи обезбедува најмала несигурност?

- Разредување во еден чекот со користење на пипета од 1 mL и одмерна колба од 1000 mL.
- Разредување во два чекора: со користење на пипета од 20 mL и одмерна колба од 1000 mL во првиот чекор, а во вториот чекор со користење на пипета од 25 mL и одмерна колба од 500 mL.

Решение

Со c_a и со c_b се обележани концентрациите на растворите добиени со методата (а) и со методата (б). Може да се запишат следните равенки

$$M_a = 0,0010 \text{ M} = \frac{(1,0 \text{ M})(1,000 \text{ mL})}{1000,0 \text{ mL}}$$

$$M = 0,0010 \text{ M} = \frac{(1,0 \text{ M})(20,00 \text{ mL})(25,00 \text{ mL})}{(1000,0 \text{ mL})(500,0 \text{ mL})}$$

$$M_a, b = c_{a,b}$$

Со користење на вредностите за толеранцијата за пипетите и за одмерните колби, дадени во табела 4.2, вкупната несигурност за C_a и за C_b изнесуваат

$$\left(\frac{s_R}{R}\right)_{M_a} = \sqrt{\left(\frac{0,006}{1,000}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{1000,0}\right)^2} = 0,006$$

$$\left(\frac{s_R}{R}\right)_M = \sqrt{\left(\frac{0,03}{20,00}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{25,00}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{500,0}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{1000,0}\right)^2} = 0,002$$

$$M_a, b = c_{a,b}$$

Со оглед на тоа што релативната несигурност за C_b е помала од онаа за C_a , заклучокот е дека разредувањето во два чекора доведува до помала вкупна несигурност во резултатот.

4Г Распределба на мерењата и на резултатите

Една анализа, а особено квантитативна анализа, вообичаено се изведува на паралелни обрасци. На каков начин ќе се презентираат резултатите од таквите експерименти, кога поединечните вредности се распределени околу една централна вредност? За да изгледаат работите уште покомпликувани, за секоја анализа се изведуваат по неколку мерења, кои, исто така, на некаков начин се распределени околу централната вредност.

На пример, податоците од табела 4.1, за масата на една паричка. Прикажувањето само на средната вредност за масата на една монета не е доволно, бидејќи на таков начин не е прикажана несигурноста во мерењето на масата. Со вклучувањето на стандардната девијација или на некоја друга мерка за расејување, се добиваат дополнителни информации за несигурноста во измерената маса. Но, мерките за централна тенденција и за расеаноста на податоците не го даваат конечниот одговор за вистинската маса на монетите. Ако се сомневате дека ова е точно, запрашајте се, во колкава мерка, мерењето на масата на уште една монета ќе влијае врз промената на средната вредност и на стандардната девијација.

Начинот на кој се претставуваат резултатите од некој експеримент дополнително се комплицира од потребата за споредување на резултатите од различни експерименти. На пример, во табела 4.10, прикажани се резултати од друг, независен експеримент, во кој се мерени масите на монети од еден цент. Иако резултатите презентирани во табела 4.1 и во табела 4.10 се слични, тие сепак не се идентични. Оттука, се поставува прашањето дали резултатите од двете анализи се во согласност. За жал, споредба на две множества од податоци, само врз основа на нивните средни вредности и стандардни девијации, не е можно.

Разработката на сигурна метода за претставување на резултатите од експериментите треба да овозможи предвидување на вистинската средна вредност и вистинската стандардна девијација на популацијата, која се испитува врз основа на ограничен број на примероци од таа популација. Во овој дел е прикажано квантитативно видување за тоа на каков начин индивидуалните мерења и резултатите се распределени околу централната вредност.

Табела 4.10		Резултати од второ определување на масата на монети од еден цент	
монета		маса	(g)
1		3,052	
2		3,141	
3		3,083	
4		3,083	
5		3,048	
$\bar{X}$		3,081	
s		0,037	

4Г.1 Популација и образец

Во претходниот дел, термините „популација“ и „образец“ беа воведени, во контекст на прикажувањето на резултатите од некој експеримент. Потребно е да се прави разликата помеѓу поимите популација и образец. **Популација** претставува множество од членови во системот што се проучува. Овие членови, кои претставуваат дел од популацијата, поседуваат квалитативни и квантитативни карактеристики или вредности кои се мерливи. Доколку се анализира секој член на популацијата, може да се определат вистинските вредности за средната вредности, μ , и за стандардната девијација σ .

Веројатноста за појавување на некоја вредност, $P(V)$, е дадена со изразот

$$P(V) = \frac{M}{N}$$

каде V претставува вредноста од интерес, M претставува фреквенцијата на нејзино појавување во популацијата, а N ја претставува големината на популацијата. На пример, при определување на масата на монетите од еден цент: популацијата ја претставуваат сите монети од овој тип кои се во оптек во САД, додека вредностите се претставени со нивните маси.

Во најголем број случаи, популацијата е толку многу голема што не е можно целата да се анализира. Ова, секако, е случај за популацијата од монети од еден цент. Наместо тоа, се одбира и се анализира само едно подмножество од податоци (односно **образец**) од популацијата. Податоците во табела 4.1 и во табела 4.10, на пример, содржат резултати од два обрасци, формирани со случаен избор од големата популација на монети од еден цент, кои се во употреба во САД.

4Г.2 Распределба на веројатност на популацијата

За да се предвидат својствата на популацијата врз основа на еден образец, потребни се сознанија и за очекуваната распределба на популацијата околу централната вредност. Распределбата на популацијата може да се добие нанесувајќи ја фреквенцијата на појавување на секоја од одделните вредности како функција од самите вредности. Ваквите дијаграми ја опишуваат **распределбата на веројатноста**. За жал, ретко е можно да се пресмета точната распределба на веројатноста, за некој хемиски систем. Всушност, распределбата на веројатноста може да има било каков облик, во зависност од природата на испитуваниот хемиски систем. За среќа, најголемиот број на хемиски системи се карактеризираат со еден од неколку типови на распределби на веројатноста. Две од овие распределби, биномната и нормалната распределба се разгледуваат во следната секција.

популација
Сите членови на еден систем.

образец
Членови од популацијата, кои се одвоени и анализирани

распределба на веројатноста
Крива која ја покажува честотата на појавување на членовите на една популација.

биномна распределба

Распределба на веројатноста, која ја прикажува можноста за добивање на еден од двата можни резултати, во текот на дефиниран број на изведувања.

Биномна распределба Со биномната распределба се опишува популација во која вредностите го покажуваат број на појавување на одбраната величина, во текот на дефиниран број на изведувања на експериментот. Математички, биномната распределба е дефинирана на следниот начин

$$P(X, N) = \frac{N!}{X!(N-X)!} \times p^X \times (1-p)^{N-X}$$

Во горната равенка $P(X, N)$ ја претставува веројатноста дека посакуваниот резултат ќе се појави X пати при вкупно N изведувања на експериментот; p , пак, претставува веројатноста дека посакуваниот резултат ќе се појави во само едно изведување на експериментот. * Доколку се фрла паричка пет пати, $P(2,5)$ ја дава веројатноста дека во два од пет обиди, ќе се добие „глава“.

Биномната распределба овозможува добро дефинирани мерки за централната тенденција и за расејувањето. Вистинската средна вредност, на пример, е дефинирана со

$$\mu = Np$$

а мерката за расејување е дадена преку варијанцата

$$\sigma^2 = Np(1-p)$$

или стандардната девијација

$$\sigma = \sqrt{Np(1-p)}$$

Со биномната распределба се опишуваат популации, во кои, секој од членовите е со определена, дискретна вредност. Дobar пример за популација која се покорува на биномната распределба претставува добивањето образец од **хомоген** материјал. Како што е прикажано на пример 4.10, биномната распределба може да се искористи за пресметување на веројатноста за наоѓање на некој изотоп на молекулата.

хомогени

Униформни по состав.

Пример

Пример 4.10

Јаглеродот, во природата, се среќава како изотоп ^{12}C и ^{13}C , со релативна застапеност на секој од нив од 98,89 % и 1,11 %. (а) Колкава е средната вредност и стандардната девијација за ^{13}C во молекулата на холестерол? (б) Колкава е веројатноста, една молекула на холестерол ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$) да не содржи ниту еден ^{13}C атом?

Решение

Веројатноста за наоѓање на ^{13}C во холестеролот се покорува на биномната распределба. Во овој случај, X ја претставува фреквенцијата на појавување на ^{13}C атомот, N претставува бројот на C атоми во молекулата на холестерол, а p претставува веројатноста на наоѓање на ^{13}C атом.

(а) Просечниот број (средна вредност) на ^{13}C атоми во една молекула на холестерол изнесува

$$\mu = Np = 27 \times 0,0111 = 0,300$$

а стандардната девијација изнесува

$$\sigma = \sqrt{(27)(0,0111)(1 - 0,0111)} = 0,172$$

(б) Со огледа на тоа што средната вредност е помала од еден ^{13}C атоми во една молекула, најголемиот број од молекулите нема да имаат ниту еден ^{13}C . За

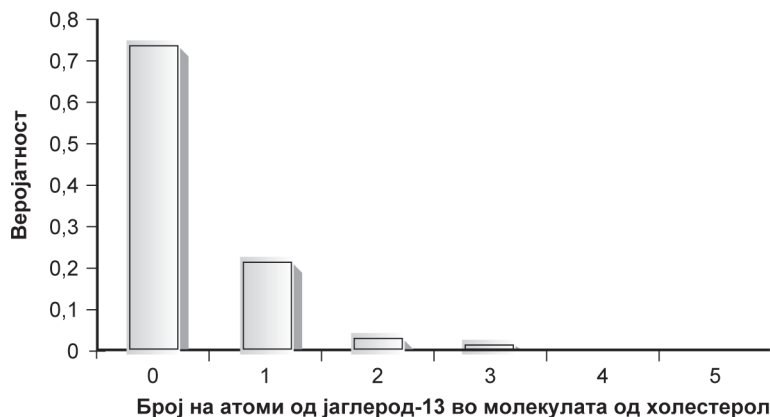
* $N!$ се чита N факториел и е дефиниран на следниот начин: $N \times (N-1) \times (N-2) \times \dots \times 1$. На пример, $4!$ изнесува $4 \times 3 \times 2 \times 1$, односно 24. Вашиот калкулатор веројатно поседува копче кое служи за пресметување на факториели.

да се пресмета веројатноста, се заменува соодветната вредност во биномната равенка

$$P(0, 27) = \frac{27!}{0!(27-0)!} \times (0,0111)^0 \times (1-0,0111)^{27-0} = 0,740$$

Оттука, веројатноста една молекула од холестерол да нема ниту еден ^{13}C атом изнесува 74,0 %.

Дел од биномната распределба за ^{13}C атомите во холестеролот е прикажан на слика 4.5. Може да се забележи дека веројатноста за наоѓање на повеќе од два ^{13}C атоми во некоја молекула од холестерол е многу мала.



Слика 4.5

Делот од биномна распределба, за бројот на ^{13}C атоми, во една молекула холестерол.

Нормална распределба Со биномната распределба се опишува популација чии објекти имаат дефинирани, дискретни вредности. Таков е случајот со бројот ^{13}C атомите во некоја молекула, кој мора да биде цел број не поголем од вкупниот број на C атоми во молекулата. Една молекула не може, на пример, да има 2,5 ^{13}C атоми. Други популации се сметаат за континуирани, во смисла дека нивните членови може да примат било која вредност.

Најчесто употребуван тип на континуирана распределба претставува гаусовската или **нормална распределба**, каде фреквенцијата на појавување на вредноста X е дадена со следната равенка

$$f(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[\frac{-(X-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

Изгледот на кривата на нормалната распределба е дефиниран од два параметра. Првиот претставува вистинската средна вредност на популацијата, μ , која е зададена со следното равенство

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{n}$$

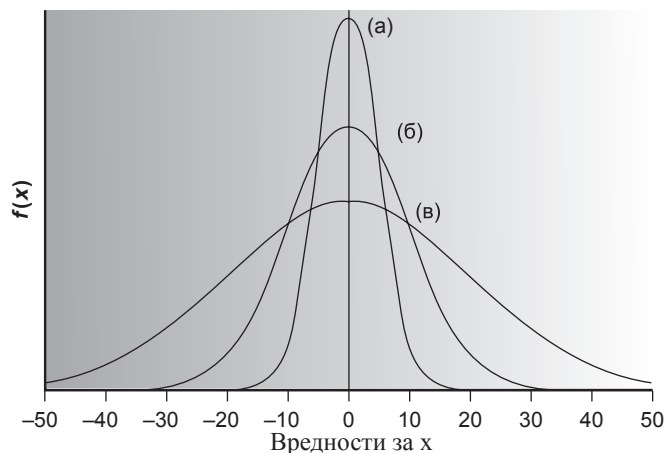
каде n претставува бројот на членови во популацијата. Вториот параметар претставува варијанцата на популацијата, σ^2 , која се пресметува со следната равенка*

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{n} \quad 4.8$$

*Овде треба да се спомне за разликата помеѓу равенката со која се дефинира варијанцата на популацијата, во која како именител фигурира n и на сличната равенка со која се дефинира варијанцата на образецот (равенка 4.3), во која во именителот фигурира $n-1$. Причината поради постоењето на оваа разлика ќе биде дискутирана подоцна во оваа поглавје.

нормална распределба

Крива на распределба во форма на своно, која го покажува ефектот на случајната грешка кај експерименталните мерења и резултатите.

**Слика 4.6**

Нормална распределба за (а) $\mu = 0$ и $\sigma^2 = 25$; (б) $\mu = 0$ и $\sigma^2 = 100$; (в) $\mu = 0$ и $\sigma^2 = 400$.

Примери за нормална распределба при $\mu = 0$ и $\sigma^2 = 25$; 100 и 400 се прикажана на слика 4.6. Заслужуваат внимание некои од карактеристиките на овие криви на нормална распределба. Прво, кривата на нормална распределба поседува само еден максимум кој одговара на μ и распределбата е симетрична околу оваа вредност. Второ, зголемувањето на варијансата на популацијата го зголемува и интервалот во кој вредностите се распределени, а истовремено се намалува висината на кривата. И за крај, со оглед на тоа што нормалната распределба зависи само од μ и од σ^2 , површината, односно веројатноста за појавување на вредноста помеѓу било кои две дефинирани граници определени со овие два параметри е иста за сите криви на нормална распределба. На пример, 68,26 % од членовите на популација која се покорува на нормалната распределба, се јавуваат во опсегот $\mu \pm \sigma$, без разлика на тоа колкави се вистинските вредности за μ и за σ . Како што е покажано во пример 4.11, табелите со веројатности (додаток 1А) се применуваат за определување на веројатноста за појавување во било кои определени граници.

Пример
Пример 4.11

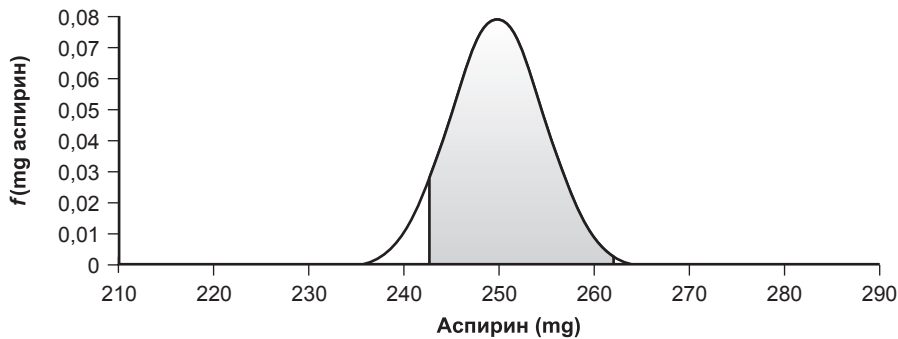
Познато е дека количеството аспирин во таблети, од определен производител, се покорува на нормалната распределба и изнесува $\mu = 250$ mg и $\sigma^2 = 25$. При случајно одбрани примероци од производствената лента, да се определи колкав процент од нив ќе се очекува да содржат помеѓу 243 и 262 mg аспирин?

Решение

Нормалната распределба, за овој пример, е прикажана на слика 4.7, на која со затемнета површина е обележан интервалот во кој се наоѓаат примероците што поседуваат помеѓу 243 и 263 mg аспирин. За да се определи процентот на таблети што содржат количество аспирин помеѓу овие граници, прво се пресметува процентот на таблети со помалку од 243 mg на аспирин и процентот на таблети со повеќе од 262 mg аспирин. Ова се постигнува со пресметка на отстапувањето z на секоја гранична вредност од μ со користење на следната равенка

$$z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$

каде X претставува гранична вредност, а со σ е зададена стандардната девијација на популацијата, која во овој случај изнесува 5. Според ова, отстапувањето на долната граница изнесува



Слика 4.7
Нормална распределба за популацијата на таблети од аспирин со $\mu = 250$ mg и $\sigma^2 = 25$. Исенчената површина го прикажува процентот на таблети кои содржат помеѓу 243 и 262 mg аспирин.

$$z_{\text{low}} = \frac{243 - 250}{5} = -1,4$$

додека отстапувањето за горната граница изнесува

$$z_{\text{up}} = \frac{262 - 250}{5} = +2,4$$

Со користење на Додатокот 1А, се наоѓа дека процентот на таблети кои имаат помалку од 243 mg аспирин е 8,08 %, додека пак, процентот на таблети кои имаат повеќе од 262 mg аспирин изнесува 0,82 %. Според ова, процентот на таблети кои содржат помеѓу 243 и 262 mg аспирин изнесува

$$100,00\% - 8,08\% - 0,82\% = 91,10\%$$

4Г.3 Интервали на доверба за популација

Доколку се избере само еден член од една популација, која е најверојатната вредност што тој член ја има? Ова претставува многу важно прашање, а на еден или на друг начин, претставува фундаментален проблем на секоја анализа. Една од најважните карактеристики на распределбата на веројатноста за една популација е што со нејзина помош може да се најде начин за да се одговори на ова прашање.

Претходно беше кажано дека 68,26 % членови во една популација со нормална распределба, се наоѓаат во интервалот од $\mu \pm 1\sigma$. Поинаку кажано, за еден случајно одбран член од популацијата со нормална распределба, веројатноста изнесува 68,26 % да има вредност во интервалот од $\mu \pm 1\sigma$. Ова може да се запише на следниот начин

$$Xi = \mu \pm z\sigma \tag{4.9}$$

Во горната равенка со z е означено посакуваното ниво на доверба. Вредностите кои се добиваат на ваков начин се нарекуваат **интервали на доверба**. Равенката 4.9, на пример, претставува интервал на доверба за еден член од популацијата. Интервалите на доверба може да бидат наведени за било кое ниво на доверба. Неколку примери се дадени во табела 4.11. Интервалите на доверба најчесто се презентираат за ниво на доверба од 95 %. Причините за ова ќе бидат прикажани подоцна во ова поглавје.

Табела 4.11		Интервали на доверба за крива на нормална распределба во границите на
z	Интервали на доверба	
0,50	38,30	
1,00	68,26	
1,50	86,64	
1,96	95,00	
2,00	95,44	
2,50	98,76	
3,00	99,73	
3,50	99,95	

интервал на доверба
Опсег на резултати околу средната вредност како резултат на случајни грешки.

Пример 4.12

Да се пресмета интервалот на доверба, при ниво на доверба од 95%, за количеството на аспирин во една таблета, одбрана од популација во која μ изнесува 250 mg, а σ^2 изнесува 25.

Решение

Според табела 4.11, интервалот на доверба, при ниво на доверба од 95 %, за одбраната таблета од популацијата изнесува

$$X_i = \mu \pm 1,96\sigma = 250 \text{ mg} \pm (1,96)(5) = 250 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$$

Според ова, се очекува дека 95 % од таблетите во популацијата ќе содржат помеѓу 240 и 260 mg аспирин.

На поинаков начин, интервалите на доверба може да се изразат и со користење на стандардната девијација на популацијата и од вредноста на еден член од популацијата. Според ова, равенката 4.9 може да се преформулира како интервал на доверба за средната вредност на популацијата

$$\mu = X_i \pm z\sigma \quad 4.10$$

Пример 4.13

Во производството на аналгетик, стандардната девијација за количеството на аспирин изнесува 7 mg. Случајно се одбира една таблета, се анализира и најдено е дека таа содржи 245 mg аспирин. Да се пресмета интервалот на доверба за средната вредност на популацијата, при ниво на доверба од 95 %.

Решение

Интервалот на доверба, за ниво на доверба од 95 %, за средната вредност на популацијата се пресметува на следниот начин

$$\mu = X_i \pm z\sigma = 245 \pm (1,96)(7) = 245 \text{ mg} \pm 14 \text{ mg}$$

Според ова, со веројатност од 95% може да се тврди дека средната вредност на популацијата, μ , се наоѓа во интервалот од 231 до 259 mg.

Интервалите на доверба може да се проценат и врз основа на пресметаната средна вредност за еден образец кој содржи n примероци, селектирани од популацијата со позната σ . Стандардната девијација на средната вредност, $\sigma_{\bar{X}}$, која се нарекува и стандардна грешка на средната вредност, се пресметува на следниот начин

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Интервалот на доверба, за средната вредност на популацијата, во овој случај изнесува

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{n}} \quad 4.11$$

Пример 4.14

Да се пресмета интервалот на доверба, при ниво на доверба од 95 %, за таблетите кои се опишани во пример 4.13, доколку при анализата на пет таблетки за содржината на аспирин се добива средна вредност од 245 mg.

Решение

Интервалот на доверба, во овој случај, се пресметува на следниот начин

$$\mu = 245 \pm \frac{(1,96)(7)}{\sqrt{5}} = 245 \text{ mg} \pm 6 \text{ mg}$$

Според тоа, при ниво на доверба од 95%, средната вредност за содржината на аспирин во популацијата се наоѓа помеѓу 239 и 251 mg. Како што можеше да се очекува, интервалот на доверба кој е пресметан врз основа на средната вредност добиена од пет мерења е помал од оној добиен врз основа на само едно мерење.

4Г.4 Веројатноста на распределба, за обрасци

Во секцијата 4Г.2 се разгледуваат двете најчести распределба на веројатностите, при испитување на некоја популација. Формирањето на интервали на доверба, за популација која се покорува на нормалната распределба, беше разгледувано во 4Г.3. Сепак, треба да се најде начин за идентифицирање на распределбата на веројатностите, за дадена популација. Во примерите од 4.11 до 4.14, беше претпоставено дека концентрацијата на аспириот е со нормална распределба. Но, останува прашањето колку е оваа одлука оправдана без да се анализира секој член во популацијата. Кога не е можно анализирање на целата популација, или кога не е можно да се предвиди математичкиот облик на распределбата, за обликот на распределбата се носи одлука врз основа на ограничен број на примероци во образецот.

Распределба на образецот и централна гранична теорема Односот помеѓу распределбата на популацијата и распределбата во образецот добиен од таа популација може да се разгледува користејќи го стариот пример со определувањето на масата на монетите. За оваа цел, податоците прикажани во табела 4.1 и табела 4.10 не се доволни, затоа што обрасците не се доволно големи за да дадат доволно добра слика за распределбата. За да се добие подобра слика за распределбата, потребен е поголем образец, како оној прикажан во табела 4.12 за кој $\bar{X}$ изнесува 3,095 и s^2 изнесува 0,0012.

Податоците во табела 4.12 најдобро е да се прикажат во форма на **хистограм**, во кој фреквенцијата за појавување на податоците во дадените интервали за вредностите се прикажана како функција од централната вредност, за секој од интервалите. На табела 4.13 и на слика 4.8 прикажани се, соодветно, фреквенциите и хистограмот за податоците од табела 4.12. При конструирање на хистограмот, водено е сметка средната вредност да се најде на средината на интервалот во кој се наоѓаат податоците. Потоа, на истата слика нацртана е и кривата на нормална распределба со користење на, $\bar{X}$, и на, s^2 , како проценети вредности за μ и за σ^2 .

Може да се каже дека хистограмот на слика 4.8 приближно ја *следи* кривата на нормална распределба. Иако хистограмот за масата на измерените монети не е совршен, тој приближно е симетричен околу интервалот во кој се наоѓаат монетите со најголема маса. Покрај ова, од табела 4.11 се знае дека 68,26%; 95,44% и 99,73% од сите членови на една популација со нормална распределба, се наоѓаат во интервалите $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ и $\pm 3\sigma$. Доколку се претпостави дека средна вредност од 3,095 и варијанца од 0,0012 претставуваат добра апроксимација за μ и за σ^2 , се добива дека

хистограм

График на кој се гледа бројот на појавувања на мерената величина како функција од интервалите на набљудуваните вредности.

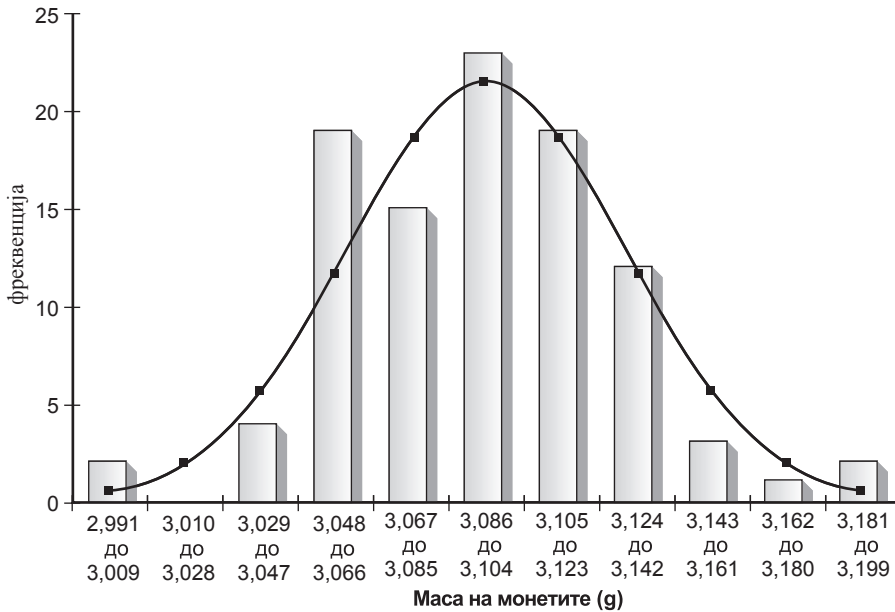
Табела 4.12 Маса на мерените монети од еден цент кои се во оптег во САД – голем образец^a.

Монета	Маса g	Монета	Маса g	Монета	Маса g	Монета	Маса g
1	3,126	26	3,073	51	3,101	76	3,086
2	3,140	27	3,084	52	3,049	77	3,123
3	3,092	28	3,148	53	3,082	78	3,115
4	3,095	29	3,047	54	3,142	79	3,055
5	3,080	30	3,121	55	3,082	80	3,057
6	3,065	31	3,116	56	3,066	81	3,097
7	3,117	32	3,005	57	3,128	82	3,066
8	3,034	33	3,115	58	3,112	83	3,113
9	3,126	34	3,103	59	3,085	84	3,102
10	3,057	35	3,086	60	3,086	85	3,033
11	3,053	36	3,103	61	3,084	86	3,112
12	3,099	37	3,049	62	3,104	87	3,103
13	3,065	38	2,998	63	3,107	88	3,198
14	3,059	39	3,063	64	3,093	89	3,103
15	3,068	40	3,055	65	3,126	90	3,126
16	3,060	41	3,181	66	3,138	91	3,111
17	3,078	42	3,108	67	3,131	92	3,126
18	3,125	43	3,114	68	3,120	93	3,052
19	3,090	44	3,121	69	3,100	94	3,113
20	3,100	45	3,105	70	3,099	95	3,085
21	3,055	46	3,078	71	3,097	96	3,117
22	3,105	47	3,147	72	3,091	97	3,142
23	3,063	48	3,104	73	3,077	98	3,031
24	3,083	49	3,146	74	3,178	99	3,083
25	3,065	50	3,095	75	3,054	100	3,104

^aМонетите се подредени според редоследот по кои тие биле мерени.

Табела 4.13 Распределба на податоците од Табела 4.12

Интервал	фреквенција
2,991–3,009	2
3,010–3,028	0
3,029–3,047	4
3,048–3,066	19
3,067–3,085	15
3,086–3,104	23
3,105–3,123	19
3,124–3,142	12
3,143–3,161	13
3,162–3,180	1
3,181–3,199	2



Слика 4.8

Хистограм за податоците прикажани во табела 4.12. Кривата на нормална распределба за податоците, конструирана со $\bar{X}$ и s^2 е исцртана на истиот график.

масите на 74%, 95% и 100% од монетите се наоѓаат во овие интервали. Не е тешко да се претпостави дека зголемувањето на бројот на монети во образецот ќе доведе до уште подобро сложување на хистограмот со кривата на нормална распределба.

Овде не е даден формален доказ за тоа дека образецот од монети од табела 4.12 и популацијата од која тој образец е формиран, поседуваат нормална распределба. Но, доказите кои досега се прикажани сугерираат дека е навистина така. Иако не може да се тврди дека резултатите од сите аналитички експерименти се покоруваат на нормалната распределба, податоците кои се добиваат во лабораторија, најчесто претставуваат дел од популација која поседува нормална распределба. Ова, во општ случај е вистинито и претставува последица од т.н. **централната гранична теорема**.⁶ Според оваа теорема, во еден систем во кој постојат повеќе извори на неопределени грешки, распределбата на резултатите ќе биде приближно нормална. Понатаму, колку е поголем бројот на извори на неопределени грешки, распределбата на резултатите е толку поблиска до нормалната распределба. Централната гранична теорема важи дури и ако поединечните извори на неопределена грешка не се покоруваат на нормалната распределба. Главно ограничување на централната гранична теорема претставува тоа што неопределените извори на грешка мора да бидат независни и со сличен интензитет, така што ниту еден од нив да нема доминантен удел во конечната распределба.

Проценка на μ и на σ^2 При споредбата на хистограмот за податоците од табела 4.12 со кривата на нормална распределба, претпоставка беше дека средната вредност на образецот, $\bar{X}$, и варијанцата на образецот, s^2 , претставуваат добра проценка за средната вредност на популацијата, μ и за варијанцата на образецот σ^2 .^{7,8} Зошто се одбрани токму $\bar{X}$ и s^2 како мерки за централна тенденција и за расеаност на податоците? Одговорот е едноставен: Затоа што тие претставуваат најдобра проценка за μ и за σ^2 . Ако е можно да се анализира секој примерок со иста големина од една популација (на пр. секој можен примерок од паричка) нивната средна вредност и варијанцата ќе бидат исти со μ и σ^2 . Иако $\bar{X}$ и s^2 за еден образец, најверојатно нема да бидат идентични со μ и σ^2 , тие претставуваат задоволително добра проценка за овие вредности.

централна гранична теорема

Распределбата на мерењата, кои се подложни на неопределена грешка, често пати, е со нормална распределба.

Степени на слобода За разлика од варијанцата на популацијата, при пресметување на варијанцата на образецот, во именителот се наоѓа изразот $n - 1$, каде со n е означена големината на образецот

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1} \quad 4.12$$

Дефинирањето на варијанцата на примерок со n во именителот, како што е тоа случај кај варијанцата на популацијата доведува до проценка на σ^2 со вклучена грешка. Именителите, во равенките 4.8 и 4.12, со кои се дефинира варијанцата, вообичаено се нарекуваат **степенни на слобода**, соодветно, за популацијата и за образецот. Кога станува збор за популација, бројот на степени на слобода секогаш е еднаков на вкупниот број на членови, n , во популацијата. При пресметување на варијанцата на образецот, со замената на μ со $\bar{X}$ се губи еден степен на слобода од пресметките. Што значи дека доколку се работи за образец со n примероци, вредноста на n -тиот примерок може да биде пресметана врз основа на останатите $n - 1$ примероци и врз основа на $\bar{X}$. На пример, доколку образецот содржи пет примероци и со познати вредности за примероците 1, 2, 3 и 4 и со позната средната вредност што изнесува 3, тогаш вредноста за петтиот примерок во образецот може да се пресмета на следниот начин

$$(\bar{X} \times n) - X_1 - X_2 - X_3 - X_4 = (3 \times 5) - 1 - 2 - 3 - 4 = 5$$

4Г.5 Интервали на доверба за обрасци

Претходно беше зборувано за интервалите на доверба како начин на кој може да се прикаже најверојатната вредност за средната вредност, μ , во ситуација кога е позната стандардната девијација на популацијата, σ . Со оглед на тоа што s^2 претставува најдобра проценка за σ , би требало да е можно да се пресметаат интервалите на доверба за образецот со замена на σ во равенката 4.10 и 4.11 со s . Но, постојат два проблема. Прво, не може да се дефинира s^2 за само еден примерок од популацијата. Затоа, во равенката 4.10, σ^2 не може да биде заменето со s^2 . Со други зборови, со анализа на само еден примерок од популацијата, кога σ не е познато, не може да се пресметаат интервалите на доверба за μ .

Вториот проблем лежи во тоа што вредностите за z кои се дадени во табела 4.11 се пресметани врз основа на крива на нормална распределба, во која фигурира σ^2 , а не s^2 . Иако s^2 претставува најдобра проценка за σ^2 , вредностите за s^2 , за случајно формиран образец може значително да се разликуваат од σ^2 . За да се вклучи оваа несигурност во проценката на σ^2 , во равенката 4.11, z се заменува со вредноста t и при тоа t се дефинира на начин кој обезбедува $t \geq z$ за сите нивоа на доверба. Според ова, равенката 4.11 го добива следниот облик

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad 4.13$$

Вредностите за t за ниво на доверба од 95% се дадени во табела 4.14. Во оваа табела може да се забележи дека t станува помало со зголемувањето на бројот на примероци (степенни на слобода) во образецот и дека колку повеќе се зголемува n , толку повеќе t се доближува до z . Други вредности за t , за други нивоа на доверба може да се најдат во Додатокот 1Б.

Пример

Пример 4.15

Да се пресмета интервалот на доверба за податоците од табела 4.1, за ниво на доверба од 95%.

Решение

Средната вредност и стандардната девијација на образецот изнесуваат 3,117 g и 0,051 g, соодветно. Образецот се состои од седум мерења, значи бројот

степенни на слобода

Број на независни вредности врз кои се базира добиениот резултат (v).

на степени на слобода изнесува шест. Вредноста за t може да се прочита од табела 4.13 и таа изнесува 2,45. Со замена на овие вредности во равенката 4.13 се добива

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 3,117 \pm \frac{(2,45)(0,051)}{\sqrt{7}} = 3,117 \pm 0,047 \text{ g}$$

Според ова, со веројатност од 95%, може да се каже дека средната вредност на популацијата се наоѓа помеѓу 3,070 и 3,164 g.

Табела 4.14 Вредности за t за ниво на доверба од 95%

Степени на слобода	t
1	12,71
2	4,30
3	3,18
4	2,78
5	2,57
6	2,45
7	2,36
8	2,31
9	2,26
10	2,23
12	2,18
14	2,14
16	2,12
18	2,10
20	2,09
30	2,04
50	2,01
∞	1,96

4Г.6 Важна напомена

При анализата на податоци, пракса е да се заменат вредностите во равенките, да се изведат пресметките и да се прикажат добиените резултати. Тоа не е добра пракса и треба да се создаде навика за постојана проверка и проценка на податоците. На пример, ако се анализираат пет примероци за кои се добива средна вредност за концентрацијата од 0,67 ppm и стандардна девијација од 0,64 ppm, тогаш интервалот за доверба, при ниво на доверба од 95% изнесува

$$\mu = 0,67 \pm \frac{(2,78)(0,64)}{\sqrt{5}} = 0,64 \pm 0,80 \text{ ppm}$$

Добиениот интервал на доверба покажува дека вистинската концентрација на аналитот лежи во интервалот од -0,16 ppm до 1,44 ppm. Доколку се добијат негативни вредности за интервалот на концентрации, би требало да се преиспитаат податоците и заклучоците врз кои се донесени. Понатамошните испитувања може да покажат дека стандардната девијација е поголема од очекуваното, со што интервалот на

доверба станува многу широк или, пак, може да се заклучи дека концентрацијата на аналитот е многу мала за да може точно да се определи.*

Доста информативен во овој поглед е и вториот пример. Кога образецот е формиран од популација која поседува нормална распределба, мерените вредности треба да се случајни. Доколку резултатите кои се добиваат за неколку примероци покажуваат некаков тренд, тогаш примероците не може да бидат со нормална распределба. Ова може да значи дека популацијата не се покорува на нормалната распределба или може да индицира присуство на определена грешка која зависи од времето. На пример, ако по случаен избор се селектирани 20 монети и најдено е дека масата на секоја следно измерена монета е поголема, треба да се провери дали можеби е потребна калибрација на вагата.

4Д Статистичка анализа на податоци

Во досегашното изложување, беше кажано дека резултатите од анализата најдобро се изразуваат преку интервалите на доверба. На пример, при ниво на доверба од 95%, за средна вредност од пет резултати, се добива опсегот во кој се очекува да се најде средната вредност, за 95% од сите обрасци, со иста големина, земени од анализираната популација. Или, во отсуство на определени грешки, ниво на доверба од 95% укажува на опсегот на вредности во кои се очекува да се најде вистинската средна вредност (на популацијата).

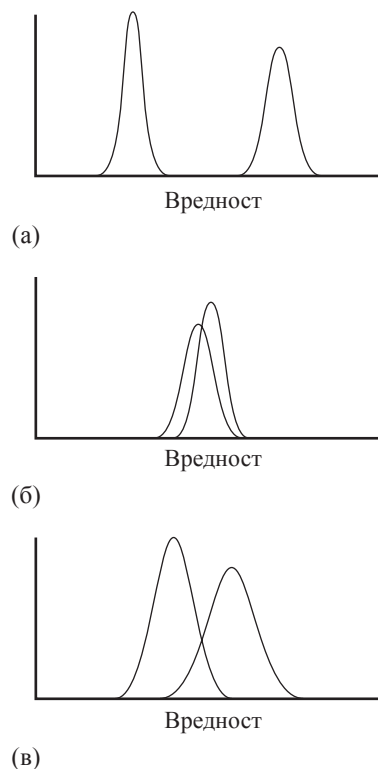
Со оглед на тоа што интервалите на доверба се темелат на веројатност, можно е да се постави прашање а и да се даде одговор на тоа дали разликата помеѓу средната вредност односно варијанцата на еден образец во однос на точните вредности за дадената популација (или со вредностите на друг образец) е значајна. На пример, интервалите на доверба може да се искористат за да се добие одговор на прашањето „Дали една новоразвиена метода за анализа на холестерол во крвта дава резултати кои се значително различни од резултатите добиени со стандардната метода?“ или „Дали постои значајни разлики во хемискиот состав на дождовницата на различни растојанија од една термоелектрана?“ Во овој дел е даден општ преглед на статистичката анализа на податоци. Поедините статистички методи за анализа се објаснети подетално во секцијата 4Г.

4Д.1 Тестови на значајност

Да го разгледаме следниот проблем. Две обрасци кои содржат повеќе примероци се собрани од пациенти кои добиваат лекарства за намалување на концентрацијата на глукоза во крвта. Едниот образец се состои од примероци земени непосредно пред земање на лекарството, а вториот образец се состои од примероци земени неколку часа подоцна. Како може ли да се процени успешноста на консумираниот лек во намалување на концентрацијата на глукозата во крвта на пациентите?

Еден од начините на кои може да се одговори ова прашање е со конструирање на крива на распределба, за двата обрасци. При споредба на кривите една со друга, можни се три исходи, прикажани на слика 4.9. На слика 4.9а, кривите на распределба се потполно разделени и тоа претставува силен доказ дека обрасците се значително различни. На слика 4.9б, кривите на распределба на двата обрасци во голема мерка се препокриени, што укажува дека разликата помеѓу обрасците е незначителна. Но, изгледот на сликата 4.9в доведува до дилема. Иако средните вредности на обрасците изгледа дека се различни, кривите на распределба се препокриваат во степен, во кој голем број примероци од популациите може да припаѓаат кон двете распределби. Во ваков случај, најмногу што може да се каже е колкава е веројатноста со која може да се тврди дека обрасците се значително различни.

*Границите на детекција во поголема мерка се разгледуваат на крајот на оваа поглавје.



Слика 4.9

Три примери, во кои е прикажана распределбата на две популации. (а) Потполно разделени распределби; (б) Криви на распределба кои во голема мерка се препокриваат; (в) Криви на распределба кои делумно се препокриваат.

Постапката со која се определува веројатноста за постоење на значајна разлика помеѓу два обрасци се нарекува **тест(ирање)** на значајност или **тест(ирање)** на хипотеза. Општиот природ кон изведбата и интерпретацијата на тестовите на значајност е прикажан во следната секција, заедно со поедини примери.

4Д.2 Поставување на тестовите на значајност

Тестовите на значајност овозможуваат проценка дали разликата помеѓу две или повеќе вредности е преголема за да може да се објасни со влијание на неопределените грешки. Првиот чекот во конструирањето на тестовите на значајност е да се постави проблемот во облик на да-не прашање. Два примери за вакво поставување на прашања, беа дадени на почетокот од оваа секција. Нултата и алтернативната хипотеза даваат одговори на поставеното прашање. Со **нултата хипотеза**, H_0 , се вели дека било која разлика помеѓу споредуваните вредности се должи на неопределените грешки. **Алтернативната хипотеза**, H_A , вели дека разликата помеѓу споредуваните вредности е многу голема за да може да се објасни како резултат на случајни грешки. Вистинитоста на нултата хипотеза се испитува со тестот на значајност, при што хипотезата или се прифаќа или се отфрла. Ако нултата хипотеза се отфрли, тогаш алтернативната мора да се прифати. Доколку нултата хипотеза не се отфрли, се вели дека таа се задржува. Нултата хипотеза се задржува секогаш кога не постојат доволно докази со кои може да се покаже дека таа не е точна. Поради начинот на кој тестовите на значајност се изведуваат, не е можно да се докаже дали нултата хипотеза е вистинита.

Разликата помеѓу задржување на нултата хипотеза и докажување на вистинитоста на нултата хипотеза е важна. За да се укаже на важноста на ова тврдење, повторно ќе биде разгледан примерот со определување на масата на монетите. Од податоците во табела 4.12, може да се постават следниве нулта и алтернативна хипотези

H_0 : Монетите од еден цент кои се во употреба во САД имаат маса која се наоѓа во интервалот од 2,900 до 3,200 g.

H_A : Монетите од еден цент кои се во употреба во САД имаат маса помала од 2,900 или поголема од 3,200 g.

За да се тестира нултата хипотеза, ќе посегнете во џебот, ќе извадите монета од еден цент и ќе ја определите нејзината маса. Доколку масата на монетата изнесува 2,512 g, тогаш сте докажале дека нултата хипотеза не е точна. Доколку, пак, најдете дека масата на монетата изнесува 3,162 g, тоа не ја докажува точноста на нултата хипотеза, затоа што масата на следната паричка може да се наоѓа надвор од интервалот кој е поставен во нултата хипотеза.

После поставувањето на нултата и на алтернативната хипотеза, се дефинира нивото на значајност при кое се изведува анализата. Нивото на значајност е нивото на доверба за задржување на нултата хипотеза, или со други зборови, веројатноста дека нултата хипотеза ќе биде погрешно отфрлена. Во претходниот случај, нивото на значајност е прикажан во проценти (на пример: 95%), додека пак во овој случај е прикажан како α каде α се дефинира како

$$\alpha = 1 - \frac{\text{ниво на доверба}}{100}$$

Оттука, за ниво на доверба од 95%, α изнесува 0,05.

Потоа, се поставува равенката за статистички тест, а критичната вредност за таа статистика се отчитува од соодветна табела. Критичната вредност ги дефинира пресудните вредности за тоа дали нултата хипотеза ќе биде задржана или отфрлена. На крај, резултатите од тестот на значајност се користат за да се даде одговор на почетното прашање.

тест на значајност

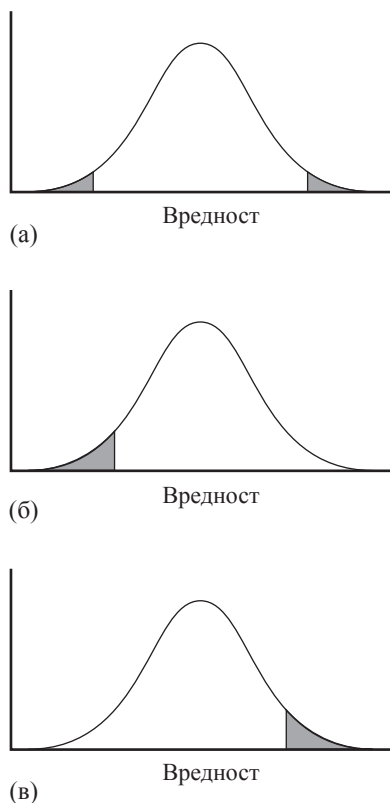
Статистички тест кој служи за да се утврди дали разликата помеѓу две вредности е значајна.

нулта хипотеза

Тврдење со кое се вели дека разликата помеѓу две вредности може да се објасни со неопределена грешка; се задржува доколку тестот на значајност не ја отфрли (H_0).

алтернативна хипотеза

Тврдење со кое се вели дека разликата помеѓу две вредности е многу голема за да може да се припише на неопределена грешка; се прифаќа доколку применетиот тест на значајност покаже дека нултата хипотеза треба да биде отфрлена (H_A).

**Слика 4.10**

Примери за (а) двостран, и (б) и (в) едностран тест на значајност. Затемнетата површина под секоја од кривите означува вредности за кој нултата хипотеза се отфрла.

двостран тест на значајност

Тестовите на значајност во кои нултата хипотеза се отфрла за вредности од обете страни на кривата на нормална распределба.

едностран тест на значајност

Тест на значајност во кој нултата хипотеза се отфрла за вредности од само едната страна на кривата на нормална распределба.

грешка од 1 тип

Ризик од отфрлање на нултата хипотеза, кога таа е точна (α)

грешка од 2 тип

ризик од задржување на нултата хипотеза, кога таа всушност не е точна (β).

4Д.3 Еднострани и двострани тестови на значајност

Да разгледаме ситуација во која точноста на една нова аналитичка метода се проценува со користење на стандардни референтни материјали со познато μ . Анализиран е стандардот и определена е средната вредност за мерената величина. Нултата хипотеза претпоставува дека пресметаната средна вредност е еднаква на μ

$$H_0: \bar{X} = \mu$$

Доколку тестот на значајност се изведува при ниво на доверба од 95% ($\alpha=0,05$), тогаш нултата хипотеза се задржува ако во 95% од интервалот на доверба околу $\bar{X}$ се содржи μ . Доколку алтернативната хипотеза вели

$$H_A: \bar{X} \uparrow \mu$$

тогаш нултата хипотеза ќе биде отфрлена и алтернативната ќе биде прифатена ако μ се наоѓа во една од затемнетите површини прикажани на обете страни од кривата на распределба (слика 4.10а). Секоја од затемнетите површини содржи околу 2,5% од површината под кривата на распределба. Ова се нарекува **двостран тест на значајност** затоа што нултата хипотеза се отфрла за вредности за μ кои се наоѓаат на обете страни на кривата на распределба.

Алтернативната хипотеза може да биде поставена и на еден од следниве два начина.

$$H_A: \bar{X} > \mu$$

$$H_A: \bar{X} < \mu$$

Во ваков случај, нултата хипотеза се отфрла доколку μ се наоѓа во затемнетите површини прикажани, соодветно, на слика 4.10(б) и на слика 4.10(в). Во обата случаи, затемнетата површина претставува 5% од површината под кривата на распределба. Ова се примери за **еднострани тестови на значајност**.

За определени ниво на доверба, двостраните тестови се секогаш поконзервативни затоа што е потребна поголема разлика помеѓу $\bar{X}$ и μ за да се отфрли нултата хипотеза. Најголемиот број тестови на значајност се применуваат кога не постои *a priori* познавање за релативната големина на величините што се споредуваат. Затоа, двостраните тестови почесто се применуваат. Едностраните тестови на значајност се употребуваат кога постои причина да се верува дека едниот параметар е поголем или помал од друг. На пример, примената на едностран тест на значајност има оправдание кај примерот со влијанието на лекот врз глукозата во крвта, бидејќи се очекува лекот да ја намали концентрацијата на глукозата.

4Д.4 Грешки во тестовите на значајност

Со оглед на тоа што тестовите на значајност се темелат на веројатности, во нивната интерпретација вклучена е и грешка. Како што беше покажано, тестовите на значајност се изведуваат при дадено ниво на значајност, α , величина која ја дефинира веројатноста за отфрлање на нултата хипотеза кога таа е вистинита. На пример, за тест на значајност кој е изведен при $\alpha = 0,05$, постои веројатност од 5% дека нултата хипотеза ќе биде, по грешка, отфрлена. Ова е познато како **грешка од 1 тип**, при ниво на значајност α . Грешките од тип 1 за едностран и двостран тест на значајност се означени со затемнета површина под кривата на распределба, на слика 4.10.

Вториот тип на грешка се јавува кога нултата хипотеза се задржува дури и кога таа не е вистинита, односно кога треба да се отфрли. Овој тип на грешка е познат како **грешка од 2 тип** и нејзината веројатност за појавување се означува со β . За жал, во многу случаи β не може лесно да се пресмета или процени.

Веројатноста за грешката од 1 тип е обратно пропорционална од веројатноста за

грешката од 2 тип. Намалувањето на грешката од 1 тип со намалување на α , на пример, ја зголемува веројатноста за појава на грешката од 2 тип. Затоа вредноста за α , одбрана за даден тест на значајност, претставува компромис помеѓу овие два типови на грешка. Кај најголемиот дел од примерите во овој текст се користи ниво на доверба од 95%, односно $\alpha = 0,05$; ова претставува најчесто користеното ниво на доверба во аналитичката хемија. Сепак, не е невообичаено да се користат построги (на пример $\alpha = 0,01$), но и помалку строги (на пример $\alpha = 0,10$) нивоа на доверба.

4Г Статистички методи за нормална распределба

Најчесто применувана распределба, во аналитичката хемија, е нормалната или гаусовска дистрибуција. Нормалната распределба се карактеризира со вистинската средна вредност, μ , и со вистинската варијанца, σ^2 . Наместо овие вредности, обично се користат нивните проценети вредности $\bar{X}$ и s^2 . Со оглед на тоа што површината под кривата на нормална распределба е точно дефинирана, конструирањето и примената на тестовите на значајност е едноставна.

4Г.1 Споредба на $\bar{X}$ со μ

Еден од начините за валидација на нова аналитичка метода се состои во анализа на стандарден материјал кој содржи познато количество од аналит, μ . Точноста на методата се определува врз основа на просечното количество од аналитот добиено со анализа на повеќе примероци, $\bar{X}$, и со користење на тест на значајност, за споредба со μ . Нултата хипотеза вели дека $\bar{X}$ и μ се еднакви и дека разликата помеѓу нив е резултат на неопределени грешки кои влијаеле во определувањето на $\bar{X}$. Алтернативната хипотеза вели дека разликата помеѓу $\bar{X}$ и μ е многу голема за да може да се протолкува како резултат на неопределени грешки.

Равенката за експерименталната вредност на статистичкиот тест, t_{exp} , се изведува од интервалите на доверба за μ .

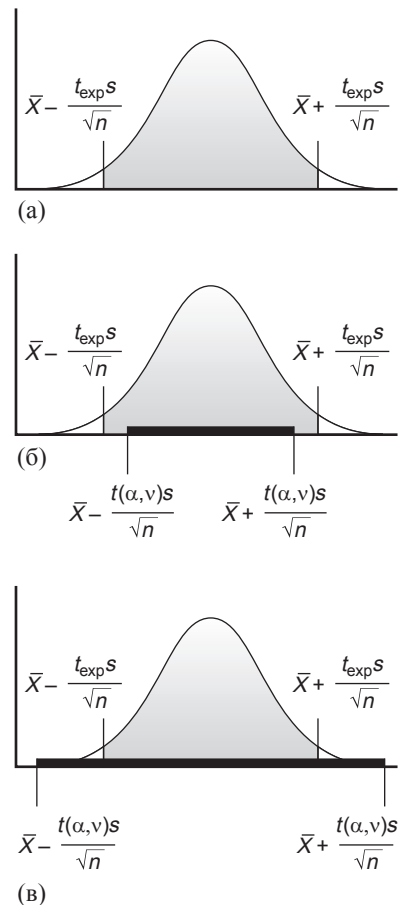
$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t_{\text{exp}} s}{\sqrt{n}} \quad 4.14$$

Со преуредување на равенката 4.14 се добива

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\mu - \bar{X}| \times \sqrt{n}}{s} \quad 4.15$$

Од оваа равенка може да се пресмета вредноста за t_{exp} во случај кога μ има вредност која одговара или на левиот или на десниот интервал на доверба (слика 4.11a). Вредноста за t_{exp} се споредува со критичната вредност, $t(\alpha; \nu)$ која се определува за одбрано ниво на значајност α , за даден број на степени на слобода ν за образецот, како и од тоа дали станува збор за едностран или за двостран тест. Вредностите за $t(\alpha; \nu)$ се дадени во Додаток 1Б. Критичната вредност го дефинира интервалот на доверба за кој може да се каже дека е резултат на неопределени грешки. Доколку t_{exp} е поголемо од $t(\alpha; \nu)$, тогаш интервалот на доверба е поширок отколку што се очекува дека треба да биде за неопределени грешки (слика 4.11б). Во ваков случај, нултата хипотеза се отфрла и алтернативната се прифаќа. Доколку, пак, t_{exp} е помало или еднакво на $t(\alpha; \nu)$, тогаш интервалите на доверба за податоците, се вели дека се должат на неопределена грешка и во тој случај, за даденото ниво на значајност, нултата хипотеза се задржува. (слика 4.11в).

Вообичаен начина за примена на овој тест на значајност, кој се нарекува **t-тест** на $\bar{X}$ во однос на μ е прикажан во следниот пример.



Слика 4.11

Односот помеѓу интервалите на доверба и резултатите од тестовите на значајност. (а) Затемнетата површина под кривата на нормална распределба го покажува интервалот на доверба, прикажан преку t_{exp} . Дебелите линии на сликите (б) и (в) ги покажуваат вистинските интервали на доверба, резултат на неопределени грешки, со користење на критичните вредности за $t(\alpha; \nu)$. Во делот (б) нултата хипотеза се отфрла, а алтернативната се прифаќа. Во делот (в) нултата хипотеза се задржува.

t-тест

Статистички тест за споредба на две средни вредности за да се провери дали постојната разлика е преголема за да може да се припише на неопределени грешки.

Пример 4.16

Пред да се определи количеството на Na_2CO_3 во еден примерок, една студентка решава да ја провери својата работа со анализа на примерок за кој е познато дека содржи 98,76% Na_2CO_3 . Анализирани се пет паралелни проби и добиени се следните резултати за масениот удел на Na_2CO_3 во стандардот:

98,71% 98,59% 98,62% 98,44% 98,58%

Дали средната вредност за овие пет анализирани примероци значително се разликува од декларираната, при ниво на доверба од 95% ($\alpha = 0,05$)?

Решение

Средната вредност и стандардната девијација за петте анализирани проби се дадени подолу

$$\bar{X} = 98,59 \quad s = 0,0973$$

Со оглед на тоа што нема причина да се очекува $\bar{X}$ да биде само помало или само поголемо од μ , во овој случај ќе треба да се употреби двостран тест. Нултата и алтернативната хипотеза се дадени подолу

$$H_0: \bar{X} = \mu \quad H_A: \bar{X} \neq \mu$$

t_{exp} се пресметува на следниот начин

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\mu - \bar{X}| \times \sqrt{n}}{s} = \frac{|98,76 - 98,59| \times \sqrt{5}}{0,0973} = 3,91$$

Критичната вредност за $t(0,05; 4)$, прочитана од Додаток 1Б, изнесува 2,78. Со оглед на тоа што t_{exp} е поголемо од $t(0,05; 4)$, нултата хипотеза мора да се отфрли и се прифаќа алтернативната хипотеза. При ниво на доверба од 95%, разликата помеѓу $\bar{X}$ и μ е значајна и не може да се протолкува само како резултат на неопределени грешки. Според ова, постои доказ дека на резултатите влијаат и извори на определени грешки.

Доколку постои доказ за постоење на определени грешки, како што е случај со пример 4.15, нејзиното потекло треба да се открие и да се отстрани пред да се продолжи со анализа на дополнителни примероци. Исто така, важно е да се каже дека неможнота да се отфрли нултата хипотеза не значи дека методата е точна, туку само дека не постојат доволно докази со кои може да се покаже дека таа не е точна, при одбраното ниво на доверба.

Резултатите од примената на t -тестот за $\bar{X}$ и μ може да се подобрат доколку се подобрат условите за определување на $\bar{X}$. Од равенката 4.15 може да се забележи дека зголемувањето на бројот на анализирани примероци, n , или пак зголемување на прецизноста на анализата може да доведе до поголеми вредности за t_{exp} . Сепак, t -тестот дава добри резултати само во случај на добра проценка на стандардната девијација, добиена од анализата. Доколку, пак, стандардната девијација е значително поголема од вистинската стандардна девијација, σ , интервалите на доверба околу $\bar{X}$ ќе бидат толку големи, што постоењето на статистички значајна разлика нема да може да се докаже. Од друга страна, пак, доколку стандардната девијација е значително помала, интервалите на доверба околу $\bar{X}$ ќе бидат премногу мали, па значителна разлика помеѓу $\bar{X}$ и μ може да се најде дури и кога таа не постои. Тест на значајност, што може да се користи за споредба на стандардни девијации, ќе биде прикажан во следната секција.

4Г.2 Споредба на s^2 со σ

При постојано анализирање на некој тип на примероци, можно е да се определи вистинската вредност за варијанцата, σ^2 , за дадениот тип на анализа. Ова е чест случај во клиничките лаборатории, каде стотици примероци од крв се анализираат секој ден. Со повторена анализа на една иста проба може да се добие варијанцата на примерокот, s^2 . Со статистичката споредба на s^2 со σ^2 се добива корисна информација за тоа дали изведувањето на анализата е под „статистичка контрола“. Нултата хипотеза претпоставува дека s^2 и σ^2 се идентични, а алтернативната хипотеза претпоставува дека тие не се идентични.

Статистичкиот тест за проверка на нултата хипотеза се нарекува **F-тест**, и се пресметува не еден од следниве два начина:

$$F_{\text{exp}} = \frac{s^2}{\sigma^2} \quad \text{или} \quad F_{\text{exp}} = \frac{\sigma^2}{s^2} \quad (s^2 > \sigma^2) \quad (\sigma^2 > s^2) \quad 4.16$$

во зависност од тоа дали s^2 е поголемо или помало од σ^2 . При тоа, вредноста за F_{exp} секогаш е поголема или еднаква на 1.

Доколку нултата хипотеза е вистинита, тогаш F_{exp} треба да е еднакво на 1. Но, како резултат на неопределени грешки, вредноста на F_{exp} обично е поголема од 1. Критичната вредност, $F(\alpha; \nu_{\text{броител}}; \nu_{\text{именител}})$ ја дава најголемата вредност за F што може да се припише на неопределени грешки. Таа се одбира при дадено ниво на значајност, α , и за даден број на степени на слобода во броителот, $\nu_{\text{броител}}$, и во именителот, $\nu_{\text{именител}}$. Бројот на степени на слобода за s^2 изнесува $n - 1$, додека пак, n претставува бројот на повторени мерења употребени за да се пресмета варијанцата на образецот. Критичните вредности за F (за $\alpha = 0,05$) се дадени во Додаток 1В, за едностран и за двостран тест.

F-тест

Статистички тест за споредба на две варијанци што утврдува дали меѓусебната разлика е преголема за да се припише на неопределени грешки.

Пример 4.17

При процесот на производство на таблети од аспирин, варијанцата изнесува 25. Во образец сочинет од десет таблети, анализирана е содржината на аспирин и добиени се следните резултати

254 249 252 252 249 249 250 247 251 252

Да се определи дали постои доказ дека процесот на мерење е вон статистичка контрола, при $\alpha = 0,05$.

Решение

Варијанцата за десетте анализирани таблети изнесува 4,3. Процесот на мерење се смета дека не е под статистичка контрола, доколку варијанцата на примерокот е или многу подобра или многу лоша. Во такви случаи, се користи двостран тест на значајност. Нултата и алтернативната хипотеза се дадени подолу

$$H_0: s^2 = \sigma^2 \quad H_A: s^2 \neq \sigma^2$$

Пресметаната вредност за статистиката изнесува:

$$F_{\text{exp}} = \frac{\sigma^2}{s^2} = \frac{25}{4,3} = 5.8$$

Критичната вредност за $F(0,05; \infty; 9)$, отчитана од Додатокот 1В, изнесува 3.33. Со оглед на тоа што F_{exp} е поголема од $F(0,05; \infty; 9)$, се отфрла нултата и се прифаќа алтернативната хипотеза. Тоа значи дека анализата не е статистички контролирана. Една од причините за мала варијанца може да биде и тоа што таблетите не биле случајно одбрани.

4Г.3 Споредба на варијанците на два обрасци

F -тестот може да се примени и за споредба на варијанци на два обрасци, А и В. За таа цел е потребно равенката 4.16 да се запише на следниот начин

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_A^2}{s_B^2}$$

каде А и В се дефинирани така што s_A^2 е поголемо или еднакво на s_B^2 . Примената на овој F -тест е прикажана на следниот пример.

Пример

Пример 4.18

Во табелите 4.1 и 4.8 прикажани се резултати од два различни експерименти за определување на масата на монети од еден цент кои се во употреба во САД. Да се определи дали постои разлика во прецизноста на изведените анализи, при $\alpha = 0,05$.

Решение

Ако со А се означат резултатите од табела 4.1, а со В резултатите од табела 4.8, соодветните варијанци изнесуваат $s_A^2 = 0,00259$ и $s_B^2 = 0,00138$. Се употребува двостран тест, со оглед на тоа што не постои причина поради која резултатите од едната анализа би биле попрецизни од резултатите од другата анализа. Нултата и алтернативната хипотеза се дадени подолу

$$H_0: s_A^2 = s_B^2 \quad H_A: s_A^2 \neq s_B^2$$

Пресметаната вредност за статистиката изнесува

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_A^2}{s_B^2} = \frac{0,00259}{0,00138} = 1,88$$

Критичната вредност за $F(0,05; 6; 4)$ изнесува 9,197. Со оглед на тоа што F_{exp} е помало од $F(0,05; 6; 4)$, нултата хипотеза се задржува. Односно, не постои доказ, при одбраното ниво на значајност, со кој може да се утврди дека разликата во прецизноста е значајна.

4Г.4 Споредба на средните вредности за два обрасци

Врз резултатите на една анализа влијаат три фактори: методата, примерокот и аналитичарот. Влијанието на овие фактори може да се следи со изведување на двојки од експерименти, во кои само еден од факторите се менува. На пример, две методи може да се споредуваат доколку ист аналитичар ги изведува работите и при тоа анализира исти примероци. На сличен начин, може да се споредат двајца аналитичари или, пак, два примерока.

Тестови на значајност, за споредување на две средни вредности се поделени на две категории, во зависност од потеклото на податоците. Се вели дека податоците се **неспарени** кога средните вредности се пресметуваат од анализата на повеќе примероци со исто потекло. **Податоците се спарени** кога се анализираат серии примероци кои имаат различно потекло.

неспарени податоци

Две множества од податоци кои се состојат од резултати, добиени од неколку примероци што потекнуваат од иста популација.

спарени податоци

Две множества од податоци кои се состојат од резултати, добиени од примероци кои потекнуваат од различни популации.

Неспарени податоци Земени се два обрасци А и В, за кои средните вредности изнесуваат $\bar{X}_A$ и $\bar{X}_B$, додека пак, стандардните девијации изнесуваат s_A и s_B . Интервалите на доверба за μ_A и за μ_B може да бидат определени за двата обрасци.

$$\mu_A = \bar{X}_A \pm \frac{ts_A}{\sqrt{n_A}} \quad 4.17$$

$$\mu_B = \bar{X}_B \pm \frac{ts_B}{\sqrt{n_B}} \quad 4.18$$

каде n_A и n_B претставуваат број на паралелни мерења изведени за обрасците А и В. Споредбата на средните вредности се изведува врз основа на нултата хипотеза, според која $\bar{X}_A$ и $\bar{X}_B$ се идентични, за разлика од алтернативната хипотеза, која претпоставува дека постои статистички значајна разлика.

Тестот за оваа статистика се изведува со израмнување на изразите за μ_A и за μ_B од равенките 4.17 и 4.18

$$\bar{X}_A \pm \frac{ts_A}{\sqrt{n_A}} = \bar{X}_B \pm \frac{ts_B}{\sqrt{n_B}}$$

Доколку ова равенство се реши по $|\bar{X}_A - \bar{X}_B|$, со користење на правилата за пренесување на несигурноста, се добива

$$|\bar{X}_A - \bar{X}_B| = t \times \sqrt{\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B}}$$

Потоа, со решавање на горното равенство по t , кое се заменува со t_{exp} се добива следниот израз

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{(s_A^2/n_A) + (s_B^2/n_B)}} \quad 4.19$$

Вредноста за t_{exp} се споредува со критичната вредност $t(\alpha, \nu)$ за дадено ниво на значајност, α , и за даден број на степени на слобода, ν . Секако, при тоа, треба да се води смета за тоа дали се работи за едностран или за двостран тест.

Сепак, не е сосема јасно колку треба да изнесува степенот на слобода за кој се одбира $t(\alpha; \nu)$ со оглед на тоа што станува збор за две множества на податоци од независни мерења. Доколку варијанците s_A^2 и s_B^2 претставуваат проценка за една иста σ^2 , тогаш двете стандардни девијации може да се факторизираат од равенката 4.19 и да се заменат со вкупната стандардна девијација, s_{pool} , која претставува подобра проценка за прецизноста на анализата. Според ова, равенката 4.19 може да се запише во следната форма

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{s_{\text{pool}} \sqrt{(1/n_A) + (1/n_B)}} \quad 4.20$$

каде вкупната стандардна девијација е дефинирана со следната равенка

$$s_{\text{pool}} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad 4.21$$

Како што е покажано во именителот на равенката 4.21, бројот на степени на слобода, за вкупната стандардна девијација изнесува $n_A + n_B - 2$.

Доколку, пак, s_A^2 и s_B^2 се значително различни, тогаш t_{exp} мора да се пресмета врз основа на равенката 4.19. Во овој случај бројот на степени на слобода се пресметува врз основа на следната равенка.

$$\nu = \frac{[(s_A^2/n_A) + (s_B^2/n_B)]^2}{[(s_A^2/n_A)^2/(n_A + 1)] + [(s_B^2/n_B)^2/(n_B + 1)]} - 2 \quad 4.22$$

Со оглед на тоа што бројот на степени на слобода мора да биде цел број, вредноста која се добива со равенката 4.22 се заокружува на најблискиот цел број.

Без разлика на тоа дали се користе равенката 4.19 или 4.20 за пресметување на t_{exp} , нултата хипотеза се отфрла доколку t_{exp} е поголемо од $t(\alpha; \nu)$ или, пак, се задржува доколку t_{exp} е помало или еднакво на $t(\alpha; \nu)$.

Пример 4.19

Во табелите 4.1 и 4.8 се прикажани резултатите од два различни експерименти, во кои се определува масата на монети од еден цент, кои се во употреба во САД. Да се определи дали постои значајна разлика во средните вредности, добиени со овие анализи.

Решение

На почетокот, треба да се определи дали значително се разликуваат варијанците за двете анализи. Ова се изведува со употреба на F -тестот, на начин кој беше опишан во пример 4.18. Со оглед на тоа што не беше најдено дека постои значајна разлика, се пресметува вкупната стандардна девијација со 10 степени на слобода

$$\begin{aligned}s_{\text{pool}} &= \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \\&= \sqrt{\frac{(7 - 1)(0,00259) + (5 - 1)(0,00138)}{7 + 5 - 2}} \\&= 0,0459\end{aligned}$$

Во горното равенство, со индекс А се означени податоците од табела 4.1, а со индекс В податоците од табела 4.8. Споредбата на средните вредности, за двете анализи, се врши врз основа на нултата хипотеза

$$H_0: \bar{X}_A = \bar{X}_B$$

и алтернативната хипотеза за двостран тест

$$H_A: \bar{X}_A \neq \bar{X}_B$$

Можно е пресметување на вкупната стандардна девијација, и затоа статистичкиот тест се пресметува според равенството 4.20

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{s_{\text{pool}} \sqrt{(1/n_A + 1/n_B)}} = \frac{|3,117 - 3,081|}{0,0459 \sqrt{(1/7 + 1/5)}} = 1,34$$

Критичната вредност за $t(0,05; 10)$ се отчитува од Додаток 1Б и изнесува 2,23. Со оглед на тоа што t_{exp} е помало од $t(0,05; 10)$ нултата хипотеза се задржува, а тоа значи дека нема доказ дека двете множества од податоци значително се разликуваат, при одбраното ниво на сигурност.

Пример 4.20

Масениот удел на Na_2CO_3 во варовник може да се определи со киселинско-базна титрација. Резултатите добиени од два аналитичари се прикажани подолу. Да се определи дали постои значајна разлика помеѓу средните вредности, при ниво на значајност од $\alpha = 0,05$.

Аналитичар А	Аналитичар В
86,82	81,01
87,04	86,15
86,93	81,73
87,01	83,19
86,20	80,27
87,00	83,94

Решение

Се започнува со пресметување на средните вредности и на стандардните девијации, за податоците добиени од аналитичарите. Пресметаните вредности се дадени подолу

$$\begin{aligned}\bar{X}_A &= 86,83\% \\ s_A &= 0,32 \\ \bar{X}_B &= 82,71\% \\ s_B &= 2,16\end{aligned}$$

Се применува двостран F -тест врз следнава нулта и алтернативна хипотеза

$$H_0: s_A^2 = s_B^2 \quad H_A: s_A^2 \neq s_B^2$$

Резултатите се користат за да се утврди дали може да се пресмета вкупната стандардна девијација. За F статистиката, се добива

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_B^2}{s_A^2} = \frac{(2,16)^2}{(0,32)^2} = 45,6$$

Со оглед на тоа што F_{exp} е поголемо од критичната вредност за $F(0,05, 5, 5)$ која изнесува 7,15, нултата хипотеза се отфрла и истовремено се прифаќа алтернативната хипотеза според која варијансите значително се разликуваат. Оттука, вкупната стандардна девијација не може да се пресмета.

Средните вредности за двете анализи се споредуваат со употреба на двостран t -тест. Нултата и алтернативната хипотеза се дадени подолу

$$H_0: \bar{X}_A = \bar{X}_B \quad H_A: \bar{X}_A \neq \bar{X}_B$$

Со оглед на тоа што вкупната стандардна девијација не може да биде пресметана, оваа статистика, t_{exp} , се пресметува според равенката 4.19

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{(s_A^2/n_A) + (s_B^2/n_B)}} = \frac{|86,83 - 82,71|}{\sqrt{[(0,32)^2/6] + [(2,16)^2/6]}} = 4,62$$

а степените на слобода се пресметуваат со равенката на 4.22

$$v = \frac{[(0,32^2/6) + (2,16^2/6)]^2}{\{(0,32^2/6)^2/(6+1)\} + \{(2,16^2/6)^2/(6+1)\}} - 2 = 5,3 \approx 5$$

Критичната вредност за $t(0,05; 5)$ изнесува 2.57. Пресметаната вредност за t_{exp} е поголема од вредноста за $t(0,05; 5)$; нултата хипотеза се отфрла и се прифаќа алтернативната хипотеза, според која средните вредности за масениот удел на Na_2CO_3 од двете анализи се значително различни за даденото ниво на значајност.

Спарени податоци Во некои ситуации, варијациите помеѓу множествата од податоци кои се споредуваат се многу позначајни од разликите помеѓу средните вредности на двете множества од податоци. Ова обично е случај кај клиничките студии и кај студиите поврзани со животната средина, кога податоците кои се споредуваат обично се состојат од податоци кои се извлечени од повеќе популации. На пример, студија за испитување на две методи за следење на концентрацијата на глукозата во крвта може да содржи примероци од крв кои потекнуваат од десет пациенти. Доколку варијацијата на нивото на глукоза во крвта помеѓу пациентите е значително поголемо од очекуваните варијации помеѓу методите, тогаш анализата која ги третира податоците како неспарени, нема да успее да најде значајна разлика помеѓу методите. Во општ случај, спарени множества од податоци се разгледуваат

секогаш кога варијациите кои се испитуваат се помали од другите потенцијални извори на варирање.

Во истражувањата во кои се користат спарени податоци, се пресметува разликата, d_i , помеѓу спарените вредности за секој од примероците. Се пресметува просечната разлика, $\bar{d}$, и стандардната девијација на разликите, s_d . Нултата хипотеза вели дека $\bar{d}$ изнесува 0 и дека не постои разлика помеѓу резултатите во двете множества од податоци. Алтернативната хипотеза вели дека двете множества од податоци се значително различни и, според тоа, $\bar{d}$ не е еднакво на нула.

Статистиката, t_{exp} , се изведува од интервалите на доверба околу $\bar{d}$

$$0 = \bar{d} \pm \frac{ts_d}{\sqrt{n}}$$

каде n претставува број на спарени примероци. Со замена на t со t_{exp} и со преуредување на равенката се добива

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{d}|\sqrt{n}}{s_d}$$

Потоа, вредноста за t_{exp} се споредува со критичната вредност $t(\alpha; \nu)$ за дадено ниво на значајност, α ; при тоа водејќи сметка за тоа дали станува збор за едностран или за двостран тест. За спарени податоци, бројот на степени на слобода изнесува $n - 1$. Доколку t_{exp} е поголемо од $t(\alpha; \nu)$, тогаш нултата хипотеза се отфрла. Доколку t_{exp} е помало или еднакво на $t(\alpha; \nu)$, тогаш нултата хипотеза се задржува што значи дека не е забележана при значајна разлика одбраното ниво на значајност. Овој тест се нарекува **спарен t -тест**.

спарен t -тест

Статистички тест за споредба на спарени податоци кој проценува дали нивната разлика е преголема за да потекнува од неопределени грешки.

Пример

Пример 4.21

Маресек и соработниците развиле нова електрохемиска метода за брза квантитативна анализа на антибиотикот монензин во садови за ферментација, кои се користат во текот на производството.⁹ Стандардната метода за анализа, која се темели на микробиолошката активност е истовремено, и тешка и долготрајна. Како дел од студијата, примероците земани во различни временски интервали од садот за ферментација, се анализираат за концентрацијата на монензин, користејќи ја електрохемиската и микробиолошката метода. Резултатите, изразени во делови на илјада (ppt)*, се прикажани на следната табела

Примерок	Микробиолошки	Електрохемиски
1	129,5	132,3
2	89,6	91,0
3	76,6	73,6
4	52,2	58,2
5	110,8	104,2
6	50,4	49,9
7	72,4	82,1
8	141,4	154,1
9	75,0	73,4
10	34,1	38,1
11	60,3	60,1

Да се определи дали постои значајна разлика помеѓу методите при $\alpha = 0,05$.

* 1 ppt е еднакво на 0,1 %

Решение

Ова претставува пример за спарено множество од податоци, бидејќи земањето примероците во подолг период може да доведе до временски зависни промени на концентрацијата на монензинот. Споредбата на двете методи мора да биде изведена со користење на спарен t -тест, користејќи ги следните нулта и двострана алтернативна хипотеза.

$$H_0: \bar{d} = 0 \quad H_A: \bar{d} \neq 0$$

Имајќи ја предвид дефиницијата за разликата помеѓу двете методи

$$d = X_{\text{elect}} - X_{\text{micro}}$$

Може да се пресмета разликата за секој примерок

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
d	2,8	1,4	-3,0	6,0	-6,6	-0,5	9,7	12,7	-1,6	4,0	-0,2

Средната вредност и стандардната девијација за разликите изнесуваат 2,25 и 5.63, соодветно. t_{exp} статистиката изнесува

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{d}|\sqrt{n}}{s_d} = \frac{|2,25|\sqrt{11}}{5,63} = 1,33$$

Пресметаната вредност е помала од критичната вредност за $t(0,05; 10)$ која изнесува 2,23. Според тоа, нултата хипотеза се задржува. Значи не постои доказ за значајна разлика помеѓу двете методи, за одбраното ниво на значајност.

Спарен тест може да се примени само доколку индивидуалните разлики d_i припаѓаат на иста популација. Ова е вистинито само ако определените и неопределените грешки кои влијаат врз резултатите, се независни од концентрацијата на аналитот во примероците. Доколку ова не е случај, само еден примерок со поголема грешка може да влијае на вредност на d_i која е значително различна за останатите примероци. Вклучувањето на овој примерок во пресметувањето на $\bar{d}$ и на s_d ќе доведе до појава на вградена грешка при проценувањето на вредностите за вистинската средна вредност и вистинската стандардна девијација. За примероци, чии концентрации варираат во ограничен интервал, како оние што се прикажани во пример 4.21, ова многу ретко може да претставува проблем. Кога спарените податоци опфаќаат многу широк интервал на концентрации, големината на неопределената и на определената грешка не мора да биде независна од концентрацијата на аналитот. Во вакви случаи, спарениот t -тест може да даде погрешни резултати бидејќи спарените податоци со најголема определена и неопределена грешка ќе доминираат во $\bar{d}$. Во ваков случај, најдобро е споредбата да се направи со линеарна регресија, а деталите за ова ќе бидат дискутирани во следното поглавје.

4.5.5 Детектирање на екстремни вредности

Понекогаш, множеството податоци може да содржи еден или повеќе податоци кои не се во согласност со останатите податоци. Ваквите вредности се нарекуваат **екстремни вредности**. Најчесто користен тест за идентификување на екстремни вредности претставува **диксоновиот Q-тест**. Според нултата хипотеза, екстремната вредност припаѓа на истата популација како и останатите податоци. Според алтернативната хипотеза, екстремната вредност припаѓа на друга популација и според тоа, не треба понатаму да се разгледува.

Q-тестот ја споредува разликата на сомнителната вредност и најблиската до неа вредност од множеството од податоци, во однос на рангот на целото множество од податоци. Податоците се подредуваат од најмал до најголем, така што сомнителната

екстремна вредност

Податок чија вредност е многу поголема или многу помала од останатите податоци.

диксонов Q-тест

Статистички тест за детектирање на екстремни вредности.

вредност е или прв или последен податок. Статистиката Q_{exp} се пресметува според равенката 4.23 доколку сомнителната вредност е најмалата (X_1)

$$Q_{\text{exp}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad 4.23$$

или со користење на равенката 4.24 доколку сомнителната вредност е со најголемата вредност (X_n)

$$Q_{\text{exp}} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad 4.24$$

каде n го претставува бројот примероци во множеството од податоци, вклучувајќи ги тука и сомнителните примероци. Треба да се има предвид дека равенките 4.23 и 4.24 важат за детектирање на само една екстремна вредност. Други форми на диксоновиот Q -тест овозможуваат негово проширување за да се детектираат повеќе екстремни вредности.¹⁰ Вредностите за Q_{exp} се споредуваат со $Q(\alpha; n)$ при одбрано ниво на значајност, α . Q -тестот вообичаено се применува како поконзервативен двостран тест иако екстремната вредност претставува најмалата или најголемата вредност во множеството од податоци. Вредностите за $Q(\alpha; n)$ се дадени во Додаток 1Г. Доколку Q_{exp} е поголемо од $Q(\alpha; n)$, тогаш нултата хипотеза се отфрла и екстремната вредност може да биде отфрлена. Доколку Q_{exp} е помало или еднакво на $Q(\alpha; n)$ сомнителната вредност мора да биде задржана.

Пример 4.22

Следните маси, изразени во грами, биле измерени во еден експеримент за определување на масата на монети од еден цент.

3,067 3,049 3,039 2,514 3,048 3,079 3,094 3,109 3,102

Да се определи дали вредноста 2,514 претставува екстремна вредност при $\alpha = 0,05$.

Решение

На почеток, масите се подредуваат, по растечки редослед

2,514 3,039 3,048 3,049 3,067 3,079 3,094 3,102 3,109

и се пресметува статистиката Q_{exp}

$$Q_{\text{exp}} = \frac{X_2 - X_1}{X_9 - X_1} = \frac{3,039 - 2,514}{3,109 - 2,514} = 0,882$$

Критичната вредност за $Q(0,05; 9)$ изнесува 0,493. Со оглед на тоа што $Q_{\text{exp}} > Q(0,05; 9)$ разгледуваната вредност претставува екстремна вредност и според тоа може да биде отстранета.

При користење на Q -тестот, треба да се има предвид дека постои веројатност, еднаква на α , дека екстремната вредност идентификувана од Q -тестот всушност не претставува екстремна вредност. Исто така, Q -тестот треба да се избегнува во ситуации кога отстранувањето на екстремната вредност доведува до неприфатливо подобра прецизност од очекуваната прецизност, врз основа на пренесувањето на несигурноста. Ова се две важни забелешки, што предизвикуваат некои статистичари да не се сложуваат со отстранувањето на екстремните вредности.¹¹ Од друга страна, пак, тестирањето на екстремните вредности може да даде важни информации за причините кои довеле до некоја екстремна вредност. На пример, екстремната вредност во промената на масата на монетата (приближно 17% намалување на масата, детектирана во пример 4.22) се должи на промената на составот на легурата. Во 1982 година, составот на американските монетите од еден цент бил променет од бронза која содржела 95% Cu и 5% Zn, во монета која е направена од цинк на која е нанесен слој од бакар.¹² Значи, монетите од примерот 4.22 припаѓаат на различни популации.

4Е Граници на детекција

Ова поглавје ги разгледува приодите во проценката на аналитичките податоците со користење на статистика. Во овој последен дел, прикажано е како статистиката може да се примени за проценка на можностите на една метода за детекција на количества во трагови од аналит.

Границата на детекција на една метода претставува најмалото количество или концентрација од аналит што може да се детектира со статистичка сигурност. Меѓународната унија за чиста и применета хемија (IUPAC*) ја дефинира границата на детекција како најмалата концентрација или апсолутно количество од аналит кое поседува сигнал кој е значително поголем од сигналот на слепата проба. Математички, сигналот на аналитот, на границата на детекција, $(S_A)_{DL}$ изнесува

$$(S_A)_{DL} = S_{reag} + z\sigma_{reag} \quad 4.25$$

Каде S_{reag} претставува сигналот на слепата проба, σ_{reag} претставува стандардната девијација на слепата проба, а z претставува фактор во врска со одбраното ниво на доверба. Концентрацијата, $(C_A)_{DL}$ или апсолутното количество од аналитот $(n_A)_{DL}$, на границата на детекција може да биде определено од сигналот на границата на детекција

$$(C_A)_{DL} = \frac{(S_A)_{DL}}{k}$$

$$(n_A)_{DL} = \frac{(S_A)_{DL}}{k}$$

Вредностите за z зависат од посакуваното ниво на значајност за пресметување на границата на детекција. Вообичаено е z да изнесува 3, што, според Додаток 1А одговара на ниво на значајност од $\alpha = 0,00135$. Според тоа, само 0,135% од мерењата извршени со слепата проба ќе се наоѓаат надвор од овој опсег (слика 4.12а). Кога σ_{reag} не е познато, термот $z\sigma_{reag}$ треба да се замени со $t\sigma_{reag}$, каде t претставува соодветна вредност од t -табелата за едностран тест.

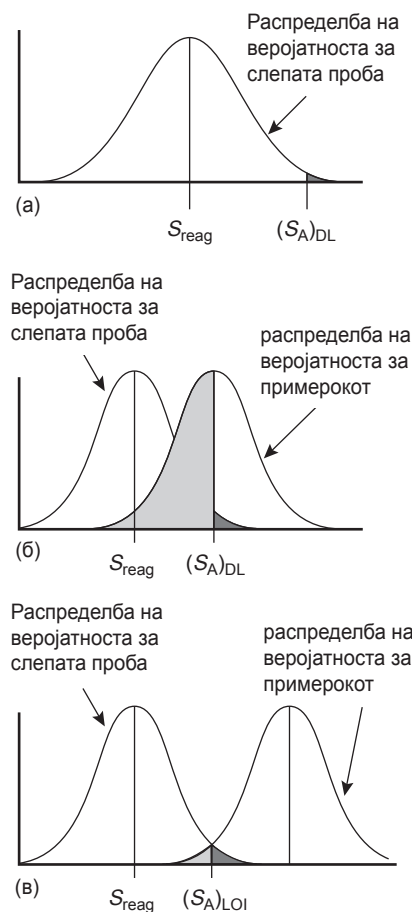
За да се утврди дали аналитот е присутен во некој примерок, сигналот од примерокот се споредува со сигналот од слепата проба. Според нултата хипотеза, примерокот не содржи аналит, и во тој случај $(S_A)_{DL}$ и S_{reag} се идентични. Алтернативната хипотеза вели дека аналитот е присутен и дека $(S_A)_{DL}$ е поголемо од S_{reag} . Доколку $(S_A)_{DL}$ е поголемо од S_{reag} за вредност $z\sigma$ (или за ts), тогаш нултата хипотеза се отфрла затоа што постои статистички доказ дека аналитот е присутен во примерокот. Веројатноста дека нултата хипотеза ќе биде отфрлена по грешка, (грешка од 1 тип), е иста како и нивото на значајност. Со изборот на вредноста 3 за z , веројатноста за појавување на грешка од 1 тип изнесува 0,135%.

Но, тестовите на значајност се подложни и на грешки од 2 тип, кои укажуваат дека погрешно е прифатена нултата хипотеза, кога таа не е вистинита. На пример, ситуацијата која е прикажана на слика 4.12б, каде S_A е еднакво со $(S_A)_{DL}$. Во овој случај, веројатноста за појавување на грешка од 2тип изнесува 50%, бидејќи половината од сигналите кои се должат на овие повторени мерења се наоѓаат под границата на детекција. Според тоа, постои 50:50 веројатност дека на границата на детекција дефинирана од IUPAC, аналитот ќе биде детектиран. Според дефиницијата на IUPAC, граница на детекција само укажува на најмалиот сигнал за кој може да се каже, при ниво на значајност α , дека аналитот е присутен во примерокот. Неможејќи да се детектира аналитот, не мора значи дека тој не е присутен во примерокот.

Поинаков израз за границата на детекција, кој ги минимизира и грешката од тип 1 и грешката од тип 2 се нарекува **граница на идентификација**, $(S_A)_{LOI}$, која е дефинирана на следниот начин¹⁴

$$(S_A)_{LOI} = S_{reag} + z\sigma_{reag} + z\sigma_{samp}$$

*П.П. Целосниот назив на англиски е: International Union of Pure and Applied Chemistry.



Слика 4.12

Криви на нормална распределба, на кои се прикажани границата на детекција и границата на идентификација (LOI). Веројатноста за грешка од тип 1 е означена со потемно сива боја, додека пак, веројатноста од грешка од тип 2 е означена со посветло сива боја.

граница на детекција

Најмалата концентрација или апсолутно количество на аналитот што може со сигурност да се детектира.

граница на идентификација

Најмалата концентрација или апсолутно количество од аналитот каде веројатноста за грешките од тип 1 и од тип 2 е еднаква.

**Слика 4.13**

Определување на површините каде сигналот никогаш не се детектира, каде секогаш се детектира и на средина е делот каде не може со сигурност да се каже дали сигналот припаѓа на популацијата на слепата проба или, пак, на популацијата на аналитот.

Како што е прикажано на слика 4.12в, границата на идентификација се одбира на начин на кој се добиваат еднакви веројатности за појавување на грешки од тип 1 и од тип 2. Комитетот за аналитичка хемија на животната средина на Американското хемиско друштво препорачува користење и на границата на квантификација (S_A) LAQ која се дефинира на следниов начин¹⁵

$$(S_A)_{LOQ} = S_{reag} + 10\sigma_{reag}$$

Постојат и други пристапи со кои може да се дефинира границата на детекција.¹⁶ Границите на детекција, често пати се претставува, особено кога се работи за јавни регулаторни прашања, како линија која ги разделува аналитите кои може да се детектираат од оние кои не може да се детектираат.¹⁷ Ваквиот начин на употреба на границата на детекција не е соодветен. Дефинирањето на границата на детекција со дадено ниво на статистичка значајност укажува на можноста од постоење на сива зона, каде аналитот некогаш може да биде детектиран, а некогаш не. Ова е прикажано на слика 4.13 каде горната и долната граница на доверба се дефинирани со прифатливи веројатности за грешките од тип 1 и тип 2. Аналитите кои покажуваат сигнал поголем од оној дефиниран со горната граница на доверба секогаш ќе бидат детектирани, а аналитите кои даваат сигнали помали од ниската граница на доверба, не се никогаш детектирани. За сигналите што се помеѓу горната и долната граница на доверба, не е можно со сигурност да се каже, бидејќи тие може да припаѓаат и на популацијата на слепата проба и на популацијата на аналитот. На слика 4.12в претставена е најмалата вредност за S_A , за која може со сигурност да се претпостави дека се должи на аналитот.

**4Ж КЛУЧНИ ТЕРМИНИ**

алтернативна хипотеза (стр. 83)
биномна распределба (стр. 72)
варијанца (стр. 57)
граница на детекција (стр. 95)
граница на идентификација (стр. 95)
граница на квантификација (стр. 96)
грешка (стр. 64)
грешка на методата (стр. 58)
грешка при добивање на образец (стр. 58)
грешка при мерењата (стр. 58)
двостран тест на значајност (стр. 84)
Диксонов Q-тест (стр. 93)
едностран тест на значајност (стр. 84)
екстремна вредност (стр. 93)
интервал на доверба (стр. 75)
константна определена грешка (стр. 60)

лична грешка (стр. 60)
медијана (стр. 55)
неопределена грешка (стр. 62)
несигурност (стр. 64)
неспарени податоци (стр. 88)
нормална распределба (стр. 73)
нулта хипотеза (стр. 83)
определена грешка (стр. 58)
повторливост (стр. 62)
популација (стр. 71)
примерок (стр. 71)
пропорционална определена грешка (стр. 61)
ранг (стр. 56)
распределба на веројатноста (стр. 71)
репродукцибилност (стр. 62)
спарен t-тест (стр. 92)

спарени податоци (стр. 88)
средна вредност (стр. 54)
стандарден референтен материјал (стр. 61)
стандардна девијација (стр. 56)
степен на слобода (стр. 80)
тест на значајност (стр. 83)
t-тест (стр. 85)
тип 1 грешка (стр. 84)
тип 2 грешка (стр. 84)
толеранција (стр. 58)
хетерогеност (стр. 58)
хистограм (стр. 77)
хомогеност (стр. 72)
F-тест (стр. 87)
централна гранична теорема (стр. 79)

**43 ПРЕГЛЕД**

Собраните податоци се карактеризираат со централна тенденција (околу која тие се групираат) и со нивната расеаност (која ги покажува варијациите на секоја од вредностите околу централната величина). Како мерки за централната вредност најчесто се користат средната вредност или медијаната. Рангот, стандардната девијација или варијанцата се користат за да се опише нивната

расеаност. Податоците се карактеризираат и со грешки, во кои спаѓаат определените грешки, кои влијаат врз точноста на податоците и неопределените грешки, кои влијаат врз прецизноста на податоците. Пренесувањето на несигурноста овозможува проценка на влијанијата на определените и на неопределените грешки врз добиените резултати од податоците.

Распределбата на резултатите од анализата околу централната вредност, често пати, се опишува со распределбата на веројатноста за која се наведени два примери: биномната распределба и нормалната распределба. Познавањето на видот на распределбата овозможува добивање информации за тоа колкава е веројатноста, резултатите да се најдат во определен интервал. Во случај на нормална распределба, овој опсег најдобро се изразува преку т.н. интервалите на доверба.

Статистичката анализа овозможува проценка дали резултатите се значително различни од стандардните вредности или од вредностите добиени од друг аналитичар, со друга метода или за други примероци. t -тестот се користи за споредба на средни вредности, додека пак, F -тестот се користи за споредба на прецизноста. Кога се споредуваат

две множества од податоци, потребно е да се провери дали податоците се спарени или неспарени. За неспарени податоци, потребно е да се провери дали може да се пресмета вкупната стандардна девијација. Одлуката за тоа дали некоја екстремна вредност треба да се отфрли, треба да биде донесена врз основа на примена на диксоновиот Q -тест.

На крајот, покажано е дека границата на детекција претставува статистичка величина која се однесува на најмалото количество од аналитот, кое може со сигурност да се определи. Границата на детекција не претставува егзактна величина бидејќи зависи од тоа со колкава сигурност се прикажува присуството или неприсуството на аналитот во некој примерок. Кога се прикажува границатата на детекција, треба да се наведе и начинот на кој е таа пресметана.

4S

Предложени ЕКСПЕРИМЕНТИ

Експерименти



Следниве експерименти може да се користат како примери за употреба на статистичката анализа на податоци во лабораторијата по аналитичка хемија. За секој од експериментите даден е кус опис на податоците, а статистичката анализа е применета врз податоците.

Cunningham, C. C.; Brown, G. R.; St Pierre, L. E. "Evaluation of Experimental Data," *J. Chem. Educ.* 1981, 58, 509–511.

Во овој експеримент, студентите треба да ја определат густината на стаклени топчиња, како и радиусот на внатрешната страна на капиларна цевка. Густината се определува со мерење на масата на стаклените топчиња, а волуменот се определува мерејќи го дијаметарот, под претпоставка дека топчињата имаат форма на идеална сфера. Добиените резултати се споредуваат со очекувањата, врз основа на нормална распределба. Радиусот на капиларната цевка се определува со Poiseuille-овата равенка, со мерење на протокот на вода. Во двата експеримента, експериментално добиената стандардна девијација се споредува со проценетата несигурност.

Gordus, A. A. "Statistical Evaluation of Class Data for Two Buret Readings," *J. Chem. Educ.* 1987, 64, 376–377.

Се отчитуваат волумените на водата во две бирети и потоа се пресметува разликата во волумените. Студентите ги анализираат податоците со исцрпување на хистограми, за секој од волумените и ги споредуваат со предвидените, врз основа на нормалната распределба.

Harvey, D. T. "Statistical Evaluation of Acid/Base Indicators," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 329–331.

Во овој експеримент, студентите стандардизираат раствор од HCl со титрација, со неколку различни индикатори, за определување на завршната точка. Статистичката анализа на податоците, со користење на t -тест и на F -тест им овозможува споредување на резултатите добиени со различни индикатори. Резултатите од овој експеримент

може да бидат подоцна користени, при одбирање на најдобар индикатор за оваа намена.

O'Reilly, J. E. "The Length of a Pestle," *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 894–896.

Во овој експеримент, студентите треба да ја измерат должината на еден толчник, со дрвен линијар. Собраните податоци може да се користат за да се дискутира бројот на значајни цифри, и изворите на грешка. Статистичката анализа вклучува употреба на Q -тест, t -тест и на F -тест.

Paselk, R. A. "An Experiment for Introducing Statistics to Students of Analytical and Clinical Chemistry," *J. Chem. Educ.* 1985, 62, 536.

Со приготвуваат пет серии на раствори, со разредување од еден ист раствор (секое множество податоци содржи десет паралелни проби) со користење на два различни разредувачи. Добиените резултати се споредуваат со t -тест и на F -тест.

Richardson, T. H. "Reproducible Bad Data for Instruction in Statistical Methods," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 310–311.

Во овој експеримент, се користи промената на масата на монетите од еден цент, кои се во оптек во САД, за да се добие множество од податоци со екстремни вредности. На студентите им се дава образец кои содржи десет монети, од кои девет припаѓаат на иста популација. Се користи Q -тест за да се провери дали екстремната вредност треба да биде отфрлена. Податоците се собираат и добиените резултати се споредуваат во однос на кривата на нормална распределба.

Sheeran, D. "Copper Content in Synthetic Copper Carbonate:

A Statistical Comparison of Experimental and Expected Results,” *J. Chem. Educ.* 1998, 75, 453–456.

Во овој експеримент, студентите треба да синтетизираат бакар(II) карбонат, а потоа со редукција до елементарен бакар, се определува неговиот масен удел. Статистичката анализа на податоците покажува дека при синтезата не е добиен CuCO_3 , супстанца за која многумина сметаат дека е продуктот. Резултатите покажуваат дека всушност станува збор за хемихидрат на малахитот, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, или за азурит, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

Spencer, R. D. “The Dependence of Strength in Plastics upon Polymer Chain Length and Chain Orientation,” *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 555–563.

Растегливоста на полимерите се испитува користејќи го ефектот на ориентацијата, должината на полимерните молекули, брзината на растегнување и температурата. Се испитува и хомогеноста на полимерните филмови и конзистентноста помеѓу различни серии на производство. Статистичката анализа вклучува примена на Q -тест и t -тест.

Thomasson, K.; Lofthus-Merschman, S.; Humbert, M.; et al. “Applying Statistics in the Undergraduate Chemistry Laboratory: Experiments with Food Dyes,” *J. Chem. Educ.* 1998, 75, 231–233

Апсорбанцата на раствори од прехранбени бои се користи за испитување на присуството на екстремни вредности и споредба на средните вредности со употреба на t -тест.

Vitha, M. F.; Carr, P. W. “A Laboratory Exercise in Statistical Analysis of Data,” *J. Chem. Educ.* 1997, 74, 998–1000.

Студентите треба да ја определат просечната маса на таблети од витамин Е со употреба на различни методи (една по една, во обрасци сочинето од по десет таблети или од 100 таблети). Податоците собрани од сите студенти се собираат заедно, се прикажуваат како хистограм и се споредуваат со кривата на нормална распределба. Хистограмите и стандардната девијација за собраните податоци го покажуваат ефектот на големината на образецот врз стандардната грешка на средната вредност.



4И ЗАДАЧИ

- Измерени се масите на 12 различни монети од 25 американски центи. Масите на монетите (изразени во грами) дадени се подолу:

5,683	5,549	5,548	5,552
5,620	5,536	5,539	5,684
5,551	5,552	5,554	5,632

Да се пресмета средната вредности, медијаната, рангот, стандардната девијација и варијанцата за овие податоци.

- Подолу се дадени резултатите од определувањето на ацетоминифен (во милиграми) во десет таблети во некој лек за ублажување на болка.¹⁸

224,3	240,4	246,3	239,4	253,1
261,7	229,4	255,5	235,5	249,7

(а) да се пресмета средната вредност, медијаната, рангот, стандардната девијација и варијанцата за овие податоци.

(б) Под претпоставка дека $\bar{X}$ и S^2 претставуваат добра апроксимација за μ и за σ^2 а популацијата се покорува на нормална распределба, да се пресмета колкав процент од таблетите се очекува да содржи повеќе од 250 mg од ацетоминифенот?

- Salem и Galan развиле нова метода за определување на содржината на морфин хидрохлорид во таблети.¹⁹ Резултатите од анализата (изразени во милиграми) на таблети со различна содржина од номиналното количество од аналитот се дадени подолу

таблета од 100 mg	таблета од 60 mg	таблета од 30 mg	таблета од 10 mg
99,17	54,21	28,51	19,06
94,31	55,62	26,25	8,83
95,92	57,40	25,92	9,08
94,55	57,51	28,62	
93,83	52,59	24,93	

(а) за секоја доза, пресметај ја средната вредност и стандардната девијација за масата на морфин хидрохлорид.

(б) Под претпоставка дека $\bar{X}$ и S^2 претставуваат добра апроксимација за μ и σ , а популацијата се покорува на нормална распределба, да се пресмета колкав процент од таблетите (за секоја доза) содржи повеќе од номиналното количество на морфин хидрохлорид?

- Daskalakis и соработниците неодамна проценувале неколку постапки за разградба на школки, за да се анализира среброт во нив.²⁰ Една од методите кои се користат за оваа намена е со користење на отскокнувачки принос, при која познато количество сребро се додава кон земенит примерок од ткивото и количеството додадено сребро најдено во текот на анализата се пресметува. Во идеален случај, отскокнувачки принос треба да се биде во интервалот $100 \pm 15 \%$. Добиените резултати со оваа метода се дадени подолу

106%	108%	92%	99%	104%	101%	93%	93%
------	------	-----	-----	------	------	-----	-----

Под претпоставка дека отскокнувачкиот принос се покорува на нормалната распределба, да се пресмета веројатноста дека било кој отскокнувачки принос ќе се наоѓа во прифатливиот интервал?

- Формулската маса (FW) на некој гас може да биде определена со користење на равенката за состојба на идеален гас

$$FW = \frac{gRT}{PV}$$

каде g претставува маса во грами, R претставува универзална гасна константа, T претставува температурата изразена во келвини, P претставува притисокот, а V претставува волуменот во литри. Во една анализа добиени се следните резултати (несигурноста при мерењата е дадена во загради)

$$\begin{aligned} g &= 0,118 (\pm 0,002) \\ R &= 0,082056 (\pm 0,000001) \\ T &= 298,2 (\pm 0,1) \\ P &= 0,724 (\pm 0,005) \\ V &= 0,250 (\pm 0,005) \end{aligned}$$

(а) да се најде формулската маса и да се пресмета несигурноста поврзана со неа. (б) Кон која од променливите треба да се насочи вниманието за да се подобри несигурноста поврзана со определувањето на молекулската маса?

- Стандарден раствор од Mn^{2+} е приготвен со растворање на 0,250 g од Mn во 10 mL концентрирана HNO_3 (мерена со мензура). Добиениот раствор квантитативно е пренесен во тиквичка од 100 mL и потоа тиквичката е дополнета до марката со дестилирана вода. 10 mL од овој раствор со пипета пренесени се во тиквичка од 500 mL и потоа тиквичката е дополнета со вода до марката. (а) да се пресмета концентрацијата на Mn во делови на милион и со пресметување да се процени несигурноста во определување на концентрацијата. (б) Дали несигурноста на концентрацијата на растворот би била подобрена доколку наместо мензура се користи пипета за мерење на HNO_3 ?
- Масата на хидроскопните материјали често пати се мери од разликата на масите. Со оваа техника, материјалот се поставува во затворен сад и се мери. Потоа дел од материјалот се отстранува и садот се мери уште еднаш. Разликата во масата ја дава масата на примерокот. Раствор од некој хидроскопен материјал со $M = 121,34 (\pm 0,01) \text{ g/mol}$ бил приготвен на следниот начин. Примерок од супстанцата заедно со садот тежат 23,5811 g. Дел од супстанцата се префрла во одмерна колба од 100 mL и потоа колбата се дополнува до маркицата. Измерената маса на супстанцата и садот после ова изнесува 22,1559 g. Пресметајте ја концентрацијата на добиениот раствор и со пресметување проценете ја нејзината несигурност.
- Покажете, врз основа на пресметки за пренесување на несигурноста, дека стандардната грешка на средната вредност за n мерења изнесува $s/\sqrt{n}$.
- Колкава е најмалата маса [то може да се измери на аналитичка вага со толеранција од $\pm 0,1 \text{ mg}$, при што релативната грешка да изнесува 0,1 %?
- Кој од следниве начини претставува најдобриот за пренесување на раствор со волумен од 100,0 mL: (а) со употреба на пипета од 50 mL, двапати; (б) со употреба на

пипета од 25 mL, четирипати; или (в) со употреба на пипета од 10 mL, десет пати?

- Еден раствор може да биде разреден 200 пати со пипети (од 1 mL од 100 mL) и со одмерни колби (со волумен од 10 mL до 1000 mL) во еден, два или во три чекори. Имајќи го при себе само стаклениот инвентар, кој беше наведен во Табела 4.2 определете ја соодветната комбинација од инвентарот за да го направите разредувањето и подредете ги според несигурноста, поврзана со направените мерења.
- Објаснете зошто додавањето или одземањето на некоја константна вредност од вредност во едно множество податоци влијае врз промената на средната вредност, но не влијае врз стандардната девијација.
- Побарајте парче метал од вашиот асистент и определете ја неговата густина со една или со двата подолу наведени методи:
Метода А: Определете ја масата на вага и врз основа на димензиите преметајте го волуменот.
Метода Б: Определете ја масата на вага. Пресметајте го волуменот на примерокот врз основа на волуменот на вода кој го истиснува. Ова може да биде изведено со додавање на вода мензура и со отчитување на волуменот пред и по додавање на објектот мензурата. Разликата во отчитаните волумени претставува волуменот на потопениот објект. Определете ја густината пет пати. (а) Пресметајте ги средната вредност, стандардната девијација и интервалот на доверба од 95 %. (б) Пресметајте ја густината за парчето метал и определете ги апсолутната и релативната за пресметаната густина. (в) Со користење на правилата за пренесување на несигурноста, пресметајте ја несигурноста во определување на густините добиени со обете методи. Дали направените пресметки се конзистентни со вашите експериментални резултати? Доколку не се, обидете се да ги најдете причините зошто е тоа така.
- Колку атоми јаглерод треба да има една молекула ако просечниот број на ^{13}C атоми во една молекула изнесува 1,00? Колкав ќе биде процентот на такви молекули кои нема да имаат ниту еден ^{13}C атом?
- Во Пример 4.10 беше определена веројатноста дека една молекула холестерол ($C_{27}H_{44}O$) има еден ^{13}C атом. (а) Да се пресмета веројатноста дека една молекула може да има еден ^{13}C атом. (б) Да се пресмета веројатноста една молекула да има два или повеќе ^{13}C атоми.
- Berglund and Wichart се обиделе квантитативно да определат Cr во легирани челици со потенциометриска титрација на Cr^{6+} .²¹ Пред да се започне со титрацијата, хромот бил оксидиран до Cr^{6+} со пероксодисулфат. Резултатите за масениот удел (изразен во проценти) на хромот, за паралелно направените проби изнесува:

16,968	16,922	16,840	16,883
16,887	16,977	16,857	16,728

 Пресметајте ја средната вредност, стандардната девијација и интервалот на доверба околу средната вредност, за ниво на доверба од 95 %. Какво е значењето на интервалот на доверба?
- Ketkar и соработниците развиле нова аналитичка метода за мерење на трагите на некои гасови кои претставуваат

полутанти.²² Од анализа на образец кој содржи 40 % од 2-хлороетилсулфид се добиваат следните резултати

43,3 34,8 31,9 37,8 34,4 31,9 42,1 33,6 35,3

(а) Определи дали постои значајна разлика помеѓу експериментално добиената, средна вредност и очекуваната вредност при $\alpha = 0,05$.

(б) Како дел од студија, била анализирана слепа проба 12 пати и при тоа е добиена средна вредност од 0,16 % и стандардна девијација од 1,2 %. Да се пресметаат границата на детекција, границата на идентификација и границата на квантификација за оваа метода при $\alpha = 0,05$.

18. За да се тестира точноста на еден спектрофотометар, приготвен е раствор од $K_2Cr_2O_7$ со концентрација 60,06 ppm (во 5,0 mM H_2SO_4). Познато е дека овој раствор поседува апсорбанца од 0,640 на 350 nm, при работа со кивета од 1 cm и со користење на 5,0 M H_2SO_4 како слепа проба. Со анализа на неколку аликвоти, добиен се следните резултати

0,639 0,638 0,640 0,639 0,640 0,639 0,638

Определете дали постои значајна разлика помеѓу експериментално добиената средна вредност и очекуваната вредност за $\alpha = 0,01$.

19. Monna и соработниците ја испитувале употребата на радиоактивни изотопи за датирање на седименти собрани од дното на езера и на естуари.²³ За да се провери оваа метода, тие користеле ^{208}Po стандард за кој е познато дека има период на полутрансформација од 77,5 min⁻¹.

77,09 75,37 72,42 76,84 77,84 76,69

78,03 74,96 77,54 76,09 81,12 75,75

Да се определи дали постои значајна разлика помеѓу пресметаната и очекуваната средна вредност при $\alpha = 0,05$.

20. Примерок од железна руда со маса од 2,6540 g која содржи 53,51 % железо, растворена е со мало количество HCl и разредена до волумен од 250 mL, во одмерна колба. Концентрацијата на Fe е определена спектрофотометриски и добиени се следните резултати: 5840, 5770, 5650, и 5660 ppm. Да се определи дали постои значајна разлика помеѓу експерименталната и очекуваната вредност за концентрацијата на Fe при $\alpha = 0,05$.

21. Norvat и соработниците работеле на примена на атомската апсорпциона спектрофотометрија за анализа на Hg во аеросоли од пепел, добиени со согорување на јаглен. Од посебен интерес бил развојот на постапка за ослободување на Hg, со што таа би можело да се анализира. Како дел од нивната студија, тие тествале повеќе реагенси за таа намена. Резултатите кои биле добиени со HNO_3 и со смеса од HNO_3 и HCl (во однос 1 : 3) се прикажани подолу. Сите концентрации се дадени во нанограми од Hg на грам од примерок.

HNO_3 : 161 165 160 167 166

1 + 3 HNO_3 -HCl: 159 145 140 147 143 156

Да се определи дали постои значајна разлика помеѓу резултатите добиени со двете методи при $\alpha = 0,05$.

22. Лордот Rayleigh, John William Strutt (1842–1919) е еден од најпознатите научници од крајот на деветнаесеттиот и почетокот на дваесеттиот век. Објавил над 440 научни статии и ја добил Нобеловата награда за хемија во 1904 година за откривањето на аргонот. Пресвртница во

процесот на пронаоѓањето на Ar бил експериментот на мерење на густината на N_2 . Rayleigh на овој експеримент му пристапил на два начина: прво со отстранување на O_2 и на H_2 од воздухот и второ, со хемиска синтеза на N_2 со разложување на супстанции кои содржат азот (NO , N_2O и NH_4NO_3) и повторно, на крај, со отстранување на O_2 и на H_2 . Неговите резултати за густината на N_2 биле публикувани во *Proc. Roy. Soc.* **1894**, *LV*, 340 (публикација 210) се дадени во продолжение (сите вредности се во грами на гас за еквивалентен волумен, притисок и температура).

Атмосферски	2,31017	2,30986	2,31010	2,31001
	2,31024	2,31010	2,31028	

Синтетички	2,30143	2,29890	2,29816	2,30182
добиен	2,29869	2,29940	2,29849	2,29889

Објаснете како овие податоци му помогнале на Rayleigh да го открие Ar.

23. Gács и Ferraroli развиле нова метода за следење на концентрацијата на SO_2 во воздухот.²⁵ Тие, својата метода ја споредиле со стандардна метода со анализа на примероци од воздух, од една локација од урбана средина. Примероците биле собирани со внесување на воздухот низ системот, во времетраење од 6 минути. Подолу се дадени добиените резултати за концентрациите за SO_2 (изразени во микролитри на кубен метар).

Стандардна

метода: 21,62 22,20 24,27 23,54 24,25 23,09 21,02

Нова

метода: 21,54 20,51 22,31 21,30 24,62 25,72 21,54

Со употреба на соодветен статистички тест, да се определи дали постои статистички значајна разлика помеѓу стандардната и новата метода за $\alpha = 0,05$.

24. Точноста на еден спектрофотометар може да се провери со мерење на апсорбанцата на серија од стандардни раствори од дихромат кои може да се набават од Националниот институт за стандарди и технологија. Апсорбанцата се мери на 257 nm и се споредува со декларираните вредности. Резултатите, добиени со тестирање на еден нов спектрофотометар, се прикажани подолу. Да се определи дали мерењата со спектрофотометарот се точни, при ниво на значајност од $\alpha = 0,05$.

Стандард:	1	2	3	4	5
Измерена					
абсорбанца:	0,2872	0,5773	0,8674	1,1623	1,4559
Прифатена					
абсорбанца:	0,2871	0,5760	0,8677	1,1608	1,4565

25. Maskarinec и соработниците ја испитувале стабилноста на испарливи органски супстанции во отпадни води.²⁶ Од посебен интерес претставува зачувувањето на составот на примероците во текот на земањето на примероците и во текот на изведувањето на анализата. За оваа намена, испитувано е влијанието на две заштитни средства (аскорбинска киселина и натриум бисулфат). Биле определени максималните времиња на успешно зачувување на испарливите органски супстанции во примероците. Резултатите од анализата на површински води (во денови) се дадени во следната табела

	Аскорбинска киселина	Натриум бисулфат
метилен хлорид	77	62
јаглерод дисулфид	23	54
трихлороетан	52	51
бензен	62	42
1,1,2-трихлороетан	57	53
1,1,2,2-тетрахлороетан	33	85
тетрахлороетан	41	63
толуен	32	94
хлоробензен	36	86

Проверете дали постои значајна разлика во ефикасноста на двете користени средства, при ниво на значајност од $\alpha = 0,10$.

26. Со употреба на рентгенска дифракција, Karstang и Kvalheim развиле нова метода за определување на масениот удел на калонит во некој комплексен керамички материјал.²⁷ За да се тестира методата, биле приготвени девет примероци во кои содржината на калонит била позната. Резултатите од анализата (претставени како масен удел изразен во проценти) се прикажани подолу.

Очекувано: 5,0 10,0 20,0 40,0 50,0 60,0 80,0 90,0 95,0

Најдено: 6,8 11,7 19,8 40,5 53,6 61,7 78,9 91,7 94,7

Да се провери точноста на методата при $\alpha = 0,05$.

27. Mizutani и соработниците развиле нова метода за определување на 1-малат.²⁸ Како дел од нивната студија, анализираше неколку видови пијалаци со користење на нивната методи и со користење на стандардна метода која се темели на клинички тест развиен од фирмата Boehringer Scientific. Резултатите од анализата (изразени во делови на милион) се дадени во долната табела.

Примерок	Електрода	спектрофотометриски
сок од јаболка 1	34,0	33,4
сок од јаболка 2	22,6	28,4
сок од јаболка 3	29,7	29,5
сок од јаболка 4	24,9	24,8
сок од грозје 1	17,8	18,3
сок од грозје 2	14,8	15,4
сок од мешано овошје 1	8,6	8,5
сок од мешано овошје 2	31,4	31,9
бело вино 1	10,8	11,5
бело вино 2	17,3	17,6
бело вино 3	15,7	15,4
бело вино 4	18,4	18,3

Определете дали постои значајна разлика помеѓу методите при $\alpha = 0,05$.

28. Alexiev и соработниците ја подбриле методата за фотометриско определување на Fe^{3+} која се темели на каталитички ефект на оксидација на сулфанилна киселина со KIO_4 .²⁹ Како дел од студијата, концентрацијата на Fe^{3+} во примероците од крвен серум била определена со предложената метода, но и со стандардна метода. Во следната табела, дадени се концентрациите (изразени во микромоли на литар).

Примерок	Нова метода	Стандардна метода
1	8,25	8,06
2	9,75	8,84
3	9,75	8,36
4	9,75	8,73
5	10,75	13,13
6	11,25	13,65
7	13,88	13,85
8	14,25	13,43

Определете дали постои значајна разлика помеѓу методите при $\alpha = 0,05$.

29. Следните податоци биле собрани во текот на студијата за испитување на концентрацијата на цинк во примероци собрани од неколку локации од езерото Ири во САД (концентрациите се изразени во делови на милион).

Примерок	Нова метода	Стандардна метода
1	0,430	0,415
2	0,266	0,238
3	0,567	0,390
4	0,531	0,410
5	0,707	0,605
6	0,716	0,609

Определете дали постои значајна разлика помеѓу концентрациите на цинк на површината и во седиментите земени од езерото (за $\alpha = 0,05$).

30. Неколку лаборатории биле задолжени да ја определат концентрацијата на аналитот А во три различни стандардни примероци. Добиените резултати, изразени во делови на милион, се прикажани во следната табела.³⁰

лабораторија	примерок 1	примерок 2	примерок 3
1	22.6	13.6	16.0
2	23.0	14.2	15.9
3	21.5	13.9	16.3
4	21.9	13.9	16.9
5	21.3	13.5	16.7
6	22.1	13.5	17.4
7	23.1	13.9	17.5
8	21.7	13.5	16.8
9	22.2	12.9	17.2
10	21.7	13.8	16.7

Определете дали во добиените резултати за Примерок 1, Примерок 2 и Примерок 3 постои некоја екстремна вредност при ниво на значајност од $\alpha = 0,05$.

31. Кога метален бакар и сулфур ќе се помешаат и запалат, добиениот производ претставува сулфид со емпирииска формула Cu_xS . Вредноста на x може да се определи со мерење на масата на Cu и на S пред запалувањето на смесата и со мерењето на масата на добиениот продукт (Cu_xS) откако ќе заврши реакцијата. Подолу е даден односот на Cu/S за 62 вакви експерименти.

1,764	1,838	1,865	1,866	1,872	1,877	1,890	1,891	1,891
1,897	1,899	1,900	1,906	1,908	1,910	1,911	1,916	1,919
1,920	1,922	1,927	1,931	1,935	1,936	1,936	1,937	1,939

1,939 1,940 1,941 1,941 1,942 1,943 1,948 1,953 1,955
 1,957 1,957 1,957 1,959 1,962 1,963 1,963 1,963 1,966
 1,968 1,969 1,973 1,975 1,976 1,977 1,981 1,981 1,988
 1,993 1,993 1,995 1,995 1,995 2,017 2,029 2,042

- (а) Да се пресмета средната вредност и стандардната девијација за овие податоци.
 (б) Конструирајте хистограм за ова множество од податоци. Според визуелниот преглед на хистограмот, дали може да се забележи дека множеството од податоци поседува нормална распределба?
 (в) Во популација со нормална распределба, 68,25 % од податоците лежат во интервалот $\mu \pm 1\sigma$. Колкав дел од

податоците лежи во интервалот од $\bar{X} \pm 1s$? Дали ова оди во прилог на одговорот на претходното прашање?

- (г) Под претпоставка дека $\bar{X}$ и s^2 се добра апроксимација на μ и за σ^2 , колкав процент од сите податоци ќе имаат Cu/S однос поголем од 2? Дали ова оди во прилог на тоа дека податоците поседуваат нормална распределба? (д) Покажано е дека со оваа метода за приготвување на бакар сулфид се добива нестехиометриско соединение во кое односот Cu/S е помал од 2. Определете дали средната вредност за ова множество од податоци значително се разликува од 2, при ниво на значајност од 0,01.



4Ј ПРЕПОРАЧАНА ЛИТЕРАТУРА

Подетална дискусија за статистичката анализа на податоци како и дополнителни материјали може да се најдат во книгите за статистика и за анализа на податоци. Некои од нив се дадени подолу.

- Anderson, R. L. *Practical Statistics for Analytical Chemists*. Van Nostrand Reinhold: New York, 1987.
 Graham, R. C. *Data Analysis for the Chemical Sciences*. VCH Publishers: New York, 1993.
 Mark, H.; Workman, J. *Statistics in Spectroscopy*. Academic Press: Boston, 1991.
 Mason, R. L.; Gunst, R. F.; Hess, J. L. *Statistical Design and Analysis of Experiments*. Wiley: New York, 1989.
 Miller, J. C.; Miller, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd ed. Ellis Horwood PTR Prentice-Hall: New York, 1993.
 Sharaf, M. H.; Illman, D. L.; Kowalski, B. R. *Chemometrics*. Wiley-Interscience: New York, 1986.
 Разликата помеѓу поимите прецизност и точност, повеќе информации во врска со нив, како и детални разгледувања поврзани со потеклото на неопределена и на определена грешка се дадени во следнава статија.
 Treptow, R. S. "Precision and Accuracy in Measurements," *J. Chem. Educ.* 1998, 75, 992–995.
 Процедурите поврзани со откривање на екстремни вредности, кога се работи за мал образец, се разгледувани во следните статии.
 Efsthathiou, C. "Stochastic Calculation of Critical Q-Test Values for the Detection of Outliers in Measurements," *J. Chem. Educ.* 1992, 69, 773–736.
 Kelly, P. C. "Outlier Detection in Collaborative Studies," *Anal. Chem.* 1990, 73, 58–64.

Mitschele, J. "Small Sample Statistics," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 470–473.

Во следниве неколку статии ќе најдете повеќе информации за грешките и за пренесувањето на грешките (односно на несигурноста) при пресметувањата.

- Andraos, J. "On the Propagation of Statistical Errors for a Function of Several Variables," *J. Chem. Educ.* 1996, 73, 150–154.
 Donato, H.; Metz, C. "A Direct Method for the Propagation of Error Using a Personal Computer Spreadsheet Program," *J. Chem. Educ.* 1988, 65, 867–868.
 Gordon, R.; Pickering, M.; Bisson, D. "Uncertainty Analysis by the 'Worst Case' Method," *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 780–781.
 Guare, C. J. "Error, Precision and Uncertainty," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 649–652.
 Guedens, W. J.; Yperman, J.; Mullens, J.; et al. "Statistical Analysis of Errors: A Practical Approach for an Undergraduate Chemistry Lab," Part 1. The Concept, *J. Chem. Educ.* 1993, 70, 776–779; Part 2. Some Worked Examples, *J. Chem. Educ.* 1993, 70, 838–841.
 Heydorn, K. "Detecting Errors in Micro and Trace Analysis by Using Statistics," *Anal. Chim. Acta* 1993, 283, 494–499.
 Taylor, B. N.; Kuyatt, C. E. "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results," NIST Technical Note 1297, 1994.
 Повеќе детали за границите на детекција може да се најде во Currie, L. A., ed. *Detection in Analytical Chemistry: Importance, Theory and Practice*. American Chemical Society: Washington, DC, 1988.



4М РЕФЕРЕНЦИ

- Goedhart, M. J.; Verdonk, A. H. *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 1005–1009.
- Rousseeuw, P. J. *J. Chemom.* 1991, 5, 1–20.
- Ellison, S.; Wegscheider, W.; Williams, A. *Anal. Chem.* 1997, 69, 607A–613A.
- Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Nibler, J. W. *Experiments in Physical Chemistry*, 5th ed. McGraw-Hill: New York, 1989, pp. 55–63.
- Lam, R. B.; Isenhour, T. L. *Anal. Chem.* 1980, 52, 1158–1161.
- Mark, H.; Workman, J. *Spectroscopy*, 1988, 3(1), 44–48.

7. Winn, R. L. *Statistics for Scientists and Engineers*, Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1964; pp. 165–174.
8. Mark, H.; Workman, J. *Spectroscopy*, 1989, 4(3), 56–58.
9. Marecek, V.; Janchenova, H.; Brezina, M.; et al. *Anal. Chim. Acta* 1991, 244, 15–19.
10. Rorabacher, D. B. *Anal. Chem.* 1991, 63, 139–146.
11. Deming, W. E. *Statistical Adjustment of Data*. Wiley: New York, 1943 (republished by Dover: New York, 1961); p. 171.
12. Richardson, T. H. *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 310–311.
13. Kirchner, C. J. “Estimation of Detection Limits for Environmental Analytical Procedures,” In Currie, L. A., ed. *Detection in Analytical Chemistry: Importance, Theory and Practice*. American Chemical Society: Washington, DC, 1988.
14. Long, G. L.; Winefordner, J. D. *Anal. Chem.* 1983, 55, 712A–724A.
15. “Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Control Evaluation in Environmental Chemistry,” *Anal. Chem.* 1980, 52, 2242–2249.
16. (a) Ferrus, R.; Egea, M. R. *Anal. Chim. Acta* 1994, 287, 119–145; (b) Glaser, J. A.; Foerst, D. L.; McKee, G. D.; et al. *Environ. Sci. Technol.* 1981, 15, 1426–1435; (c) Boumans, P. W. J. M. *Anal. Chem.* 1994, 66, 459A–467A; (d) Kimbrough, D. E.; Wakakuwa, J. *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 338–345; (e) Currie, L. A. *Anal. Chem.* 1968, 40, 586–593.
17. (a) Rogers, L. B. *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 3–6; (b) Mark, H.; Workman, J. *Spectroscopy*, 1989, 4(1), 52–55.
18. Simonian, M. H.; Dinh, S.; Fray, L. A. *Spectroscopy* 1993, 8(6), 37–47.
19. Salem, I. I.; Galan, A. C. *Anal. Chim. Acta* 1993, 283, 334–337.
20. Daskalakis, K. D.; O’Connor, T. P.; Crecelius, E. A. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2303–2306.
21. Berglund, B.; Wichardt, C. *Anal. Chim. Acta* 1990, 236, 399–410.
22. Ketkar, S. N.; Dulak, J. G.; Dheandhanou, S.; et al. *Anal. Chim. Acta* 1991, 245, 267–270.
23. Monna, F.; Mathieu, D.; Marques Jr., et al. *Anal. Chim. Acta* 1996, 330, 107–116.
24. Horvat, M.; Lupsina, V.; Pihlar, B. *Anal. Chim. Acta* 1991, 243, 71–79.
25. Gács, I.; Ferraroli, R. *Anal. Chim. Acta* 1992, 269, 177–185.
26. Maskarinec, M. P.; Johnson, L. H.; Holladay, S. K.; et al. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1665–1670.
27. Karstang, T. V.; Kvalheim, O. M. *Anal. Chem.* 1991, 63, 767–772.
28. Mizutani, F.; Yabuki, S.; Asai, M. *Anal. Chim. Acta* 1991, 245, 145–150.
29. Alexiev, A.; Rubino, S.; Deyanova, M.; et al. *Anal. Chim. Acta* 1994, 295, 211–219.
30. These data are adapted from Steiner, E. H. “Planning and Analysis of Results of Collaborative Tests” published in *Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists*, Association of Official Analytical Chemists: Washington, DC, 1975.