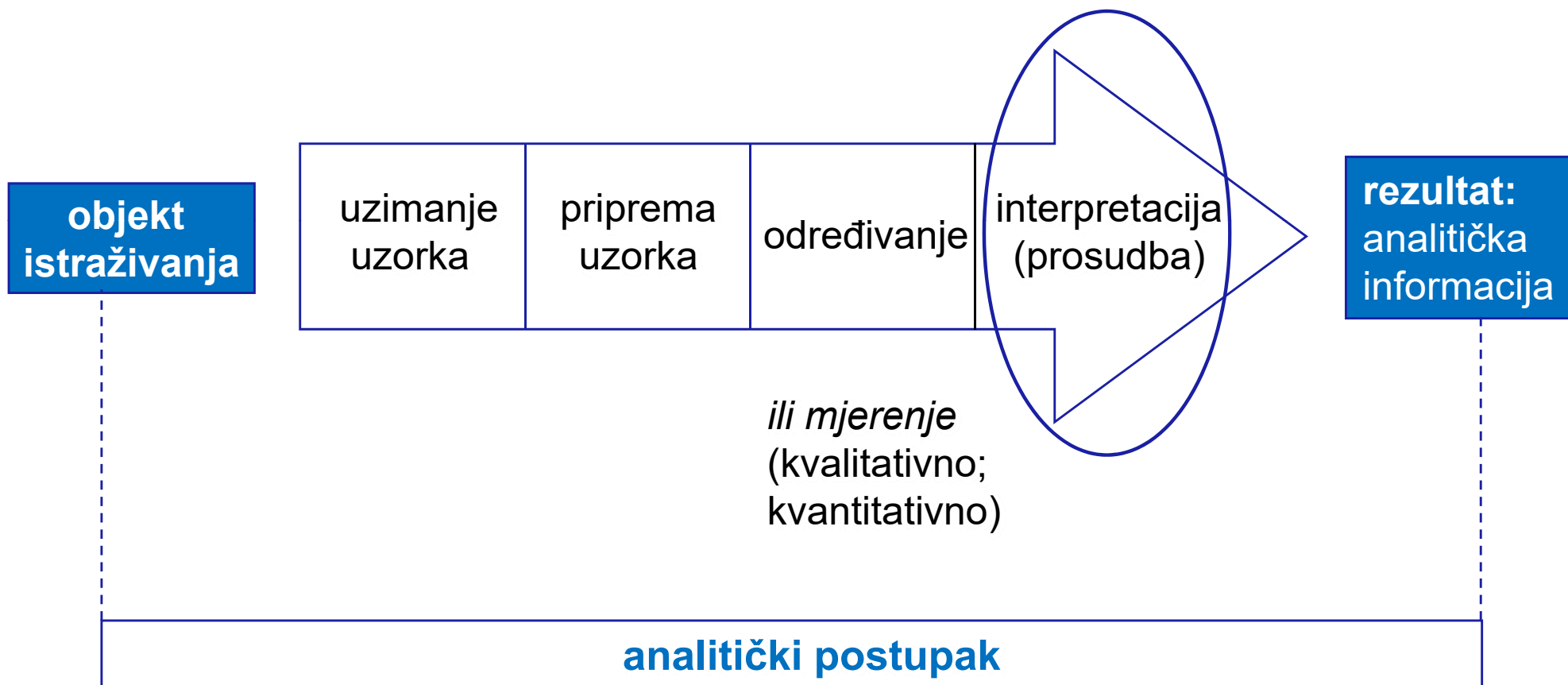


ANALITIČKA KEMIJA II

- uvod; normizacija; mjeriteljstvo; intelektualno vlasništvo
- **osnove statistike**

ANALITIČKI PROCES



KRITERIJI KOJI ODREĐUJU KVALITETU REZULTATA ANALIZE:

- osjetljivost
- selektivnost (specifičnost)
- preciznost
- točnost
- granice detekcije
- granice određivanja



OSNOVE STATISTIKE



“Statistički način mišljenja jednog će dana za svakodnevni život građana postati jednako neophodan kao znanje čitanja i pisanja.”

Herbert G. Wells (1866.–1946.)



Teorija vjerojatnosti:

- matematička disciplina koja opisuje i primjenjuje pravilnosti povezane uz slučajne događaje
- osnova matematičke statistike

Matematička statistika:

- teorija numeričkog opisa i ispitivanja velikog broja događaja koji se pojavljuju u prirodi i društvu

Deskriptivna statistika:

- elementarni dio matematičke statistike
- bavi se opisom, obradom, podjelom i prikazom empirijskih podataka

Osnovni zadatak statistike:

- donositi zaključke o ukupnom skupu podataka na temelju manjeg skupa podataka dobivenog opažanjem (slučajno uzorkovanje)

- **pogreške u kemijskoj analizi** mogu imati ozbiljne posljedice jer se analitički rezultati često koriste u:
 - dijagnozi bolesti,
 - prosudbi opasnih otpada i onečišćenja,
 - rasvjetljavanju zločina,
 - kontroli kvalitete industrijskih proizvoda, itd.

- **mjerenja** nužno uključuju **pogreške i nesigurnosti**
 - ponekad osobne, a ponekad prouzročene lošim kalibracijama ili standardizacijama te slučajnim varijacijama i nesigurnostima rezultata
 - čestim **kalibracijama, standardizacijama i analizama poznatih uzoraka** može se **smanjiti** sve osim slučajnih pogrešaka i nesigurnosti
 - treba minimirati pogreške i procijeniti ih s prihvatljivom točnošću - **procjena pouzdanosti rezultata**

OSNOVNI POJMOVI

- **istovjetni uzorci** - uzorci približno iste veličine, koji se u tijeku analize obrađuju na identičan način (kolokvijalno - "paralelke")
- obično se analizira 2–5 istovjetnih uzoraka (praktikum: minimalno tri!) - rezultati mjerenja rijetko su isti, pa se kao rezultat uzima

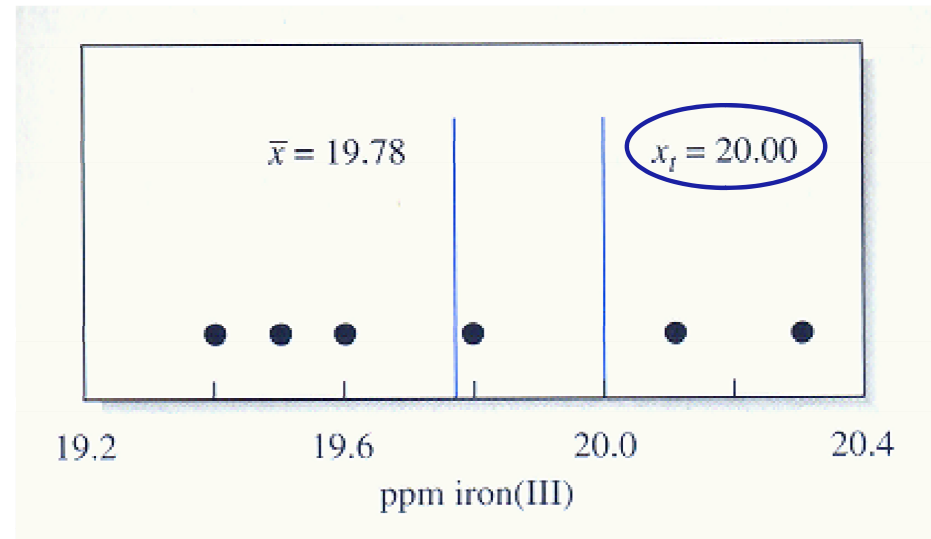
srednja "najbolja" vrijednost



- **srednja vrijednost (aritmetička sredina, prosjek)**
 - zbroj rezultata mjerenja istovjetnih uzoraka podijeljen brojem mjerenja
- **medijan**
 - središnji rezultat u nizu po veličini poredanih podataka (za neparan broj mjerenja)
 - srednja vrijednost središnjeg para rezultata u nizu po veličini poredanih podataka (za paran broj mjerenja)

Primjer:

- analizirana je standardna otopina željeza(III) ($c_{\text{prava}} = 20,00$ ppm)
- šest jednakih obroka otopine analizirano je na identičan način



Rezultati kvantitativnog određivanja željeza

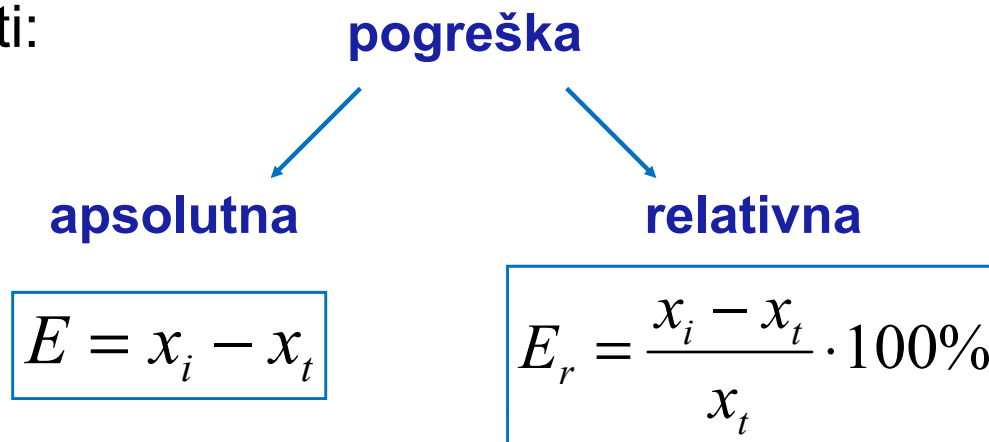
srednja vrijednost

$$\bar{x} = \frac{19,4 + 19,5 + 19,6 + 19,8 + 20,1 + 20,3}{6} = 19,78 \approx 19,8 \text{ ppm Fe}$$

medijan

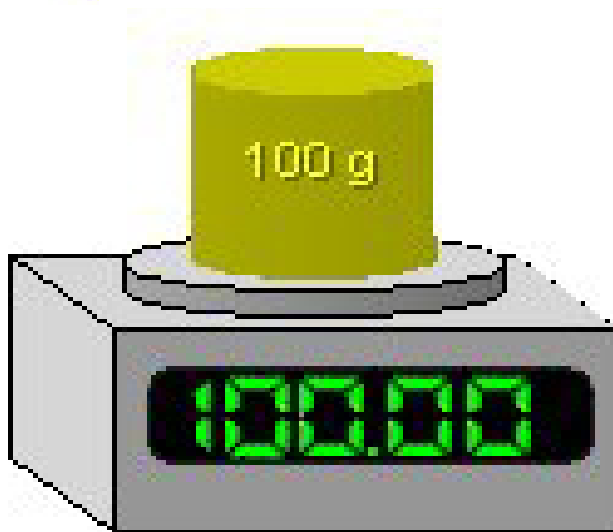
$$\text{medijan} = \frac{19,6 + 19,8}{2} = 19,7 \text{ ppm Fe}$$

- **preciznost** - reproducibilnost mjerenja
 - blizina rezultata mjerenja dobivenih na identičan način
- mjera preciznosti (funkcija odstupanja od srednje vrijednosti): $d_i = |x_i - \bar{x}|$
 - **standardno odstupanje** (devijacija)
 - **varijanca**
 - **koeficijent varijacije**
 - **raspon**
- **točnost** - blizina rezultata mjerenja i točne ili prihvaćene vrijednosti
- mjera točnosti:

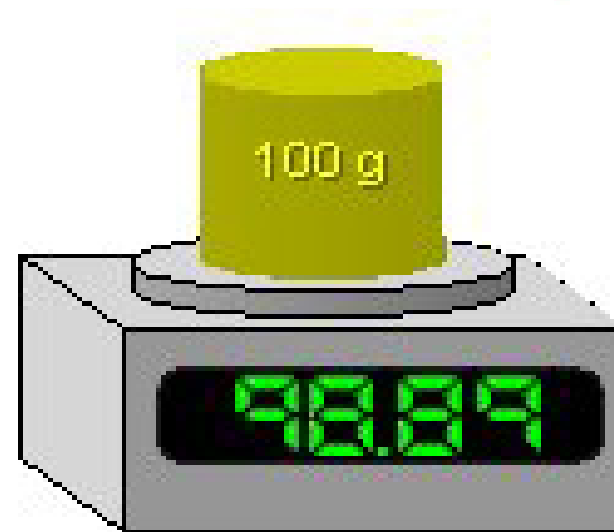


TOČNOST I PRECIZNOST

točno

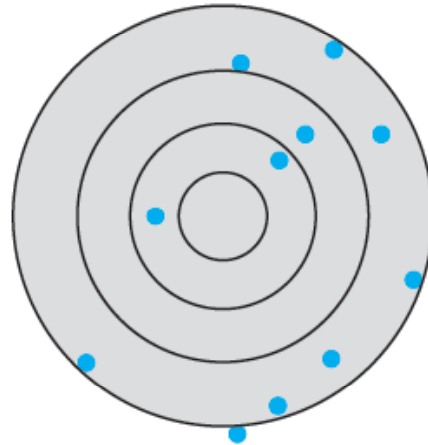


netočno

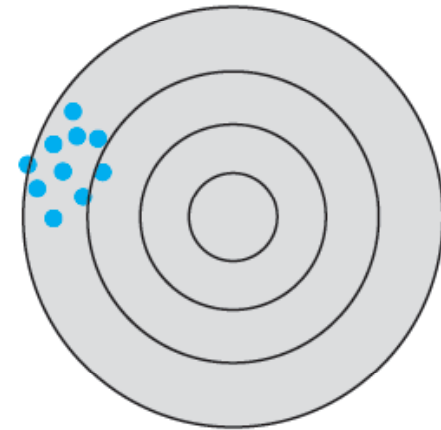


ILUSTRACIJA TOČNOSTI, PRECIZNOSTI I APSOLUTNE POGREŠKE

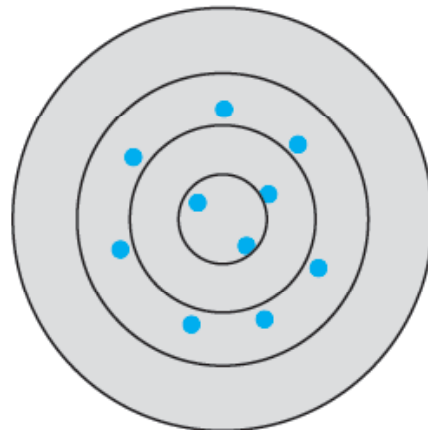
točnost i preciznost



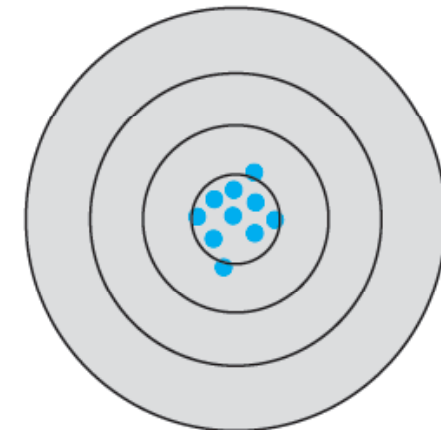
mala točnost,
mala preciznost



mala točnost,
velika preciznost

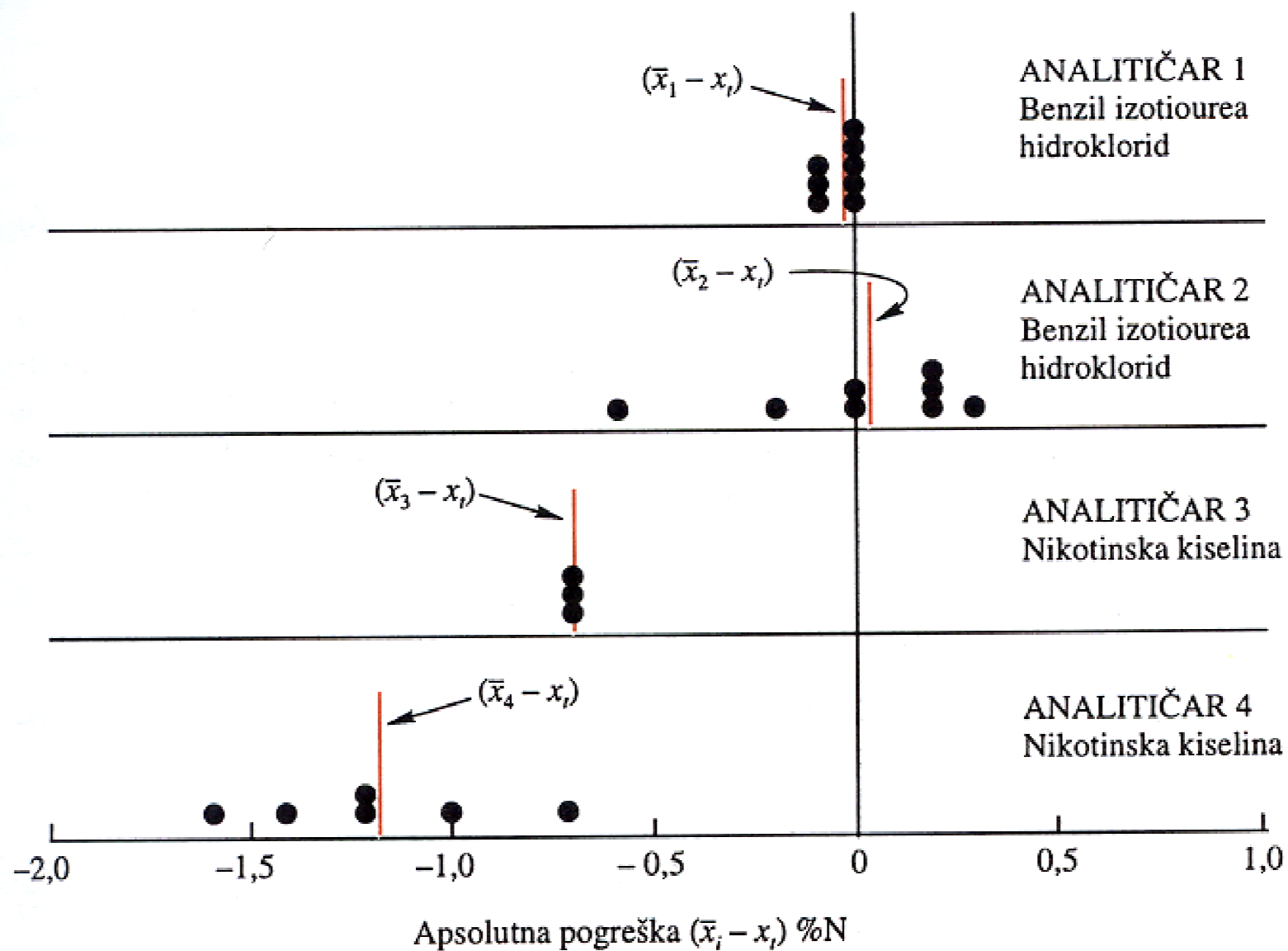


velika točnost,
mala preciznost



velika točnost,
velika preciznost

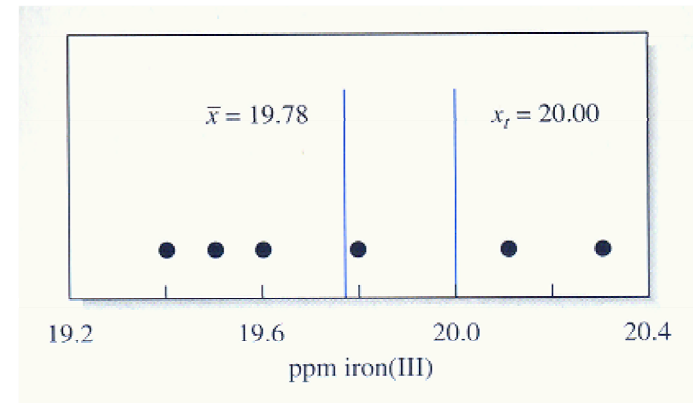
apsolutna pogreška



primjer - nastavak:

$$x_t = 20,00 \text{ ppm}$$

$$x_i = 19,80 \text{ ppm (prvi slijeva)}$$



apsolutna pogreška:

$$E = x_i - x_t$$

$$E = 19,80 \text{ ppm} - 20,00 \text{ ppm} = -0,20 \text{ ppm}$$

relativna pogreška:

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \cdot 100\%$$

$$E_r = \frac{19,80 \text{ ppm} - 20,00 \text{ ppm}}{20,00 \text{ ppm}} \cdot 100\% = -1\%$$

PRECIZNOST

- standardno odstupanje uzorka:

- za mali skup podataka

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

odstupanje i -tog mjerenja od srednje vrijednosti

broj stupnjeva slobode

ili (drugi oblik jednadžbe):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N}}{N-1}}$$

- stupnjevi slobode - prikazuju broj nezavisnih rezultata koji ulaze u račun standardnog odstupanja
 - kad je populacijsko standardno odstupanje nepoznato, dvije se veličine moraju izvući iz istovjetnih mjerenja: \bar{x} i s
 - jedan stupanj slobode se troši na utvrđivanje $\bar{x} \rightarrow N-1$ odstupanje daje nezavisnu mjeru preciznosti

uzorak

- analitički
- statistički

- statistički:

uzorak = konačan broj podataka - dio populacije

populacija = beskonačan broj podataka

$$N \rightarrow \infty \quad \bar{x} \rightarrow \mu \quad s \rightarrow \sigma$$

- srednja vrijednost populacije, μ

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

$$N \rightarrow \infty$$

- standardno odstupanje populacije, σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

vrijedi pravilo: $n > 20 \Rightarrow s \rightarrow \sigma$
uzorak \rightarrow populacija

- varijanca, s^2 = kvadrat standardnog odstupanja

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

- relativno standardno odstupanje, RSD = dijeljenje standardnog odstupanja sa srednjom vrijednosti

$$RSD = (s / \bar{x}) \cdot 1000$$

dijelovi na tisuću, ppt

- koeficijent varijacije, CV = dijeljenje standardnog odstupanja sa srednjom vrijednosti

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

postoci, %

- raspon, w = razlika između najveće i najmanje vrijednosti skupa podataka

$$w = x_{\text{maks}} - x_{\text{min}}$$

PODJELA POGREŠAKA

- sustavna (odrediva)
 - srednja vrijednost podataka, različita od prihvaćene vrijednosti - utječe na **točnost rezultata**
- slučajna (neodrediva)
 - podaci raspršeni manje ili više simetrično oko srednje vrijednosti - utječe na **preciznost mjerenja**
- gruba
 - velika - rezultati preniski ili previsoki - ljudski faktor - dovode do pojave rezultata koji odstupaju (test)

○ sustavne pogreške:

- prema podrijetlu mogu biti:

instrumentne - nesavršenost mjernih uređaja i nestabilnost napajanja

metodne - neidealno kemijsko ili fizičko ponašanje analitičkih sustava

osobne - nepažnja ili osobna ograničenja

- prema utjecaju na rezultat mogu biti:

konstantne (stalne, neovisne o veličini uzorka)

proporcionalne (razmjerne, ovisne o veličini uzorka)

- mogu se:

utvrditi i ukloniti (primjena standardnih referentnih materijala, primjena druge nezavisne analitičke metode, analiza "slijepog" uzorka, promjena veličine uzorka,...)

- **"slijepi uzorak"** - sadrži sve komponente osim analita, a analizira se pri istim uvjetima kao uzorak koji sadrži analit

Primjer proporcionalne pogreške:

- pretpostavka: gubi se 0,5 mg taloga zbog ispiranja sa 200 mL otopine za ispiranje
- ako talog ima masu 500 mg, relativna pogreška prouzročena gubitkom zbog otapanja je

$$-(0,5 / 500) \cdot 100 = -0,1\%$$

- ako talog ima masu 50 mg, gubitak rezultira relativnom pogreškom

$$-(0,5 / 50) \cdot 100 = -1,0\%$$

utjecaj na rezultat!

- slučajne pogreške:

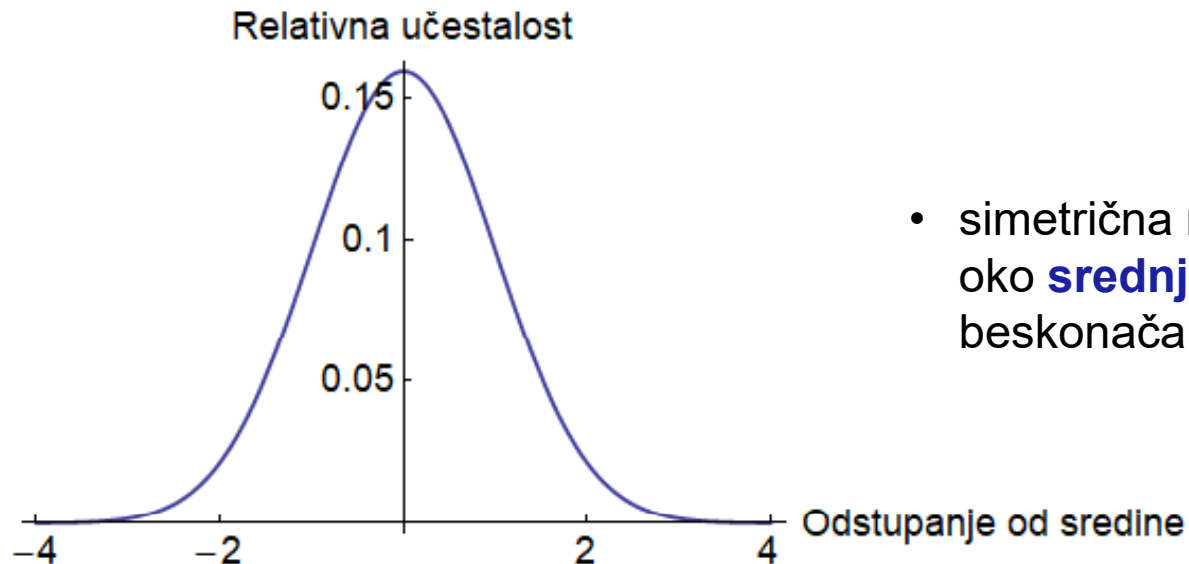
- postoje pri svakom mjerenju

- pojavljuju se pri krajnjim granicama osjetljivosti mjernog sustava

- postoji niz uzročnika, ne mogu se identificirati, mjeriti niti kontrolirati

- razdioba eksperimentnih podataka:

Gaussova krivulja



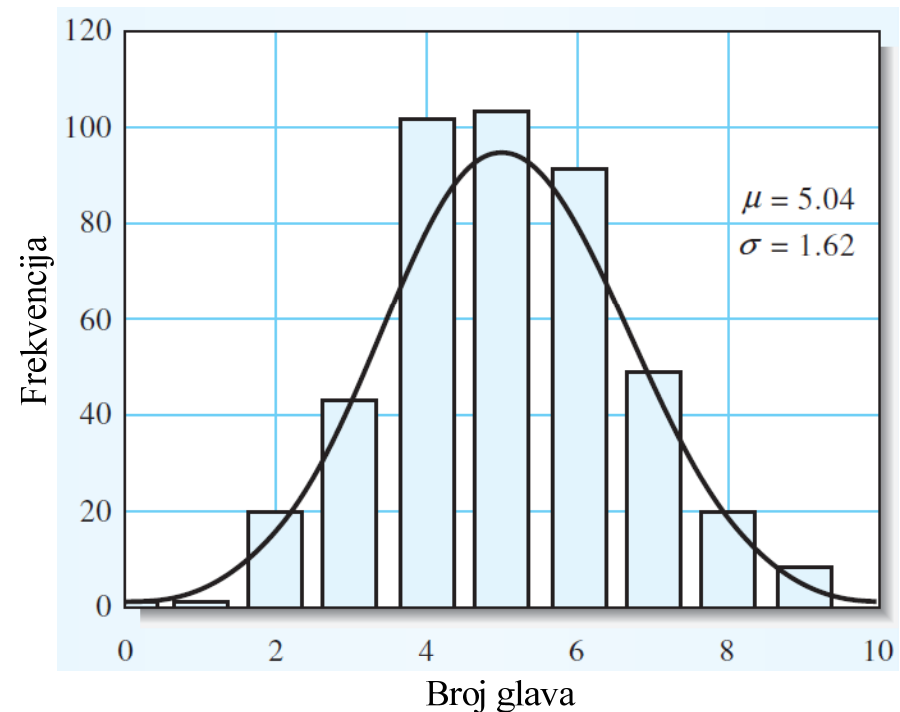
- simetrična razdioba podataka oko **srednje vrijednosti** za beskonačan niz podataka

Primjer: pismo-glava

- baciti kovanicu 10 puta → koliko puta će se okrenuti glava?
- podaci studenata tijekom 18 godina (1980.–1998.)



Broj glava	Frekvencija
0	1
1	1
2	22
3	42
4	102
5	104
6	92
7	48
8	22
9	7



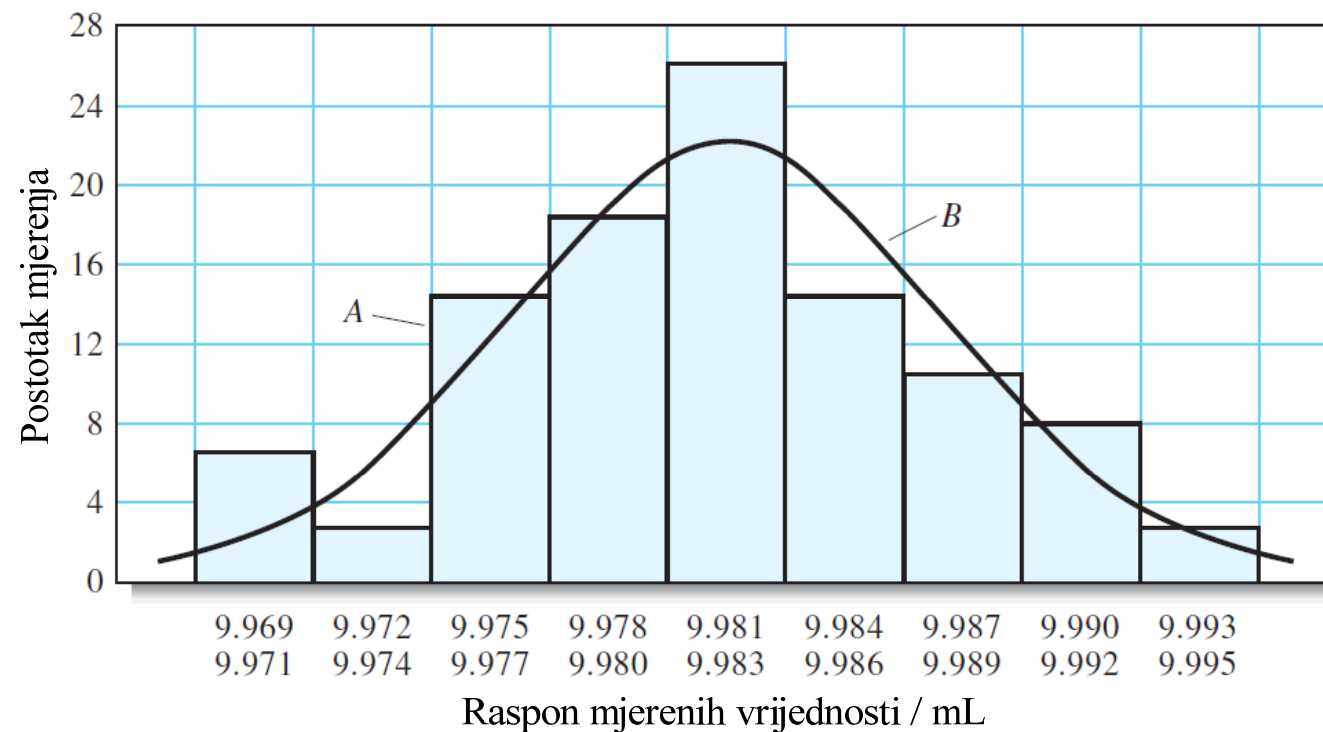
histogram

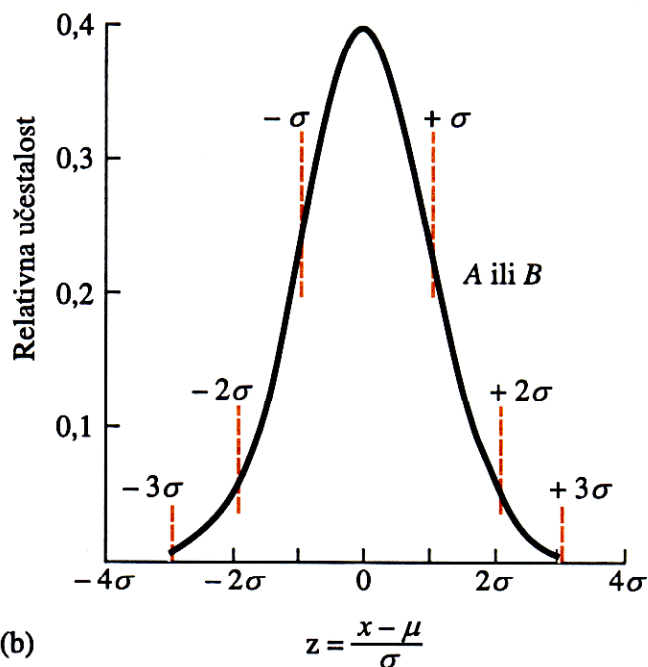
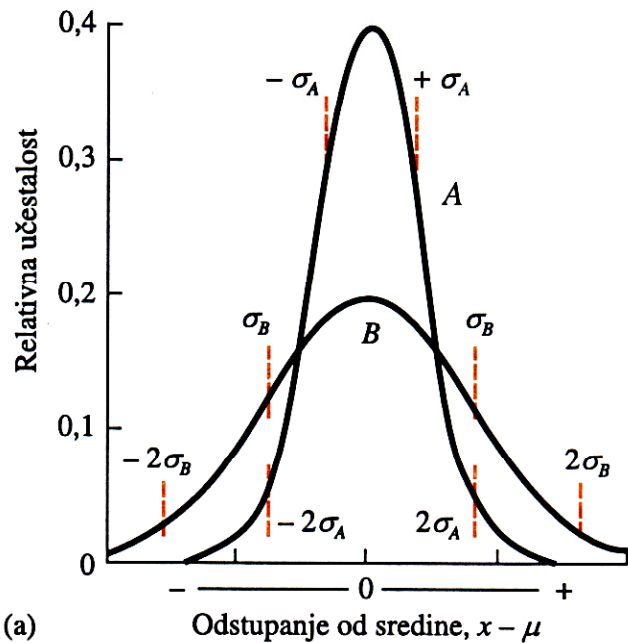
Primjer: baždarenje pipete

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Istovjetni uzorak	Podaci za baždarenje pipete volumena 10 mL						
2	Pokušaj	Volumen / mL		Pokušaj	Volumen / mL		Pokušaj	Volumen / mL
3	1	9,988		18	9,975		35	9,976
4	2	9,973		19	9,980		36	9,990
5	3	9,986		20	9,994		37	9,988
6	4	9,980		21	9,992		38	9,971
7	5	9,975		22	9,984		39	9,986
8	6	9,982		23	9,981		40	9,978
9	7	9,986		24	9,987		41	9,986
10	8	9,982		25	9,978		42	9,982
11	9	9,981		26	9,983		43	9,977
12	10	9,990		27	9,982		44	9,977
13	11	9,980		28	9,991		45	9,986
14	12	9,989		29	9,981		46	9,978
15	13	9,978		30	9,969		47	9,983
16	14	9,971		31	9,985		48	9,980
17	15	9,982		32	9,977		49	9,984
18	16	9,983		33	9,976		50	9,979
19	17	9,988		34	9,983			

Raspodjela zastupljenosti podataka iz tablice

Raspon volumena / mL	Broj uzoraka	% u rasponu
9,969–9,971	3	6
9,972–9,974	1	2
9,975–9,977	7	14
9,978–9,980	9	18
9,981–9,983	13	26
9,984–9,986	7	14
9,987–9,989	5	10
9,990–9,992	4	8
9,993–9,995	1	2
Ukupno = 50		Ukupno 100%





- dvije populacije podataka - razlika u standardnom odstupanju - za B je dvostruko veća nego za A
- kad se uvede nova apscisa z , obje krivulje postaju jednake (z - populacijsko odstupanje rezultata prema standardnom odstupanju - bezdimenzijska veličina)
- općenita svojstva „normalne” krivulje:
 1. srednja vrijednost je u središnjoj točki s najvećom učestalošću
 2. oko maksimuma je simetrična razdioba pozitivnih i negativnih odstupanja
 3. učestalost se eksponencijalno smanjuje s povećanjem odstupanja
- površina ispod normalne krivulje:
 - 68,3% je u granicama jednog standardnog odstupanja ($\pm 1\sigma$) od srednje vrijednosti μ
 - 95,5% je u granicama $\pm 2\sigma$
 - 99,7% je u granicama $\pm 3\sigma$

- definiranje intervala oko srednje vrijednosti skupa gdje se može očekivati da se nalazi populacijska srednja vrijednost uz određenu vjerojatnost
- GRANICE POUZDANOSTI (*confidence limits*) određuju područje oko \bar{x} u kojemu se vjerojatno nalazi μ .
- INTERVAL POUZDANOSTI (*confidence interval*) je interval omeđen granicama pouzdanosti
 - ako je s dobra aproksimacija od σ , interval pouzdanosti je uži nego ako se procjena temelji na samo nekoliko mjerenja
- RAZINA POUZDANOSTI (*confidence level*) je vjerojatnost izražena u postocima

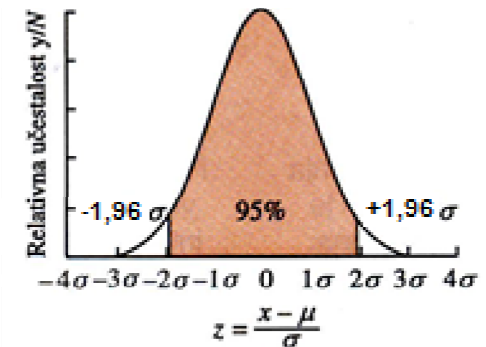
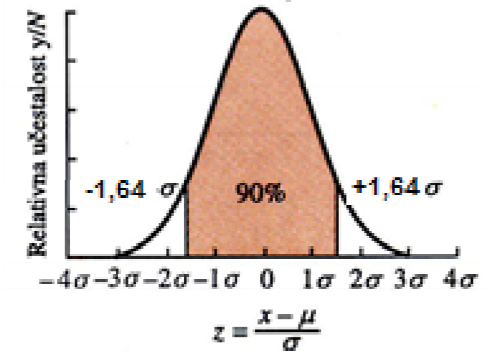
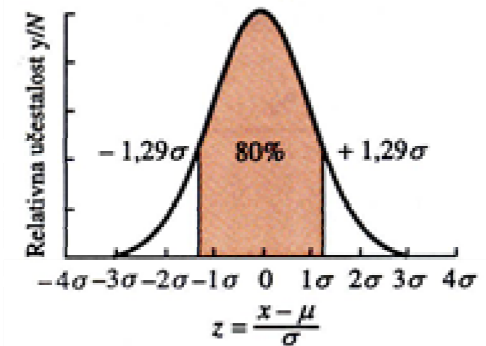
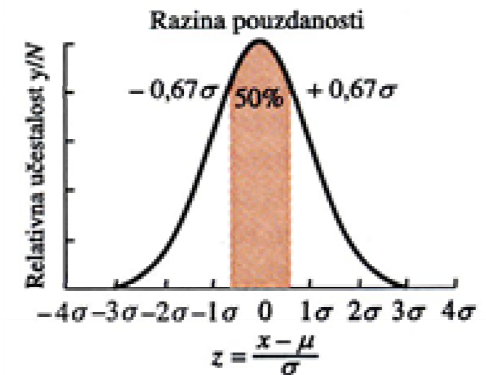
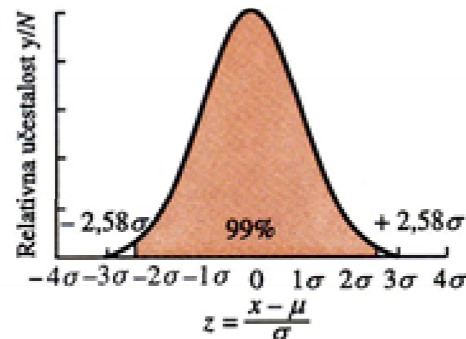
- osjenčana površina je između $-z$ i $+z$
- broj na osjenčanoj površini je postotak ukupne vrijednosti površine pod krivuljom
- primjer: 90% je vjerojatno da se μ nalazi u granicama $+1,64 \sigma$ i $-1,64 \sigma$ svakog mjerenja, odnosno razina pouzdanosti = 90%; interval pouzdanosti = $\pm 1,64 \sigma$
- **interval pouzdanosti** pojedinačnog mjerenja:

$$\mu = x \pm z\sigma$$

- **interval pouzdanosti** za više (N) mjerenja:

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

Razina pouzdanosti, %	z
50	0,67
68	1,00
80	1,29
90	1,64
95	1,96
96	2,00
99	2,58
99,7	3,00
99,9	3,29



- ako je broj podataka mali (< 20), standardno odstupanje populacije (σ) se aproksimira standardnim odstupanjem uzorka (s)
- u tom slučaju koriste se sljedeći izrazi:
 - **interval pouzdanosti** pojedinačnog mjerenja:

$$\mu = x \pm t_1 s$$

- **interval pouzdanosti** za više (N) mjerenja

$$\mu = \bar{x} \pm t_{N-1} s / \sqrt{N}$$

t -vrijednosti za različite intervale pouzdanosti

Stupnjevi slobode	80%	90%	95%	99%
1	3,08	6,31	12,71	63,66
2	1,89	2,92	4,30	9,92
3	1,64	2,35	3,18	5,84
4	1,53	2,13	2,78	4,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03
10	1,37	1,81	2,23	3,17
15	1,34	1,75	2,13	2,95
20	1,32	1,73	2,09	2,84

Primjer: određivanje sadržaja olova u uzorku krvi

Uzorak	x_i	x_i^2
1	0,752	0,565504
2	0,756	0,571536
3	0,752	0,565504
4	0,751	0,564001
5	0,760	0,577600
$\sum x_i = 3,771$		$\sum x_i^2 = 2,844145$

- srednja vrijednost
- standardno odstupanje

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} = \frac{3,771}{5} = 0,7542 \approx 0,754 \text{ ppm Pb}$$

$$\frac{(\sum x_i)^2}{N} = \frac{(3,771)^2}{5} = \frac{14,220441}{5} = 2,8440882$$

$$s = \sqrt{\frac{2,844145 - 2,8440882}{5-1}} = \sqrt{\frac{0,0000568}{4}} = 0,00377 \approx 0,004 \text{ ppm Pb}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}}{N-1}}$$

- a) $s^2 = (0,0038)^2 = 1,4 \cdot 10^{-5}$
- b) $RSD = \frac{0,0038}{0,754} \cdot 1000 \text{ ppt} = 5,0 \text{ ppt}$
- c) $CV = \frac{0,0038}{0,754} \cdot 100\% = 0,50\%$
- d) $w = 0,760 - 0,751 = 0,009 \text{ ppm Pb}$

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

varijanca

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

koeficijent varijacije

$$RSD = s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

relativno standardno odstupanje (devijacija)

$$RSD \text{ (u ppt)} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 1000 \text{ ppt}$$

$$w = x_{i \text{ maks}} - x_{i \text{ min}}$$

raspon

PROSUDBA ANALITIČKIH PODATAKA

MJERENJE → NEPOUZDANOST → PONAVLJANJE

OSNOVNI IZRAZI

PRECIZNOST

srednja vrijednost, \bar{x}	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$ <p>x_i = pojedinačno mjerjenje N = broj mjerenja</p>
odstupanje od srednje vrijednosti, d_i	$d_i = x_i - \bar{x} $
standardno odstupanje, s	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$ <p>$N-1$ = broj stupnjeva slobode</p>

varijanca, s^2	$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}$
relativno standardno odstupanje (devijacija), RSD	$RSD = (s/\bar{x}) \cdot 1000 \quad (\text{ppt})$
koeficijent varijacije, CV	$CV = (s/\bar{x}) \cdot 100 \quad (\%)$
raspon, w	$w = x_{i_{maks}} - x_{i_{min}}$

populacijska srednja vrijednost, μ	$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad N \rightarrow \infty$
populacijsko standardno odstupanje, σ	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$
standardna pogreška srednje vrijednosti, s_m	$s_m = s / \sqrt{N}$
vrijedi pravilo: $n > 20 \Rightarrow s \approx \sigma$	

TOČNOST

apsolutna pogeška, E	$E = x_i - x_t$
relativna pogeška, E_r	$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \cdot 100 \quad (\%)$

1. Željezo je u uzorku tla određeno kolorimetrijskom metodom, te su dobiveni sljedeći podaci: 1,67; 1,63 i 1,70 ppm. Izračunajte standardno odstupanje mjerenja.

x_i	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
1,67	0,00	0,0000
1,63	0,04	0,0016
1,70	0,03	0,0009
$\bar{x} = 5,00/3 = 1,67$		$\Sigma(x_i - \bar{x})^2 = 0,0025$

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

$$s = \sqrt{\frac{0,0025}{2}} = 0,0354 = 0,04 \text{ ppm}$$

2. Pomoću podataka iz priložene tablice izračunajte: a) srednju vrijednost; b) medijan; c) standardno odstupanje; d) prosječno odstupanje od srednje vrijednosti; e) relativno standardno odstupanje; f) apsolutnu pogrešku i g) relativnu pogrešku.

x_i	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
19,4	0,38	0,1444
19,5	0,28	0,0784
19,6	0,18	0,0324
19,8	0,02	0,0004
20,1	0,32	0,1024
20,3	0,52	0,2704
$\sum x_i = 118,7$		$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0,6284$

a)
$$\bar{x} = \frac{19,4 + 19,5 + 19,6 + 19,8 + 20,1 + 20,3}{6} = 19,78 = 19,8 \text{ ppm}$$

b) $medijan = \frac{19,6 + 19,8}{2} = 19,7 \text{ ppm}$ (paran broj podataka!)

c) $s = \sqrt{\frac{0,6284}{5}} = 0,354 = 0,4 \text{ ppm}$

d) $\bar{d} = \frac{1,70}{6} = 0,283 = 0,28 \text{ ppm}$

e) $RSD = \frac{0,354}{19,78} \cdot 1000 \text{ ppt} = 17,89 = 17,9 \text{ ppt}$

f) $E = 19,78 - 20,00 = -0,22 \text{ ppm}$

g) $E_r = \frac{-0,22}{20,00} \cdot 100\% = -1,1\%$

Može se dodatno izračunati:

varijanca:
$$v = s^2 = \frac{0,6284}{5} = 0,13 \text{ ppm}^2$$

raspon:
$$w = 20,3 - 19,4 = 0,9 \text{ ppm}$$

koeficijent varijacije:
$$CV = \frac{0,354}{19,78} \cdot 100\% = 1,8\%$$

3. Metodom temeljenom na apsorpciji zračenja elementne žive određena je količina Hg prisutna u tkivima sedam riba ulovljenih u jezeru Erie. Izmjereni podaci su prikazani tablicom. Odredite standardno odstupanje metode, temeljeno na skupu podataka.

Primjerak	Broj istovjetnih uzoraka	Sadržaj Hg, ppm	Sredina ppm, Hg	Zbroj kvadrata odstupanja od sredine
1	3	1,80; 1,58; 1,64	1,673	0,0258
2	4	0,96; 0,98; 1,02; 1,10	1,015	0,0115
3	2	3,13; 3,35	3,240	0,0242
4	6	2,06; 1,93; 2,12; 2,16; 1,89; 1,95	2,018	0,0611
5	4	0,57; 0,58; 0,64; 0,49	0,570	0,0114
6	5	2,35; 2,44; 2,70; 2,48; 2,44	2,482	0,0685
7	4	1,11; 1,15; 1,22; 1,04	1,130	0,0170
	$N = 28$			zbroj kvadrata = 0,2196

1. uzorak:

x_i	$ x_i - \bar{x} $	$(x_i - \bar{x})^2$
1,80	0,127	0,0161
1,58	0,093	0,0086
1,64	0,033	0,0011
$\bar{x} = 1,673$		$\Sigma = 0,0258$

broj mjerenja: $N = 3+4+2+6+4+5+4 = \mathbf{28}$

broj različitih uzoraka: $n = \mathbf{7}$

$$\begin{aligned} \Sigma(x_i - \bar{x})^2_n &= 0,0258+0,0115+0,0242+ \\ &+0,0611+0,0114+0,0685+ \\ &+0,0170 = 0,2196 \end{aligned}$$

$$28 - 7 = 21 > 20 \Rightarrow s \rightarrow \sigma$$

$$s = \sqrt{\frac{0,2196}{28-7}} = 0,10 \text{ ppm}$$

4. a) Izračunajte 50% i 95% granice pouzdanosti za prvi rezultat (1,80 ppm Hg) u prethodnom zadatku.

ranije izračunato: $s = 0,10$ ppm Hg; $s \rightarrow \sigma$

iz tablice odčitano: $z = 0,67$ i $z = 1,96$

slijedi prema: $\mu = x \pm z\sigma$

50% GP za $\mu = 1,80 \pm 0,67 \cdot 0,10 = 1,80 \pm 0,07$

95% GP za $\mu = 1,80 \pm 1,96 \cdot 0,10 = 1,80 \pm 0,20$

znači:

50% je vjerojatno da se populacijska srednja vrijednost nalazi u intervalu između 1,73 i 1,87 ppm Hg

95% je vjerojatno da se populacijska srednja vrijednost nalazi u intervalu između 1,60 i 2,00 ppm Hg

4. b) Izračunajte granice pouzdanosti od 50% i 95% za srednju vrijednost uzorka 1 (1,67 ppm Hg)

ranije izračunato: $s = 0,10$ ppm Hg; $s \rightarrow \sigma$

slijedi prema:
$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$50\% \text{ GP za } \mu = 1,67 \pm \frac{0,67 \cdot 0,10}{\sqrt{3}} = 1,67 \pm 0,04$$

$$95\% \text{ GP za } \mu = 1,67 \pm \frac{1,96 \cdot 0,10}{\sqrt{3}} = 1,67 \pm 0,11$$

znači:

50% je vjerojatno da se populacijska srednja vrijednost nalazi u intervalu između 1,63 i 1,71 ppm Hg

95% je vjerojatno da se populacijska srednja vrijednost nalazi u intervalu između 1,56 i 1,78 ppm Hg

4. c) Koliko je istovjetnih mjerenja potrebno za 1. uzorak da bi se 95 %-tni interval smanjio na $\pm 0,07$ ppm Hg?

slijedi prema jednadžbi:
$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$0,07 = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \pm \frac{1,96 \cdot 0,10}{\sqrt{N}}$$

$$\sqrt{N} = \pm \frac{1,96 \cdot 0,10}{0,07} = \pm 2,80$$

$$N = \pm 2,80^2 = 7,8 = 8 \text{ mjerenja}$$

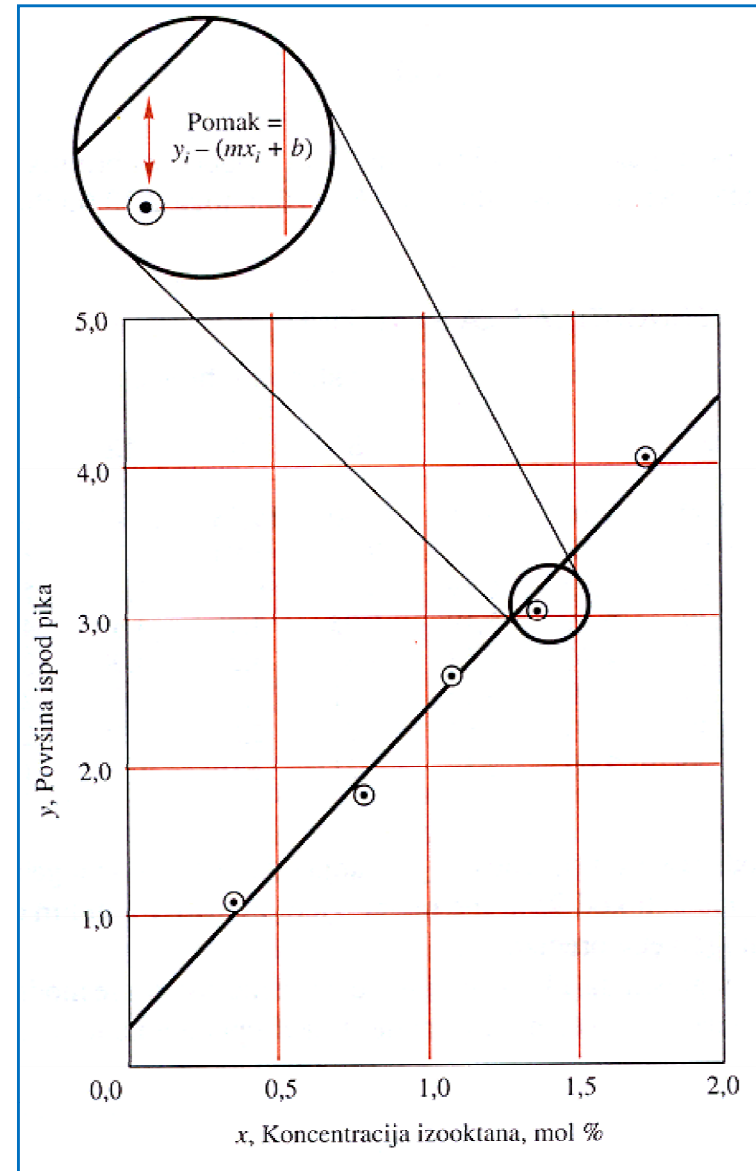
METODA NAJMANJIH KVADRATA ZA IZVEDBU BAŽDARNOG DIJAGRAMA (regresijska analiza)

uvjet

- istinski linearan odnos → odstupanje točaka rezultat je pogreške mjerenja

rezultat

- pravac kojim su minimizirani kvadrati pojedinačnih vertikalnih odstupanja
- najbolja ravna linija za niz parova x,y



jednadžba pravca: $y = ax + b$

prema jednadžbi slijedi:

N = broj parova podataka x, y

S_{xx} , S_{yy} = sume kvadrata odstupanja od srednje vrijednosti za pojedinačne x i y

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$$

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

IZVEDENI IZRAZI **jednadžba pravca: $y = ax + b$**

nagib pravca, a	$a = S_{xy} / S_{xx}$
odsječak pravca, b	$b = \bar{y} - a\bar{x}$
standardno odstupanje regresije, s_r	$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - a^2 S_{xx}}{N - 2}}$
standardno odstupanje nagiba, s_a	$s_a = \sqrt{s_r^2 / S_{xx}}$
standardno odstupanje odsječka, s_b	$s_b = s_r \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / \sum x_i^2}}$
standardno odstupanje rezultata, s_c	$s_c = \frac{s_r}{a} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{a^2 S_{xx}}}$ <p> y_c = srednja vrijednost M istovjetnih analiza N = broj točaka </p>

5. Prva dva stupca tablice sadrže eksperimentne podatke. Provedite analizu podataka metodom najmanjih kvadrata za dobivanje linearne ovisnosti.

Množinski udio izooktana, x_i	Površina ispod pika			
	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
0,352	1,09	0,12390	1,1881	0,38368
0,803	1,78	0,64481	3,1684	1,42934
1,08	2,60	1,16640	6,7600	2,80800
1,38	3,03	1,90440	9,1809	4,18140
1,75	4,01	3,06250	16,0801	7,01750
$\sum x_i = 5,365$	$\sum y_i = 12,51$	$\sum x_i^2 = 6,90201$	$\sum y_i^2 = 36,3775$	$\sum x_i y_i = 15,81992$

račun:

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$



sume kvadrata odstupanja od srednje vrijednosti

$$S_{xx} = 1,14537$$

$$S_{yy} = 5,07748$$

$$S_{xy} = 2,39669$$

$$y = ax + b$$



$$a = S_{xy} / S_{xx}$$

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

$$a = 2,39669 / 1,14537 = 2,1045 = 2,09$$

$$b = 2,502 - 2,10 \cdot 1,073 = 0,2567 = 0,26$$



$$y = 2,09 x + 0,26$$

standardna odstupanja

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - a^2 S_{xx}}{N - 2}}$$

$$s_b = s_r \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / \sum x_i^2}}$$

$$s_a = \sqrt{s_r^2 / S_{xx}}$$

standardno odstupanje regresije, $s_r = 0,144 = 0,14$

standardno odstupanje nagiba pravca, $s_a = 0,13$

standardno odstupanje odsječka, $s_b = 0,16$

6. Pomoću kalibracijske krivulje iz prethodnog zadatka određena je koncentracija izooktana u smjesi ugljikovodika u uzorku za koji je izmjerena površina pika iznosila 2,65. Izračunajte množinski udio izooktana i standardno odstupanje rezultata, uz pretpostavku da je:
- dobivena površina rezultat jednog mjerenja;
 - dobivena površina srednja vrijednost četiri mjerenja.

jednadžba pravca: $y = 2,09 x + 0,26$ $x = \frac{2,65 - 0,26}{2,09} = 1,14\%$

$$s_c = \frac{s_r}{a} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{a^2 S_{xx}}}$$

a) $s_c = \frac{0,14}{2,09} \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(2,65 - 12,51/5)^2}{2,09^2 \cdot 1,145}} = 0,074\%$

b) $s_c = \frac{0,14}{2,09} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{(2,65 - 12,51/5)^2}{2,09^2 \cdot 1,145}} = 0,046\%$

PODACI KOJI ODSSTUPAJU - ODBACITI ILI NE?

VELIK BROJ MJERENIH REZULTATA - STATISTIČKA PRAVILA I TESTOVI

- t-test - granica pouzdanosti za srednju vrijednost;
- Q-test - test za sumnjivi rezultat;
- F-test - usporedba preciznosti, usporedba postupaka, određivanje identičnosti ili različitosti analiziranih uzoraka

MALI BROJ MJERENIH REZULTATA - PREPORUKE ZA OBRADU:

- provjera svih čimbenika koji mogu utjecati na sumnjivi rezultat
- **osnovni zahtjev:**
 - *pozorno pisan laboratorijski dnevnik koji sadrži bilješke o svim opažanjima*
- procjena preciznosti koju se može očekivati uz primijenjenu metodu (kada je moguće) i procjena je li podatak koji odstupa doista sumnjiv
- ponavljanje analize (kad je moguće)
- primjena nekog od statističkih testova ako nije moguće ponoviti analizu

ZNAČAJNE ZNAMENKE I ZAOKRUŽIVANJE REZULTATA

- ZNAČAJNE ZNAMENKE: **znamenke kojima se vrijednost pouzdano zna i samo jedna nesigurna znamenka**
- ZAOKRUŽIVANJE REZULTATA: rezultat treba sadržavati značajne znamenke!
- REZULTAT SE ZAOKRUŽUJE TEK NAKON ZAVRŠENOG RAČUNA!
- REZULTAT SE NE TEMELJI NA BROJU ZNAMENAKA UPORABLJENOG KALKULATORA!