

Statistické vyhodnocení analytických výsledků

Analytické výsledky mohou být zatíženy

hrubými chybami

náhodnými chybami

systematickými chybami

Analytická chemie

9.7.2004 © Pavel Coufal

Statistické vyhodnocení

Distribuce analytických výsledků

Náhodné chyby analytických výsledků vedou k jejich určitému rozdělení či distribuci.

Převážná část souborů analytických výsledků má jednovrcholové rozdělení, které se jen zřídka blíží normálnímu neboli Gaussovu rozdělení.

Střední hodnotu souboru analytických výsledků pro menší soubory ($n \leq 20$) odhadujeme pomocí mediánu \tilde{x}

$$x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$$

Směrodatnou odchylku souboru analytických výsledků pro menší soubory ($n \leq 20$) odhadujeme z rozpětí

$$R = x_{\max} - x_{\min} = x_n - x_1$$

Analytická chemie

9.7.2004 © Pavel Coufal

Statistické vyhodnocení

Náhodné chyby

pro daný počet měření n a

koeficient spolehlivosti 0,95 či hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

Směrodatná odchylka $s = k_n \cdot R$

Relativní směrodatná odchylka $s_r = \frac{s}{\tilde{x}}$

Interval spolehlivosti $L_{1,2} = K_n \cdot R$

Mez opakovatelnosti $r = K_n \cdot R$

Analytická chemie

9.7.2004 © Pavel Coufal

Statistické vyhodnocení

Tabulka

hodnoty $k_n, K_n, Q_k, u_{o,k}$ a u_k

pro daný počet měření n a koeficient spolehlivosti 0,95

n	k_n	K_n	Q_k	$u_{o,k}$	u_k
2	0,886	6,40		6,353	1,714
3	0,591	1,30	0,941	1,304	0,636
4	0,486	0,72	0,765	0,717	0,406
5	0,430	0,51	0,642	0,507	0,306
6	0,395	0,40	0,560	0,399	0,250
7	0,370	0,33	0,507	0,333	0,213
8	0,351	0,29	0,468	0,288	0,186
9	0,337	0,26	0,437	0,255	0,167
10	0,325	0,23	0,412	0,230	0,152

Analytická chemie

9.7.2004 © Pavel Coufal

Statistické vyhodnocení

Hrubé chyby

Ojedinelý analytický výsledek v daném souboru výsledků, který je zatížen hrubou chybou, se projeví jako odlehlý výsledek a lze jej vyloučit na základě

Deanova a Dixonova testu

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R} \quad Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$$

pokud

$Q_1 > Q_k$, pak x_1 je odlehlý

$Q_n > Q_k$, pak x_n je odlehlý

Analytická chemie

9.7.2004 © Pavel Coufal

Statistické vyhodnocení

Systematické chyby

Pro testování shodnosti souboru analytických výsledků s pravou hodnotou používáme Lordův test ve tvaru

$$u_o = \frac{|\tilde{x} - \mu|}{R} \quad \text{pokud } u_o > u_{o,k}, \text{ pak } \tilde{x} \text{ není shodný s } \mu$$

Pro testování shodnosti dvou souborů analytických výsledků o stejném počtu výsledků v obou souborech používáme Lordův test ve tvaru

$$u = \frac{|\tilde{x}_1 - \tilde{x}_2|}{R_1 + R_2} \quad \text{pokud } u > u_k, \text{ pak } \tilde{x}_1 \text{ není shodné s } \tilde{x}_2$$

Analytická chemie

9.7.2004 © Pavel Coufal

Statistické vyhodnocení

Zapisování analytických výsledků

Analytický výsledek leží
s 95% pravděpodobností v intervalu spolehlivosti
a má danou relativní směrodatnou odchylku

$$\tilde{x} \pm L_{1,2} (s_r \cdot 100\%)$$