Vyhodnocování analytických dat

Základní pojmy

Výsledky analýz stejného vzorku tvoří **základní soubor**, což je množina hodnot náhodné veličiny s daným rozdělením pravděpodobnosti.
$X_1, X_2, X_3, \ldots\ldots\ldots, X_i, \ldots\ldots\ldots, X_n$
Náhodná veličina (X_i) je číselná veličina, která mění svou hodnotu působením náhodných jevů.
Nejběžnější rozdělení v analytické chemii je **normální Gaussovo rozdělení**.
Normální rozdělení je charakterizováno dvěma parametry: **střední očekávanou hodnotou μ a rozptylem σ^2**.
Nejlepším odhadem střední hodnoty je **aritmetický průměr** $\overline{X}$ ***:***

$$\overline{X} = \frac{\sum_{(i)} X_i}{n}$$

Nejlepším odhadem rozptylu je odhad směrodatné odchylky s^2:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(X_i - \overline{X}\right)^2}{n-1}$$

Druhá odmocnina odhadu rozptylu je **odhad směrodatné odchylky s:**

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

Charakteristiky analytických výsledků

Správnost výsledku analýzy je dána odchylkou experimentálně nalezené hodnoty od skuteční hodnoty. Nejčastěji se vyjadřuje **relativní chybou:**

$$\text{rel. chyba} = \frac{\Delta.100}{\mu}$$

$$\Delta = | \mu - \overline{X} |$$

Správnost výsledku musí být uváděna s dalšími charakteristikami, jako je přesnost, opakovatelnost a reprodukovatelnost.

Přesnost výsledku je dána rozdíly mezi náhodnými veličinami získanými několikanásobným opakovaným měřením za předem stanovených podmínek.
Opakovatelnost výsledku je dána rozdíly mezi hodnotami jednotlivých měření se stejným vzorkem získaných jedním pracovníkem v dané laboratoři v určité krátké časové posloupnosti.
Reprodukovatelnost výsledku je dána rozdílem hodnot jednotlivých měření se stejným vzorkem získaných různými pracovníky ve stejné laboratoři v delších časových obdobích.
Přesnost je pojem nadřazený pojmům opakovatelnosti a reprodukovatelnosti. Mírou přesnosti je odhad příslušné směrodatné odchylky.
Jinou mírou přesnosti je tzv. **rozpětí R,** definované jako rozdíl mezi nejvyšší (X_n) a nejnižší (X_1) hodnotou jednotlivých výsledků, uspořádáme-li výsledky:
$X_1 < X_2 < X_3 < \ldots\ldots\ldots < X_i < \ldots\ldots\ldots < X_n$

$R = X_n - X_1$

Z rozpětí můžeme vypočítat odhad směrodatné odchylky:

$S = k_n \cdot R$

Hodnoty koeficientu k_n pro odhad směrodatné odchylky:

n	**k_n**
2	0,8862
3	0,5908
4	0,4857
5	0,4299
6	0,3946
7	0,3698
8	0,3512
9	0,3367
10	0,3249

Interval spolehlivosti
Stanovme pro odhad střední hodnoty dvě hodnoty h_1 a h_2 takové, že s pravděpodobností $(1-\alpha)$ bude platit:
$h_1 \leq \mu \leq h_2$
Interval $\langle h_1, h_2 \rangle$ nazýváme $100(1-\alpha)$ %ním **dvoustranným intervalem spolehlivosti L_{12}** parametru μ, α je hladina významnosti. L_{12} můžeme vypočítat z experimentálních dat jako

$$L_{12} = \overline{X} \pm t_{n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

t_{n-1} je tabelovaná kritická hodnota Studentova rozdělení pro hladinu významnosti α. Hodnotu α volíme obvykle 0,05.
Obdobně můžeme vypočítat jednostranný interval spolehlivosti $\langle -\infty, L_{12} \rangle$ nebo $\langle L_{12}, \infty \rangle$ podle vztahů:

$L_1 = \overline{X} - t_{n-1} . \frac{s}{\sqrt{n}}$

$L_2 = \overline{X} + t_{n-1} . \frac{s}{\sqrt{n}}$

Kritické hodnoty Studentova rozdělení

n	Pro α = 0,05 dvoustranný interval	Pro α = 0,01 dvoustranný interval	Pro α = 0,05 jednostranný interval
2	12,73	234,76	
3	4,3	19,23	2,92
4	3,18	9,22	2,35
5	2,77	6,62	2,13
6	2,57	5,51	2,01
7	2,44	4,89	194
8	2,38	4,53	
9	2,31	4,26	
10	2,26	4,08	1,83

Dixonův test

Test slouží k objektivnímu posouzení toho, zda všechny nalezené výsledky opakovaných měření patří do stejného základního souboru. (Test na odlehlost výsledků)
Platí pro $n \leq 10$.
Naměřené hodnoty seřadíme vzestupně:
$X_1 < X_2 < X_3 < \ldots\ldots\ldots < X_i < \ldots\ldots\ldots < X_n$
Rozhodneme, zda chceme vylučovat nejnižší nebo nejvyšší hodnotu nebo obě.
Zvolíme hladinu významnosti α.
Vypočítáme následující poměry:

n	poměr	pro vyloučení X_n	pro vyloučení X_1
$3 \leq n \leq 7$	τ_{10}	$(X_n - X_{n-1})/(X_n - X_1)$	$(X_2 - X_1)/(X_n - X_1)$
$8 \leq n \leq 10$	τ_{11}	$(X_n - X_{n-1})/(X_n - X_2)$	$(X_2 - X_1)/(X_{n-1} - X_1)$

Porovnáme vypočítané hodnoty poměrů τ s tabelovanými. Pokud vypočtená hodnota přesáhne tabelovanou, hodnotu X_1 nebo X_n vyloučíme
Pak provedeme se základním souborem další statistické zpracování.

Kritické poměry τ pro hladinu významnosti 0,05:

Kritický poměr	**n**	**Hodnota kritického poměru**
$\boldsymbol{\tau_{10}}$	3	0,941
	4	0,765
	5	0,642
	6	0,560
	7	0,507
$\boldsymbol{\tau_{11}}$	8	0,554
	9	0,512
	10	0,477