ΣΦΑΛΜΑΤΑ

- **<u>Αληθινή η πραγματική τιμή (μ)</u>** είναι μια 'παραδεκτή' τιμή προς την οποία μπορούν να συγκριθούν όλες οι πειραματικές τιμές.
- Μετά την εκτέλεση αριθμού (n) επαναλαμβανόμενων μετρήσεων και τη λήψη **xi** αριθμητικών τιμών, ως αντιπροσωπευτικότερη της (**μ**) προτείνεται η μέση τιμή των πειραματικών μετρήσεων.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$$

<u>Ακρίβεια</u> είναι η συμφωνία της μέσης τιμής μιας σειράς αναλύσεων, με την αληθινή τιμή μ. Εκφράζεται με το σφάλμα, Ε και το %σχετικό σφάλμα, %Er.

$$\mathrm{E} = \bar{\mathbf{x}} - \mu \qquad \%\mathrm{E_r} = \frac{\mathrm{E}}{\mu} \times 100$$

Όσο μικρότερο είναι το σφάλμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια.

<u>Επαναληπτικότητα</u> είναι η διασπορά των μετρούμενων τιμών γύρω από τη μέση τιμή. Εκφράζεται με την τυπική απόκλιση, **s** (**standard deviation**) και την %σχετική τυπική απόκλιση, %RSD (%relative standard deviation).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad \%RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

Η τυπική απόκλιση εκτός από s συμβολίζεται και με SD

Η %σχετική τυπική απόκλιση εκτός από %RSD συμβολίζεται και με CV (Coefficient of Variation)

Όταν έχει γίνει σειρά αναλύσεων ως αποτέλεσμα δίνεται ο μέσος όρος των αναλύσεων, συνοδευμένος από την τυπική απόκλιση και τον αριθμό των αναλύσεων: ± SD, (*n*=…), π.χ. **1,99 ± 0,02** mM (*n*=5)

Για υπολογισμό της τυπικής απόκλισης πρέπει $n \geq 3$.

Ένα χρήσιμο μέτρο επαναληπτικότητας για μικρό αριθμό αναλύσεων είναι το **εύρος, R** (range) και το **σχετικό εύρος, %Rr**

$$R = x_{max} - x_{min} \qquad \%R_r = \frac{R}{\bar{x}} \times 100$$

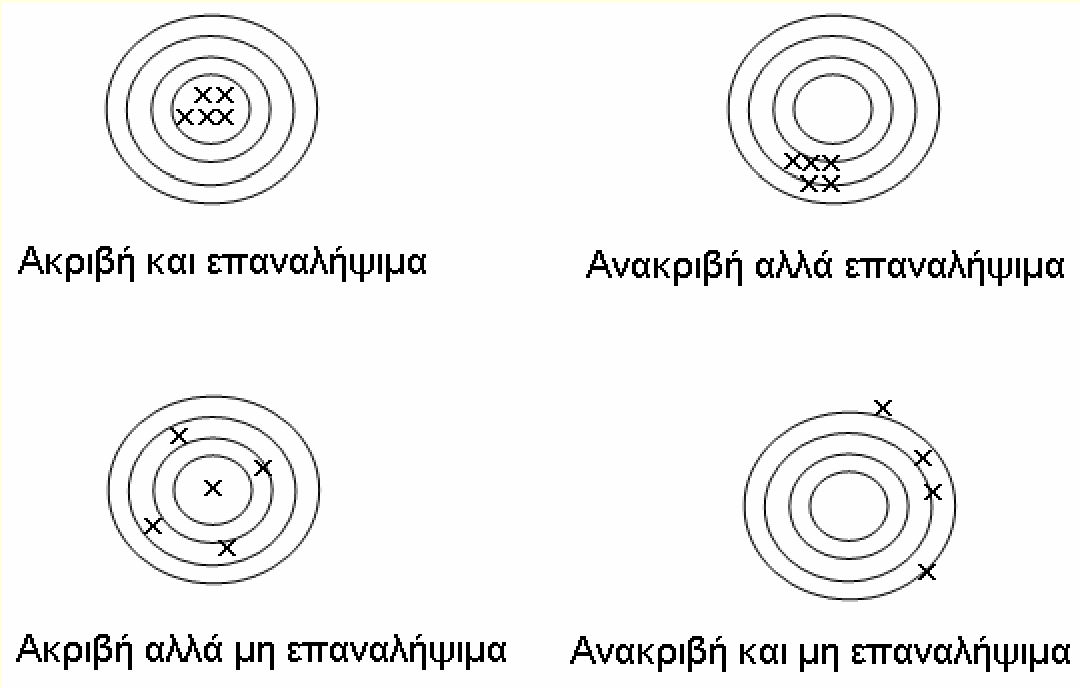
Η **απόκλιση** μιας τιμής di ορίζεται ως η διαφορά της μέσης τιμής από την τιμή αυτή.

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

Η μέση απόκλιση

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} |x_i - \bar{x}|}{n-1}$$

Η ποσότητα n-1 καλείται βαθμοί ελευθερίας.



- Ανάλυση δείγματος αίματος για φωσφορικά δίνει: 4,00, 4,20, 3,60 και 4,20 mg PO_4^{-3}/100mL αίματος. Να υπολογιστεί η μέση τιμή, η τυπική απόκλιση και το εύρος τιμών.

	4,00	**4,00**
	4,20	**4,20**
	3,60	**3,60**
	4,20	**4,20**
Μέση τιμή	4,00	4,00
Τυπική απόκλιση	0,28	0,282843

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

$$\%\,\mathrm{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

ΣΦΑΛΜΑΤΑ

Κάθε πειραματική μέτρηση υπόκειται σε ένα βαθμό αβεβαιότητας (σφάλμα), που στην καλύτερη περίπτωση μπορεί να ελαττωθεί σε ένα αποδεκτό επίπεδο.

Τα σφάλματα μπορούν να ταξινομηθούν σε 2 κατηγορίες

- Σφάλματα
  - Προσδιορίσιμα ή Συστηματικά
    - Σταθερά
    - Αναλογικά
    - Σύνθετα
  - Τυχαία

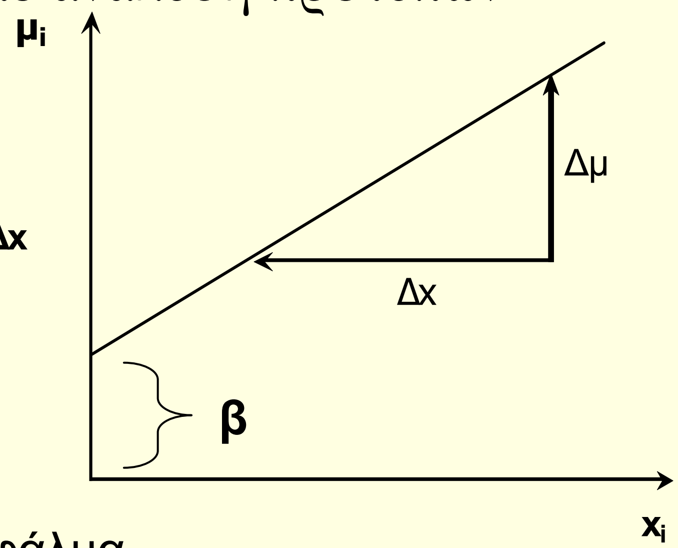
Διάκριση των σφαλμάτων σε καθορισμένα ή τυχαία γίνεται με τη δοκιμασία **t-test**

Προσδιορίσιμα ή Συστηματικά σφάλματα

- Είναι μονοκατευθυνόμενα
- Οφείλονται σε συγκεκριμένα αίτια όπως: Ατέλειες οργάνων, προσμίξεις των αντιδραστηρίων, προσωπικά σφάλματα, σφάλματα της μεθόδου κ.α.
- Εξουδετερώνονται με διάφορους τρόπους όπως: Θεωρητικό υπολογισμό, βαθμονόμηση οργάνων, μέτρηση τυφλού, ανάλυση προτύπων κ.α.
- Το είδος και το μέγεθος καθορίζονται με ανάλυση προτύπων δειγμάτων διαφόρων περιεκτικοτήτων

$$\boxed{x_i = \alpha\mu_i + \beta}$$

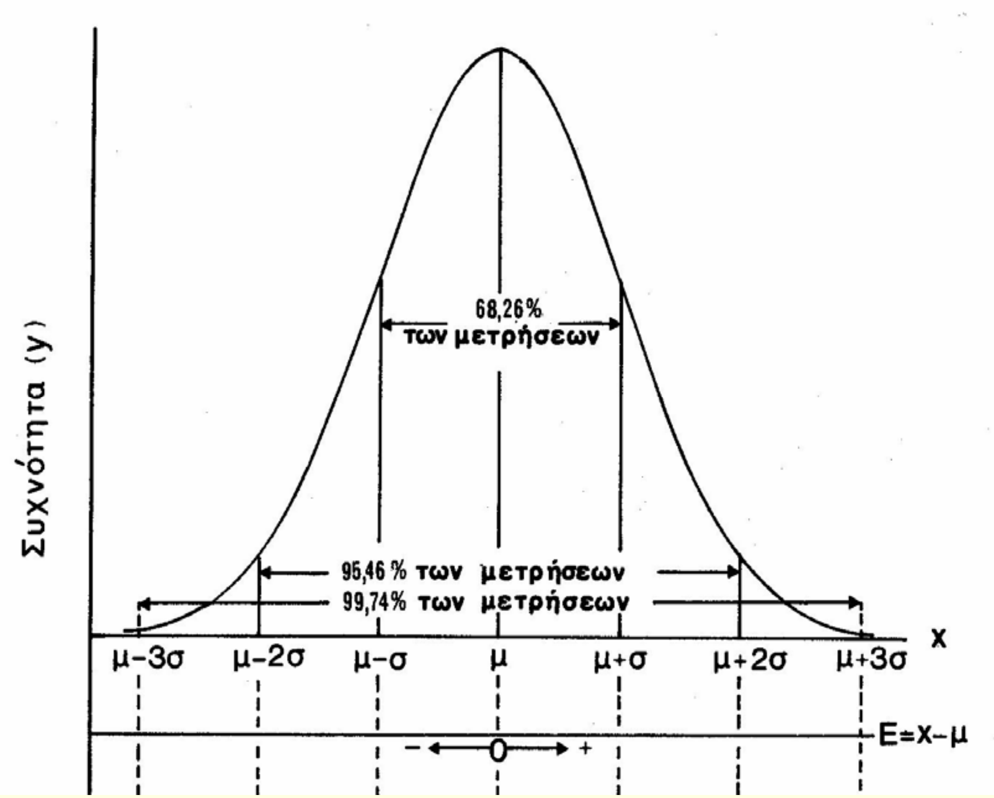
$\alpha = \Delta\mu/\Delta x$



Ο όρος β ισούται με το με το σταθερό καθορισμένο σφάλμα
Το μέγεθος (α-1)x100 με το %σχετικό αναλογικό σφάλμα

Τυχαία σφάλματα

- Είναι δικατευθυνόμενα
- Δεν οφείλονται σε συγκεκριμένο αίτιο
- Εξουδετερώνονται ως ένα σημείο με αύξηση του αριθμού των αναλύσεων, αλλά δεν εξαλείφονται διότι απαιτείται άπειρος αριθμός αναλύσεων
- Η κατανομή τους ακολουθεί το νόμο της κανονικής κατανομής κατά Gauss



y = συχνότητα εμφανίσεως των σφαλμάτων

x – μ = διαφορά μιας τιμής x και της αληθινής τιμής μ (σφάλμα)

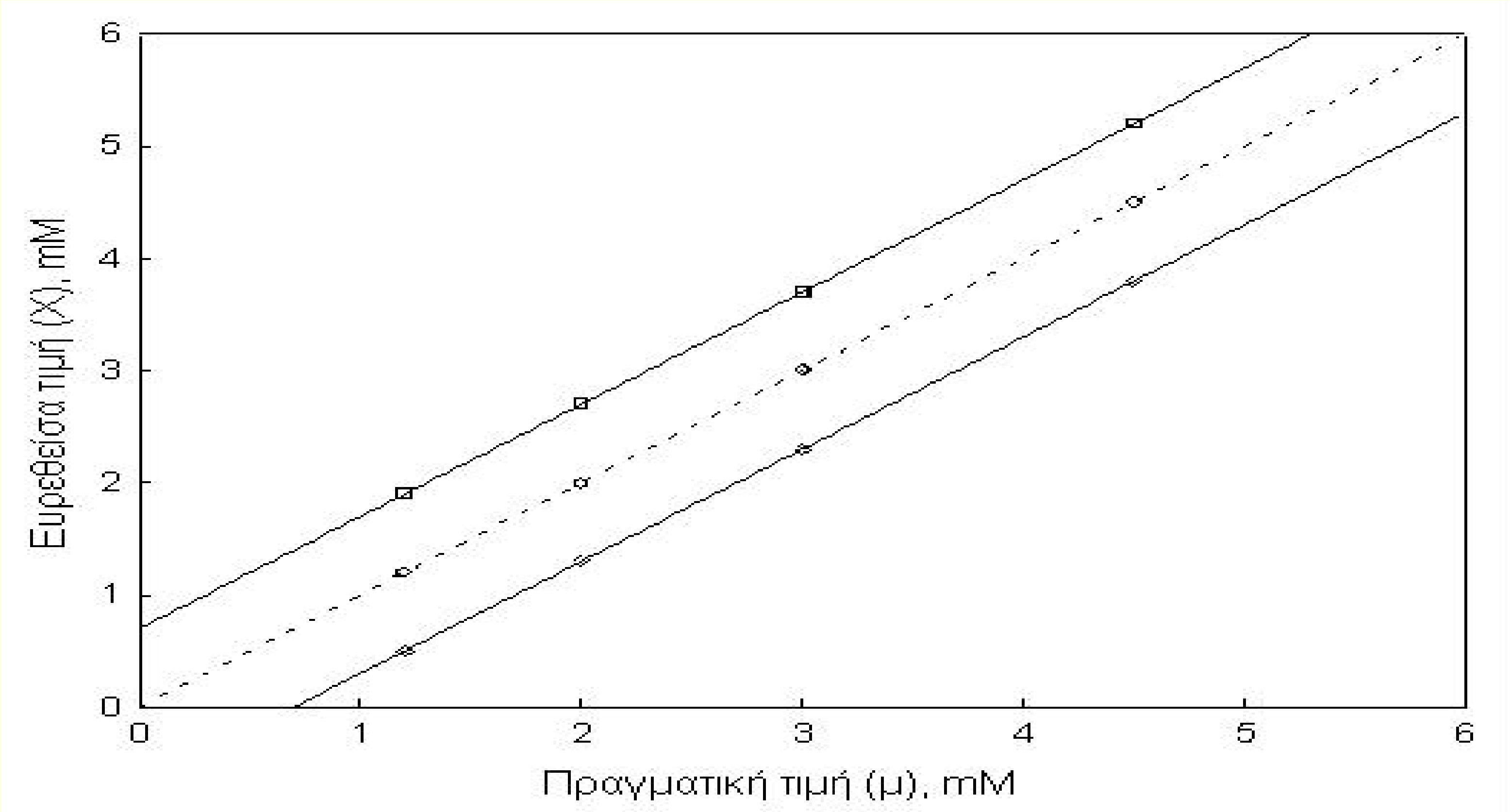
σ = τυπική απόκλιση

Το πλάτος της καμπύλης δηλώνει την επαναληπτικότητα και είναι τόσο μικρότερο όσο καλύτερη είναι η επαναληπτικότητα.

Η αληθινή τιμή **μ** αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης.

Σταθερά Προσδιορίσιμα Σφάλματα

Το σφάλμα (Ε) είναι το ίδιο σε όλα τα δείγματα ανεξάρτητα από την ποσότητα του προσδιοριζόμενου συστατικού.



α) Μέθοδος χωρίς σφάλμα

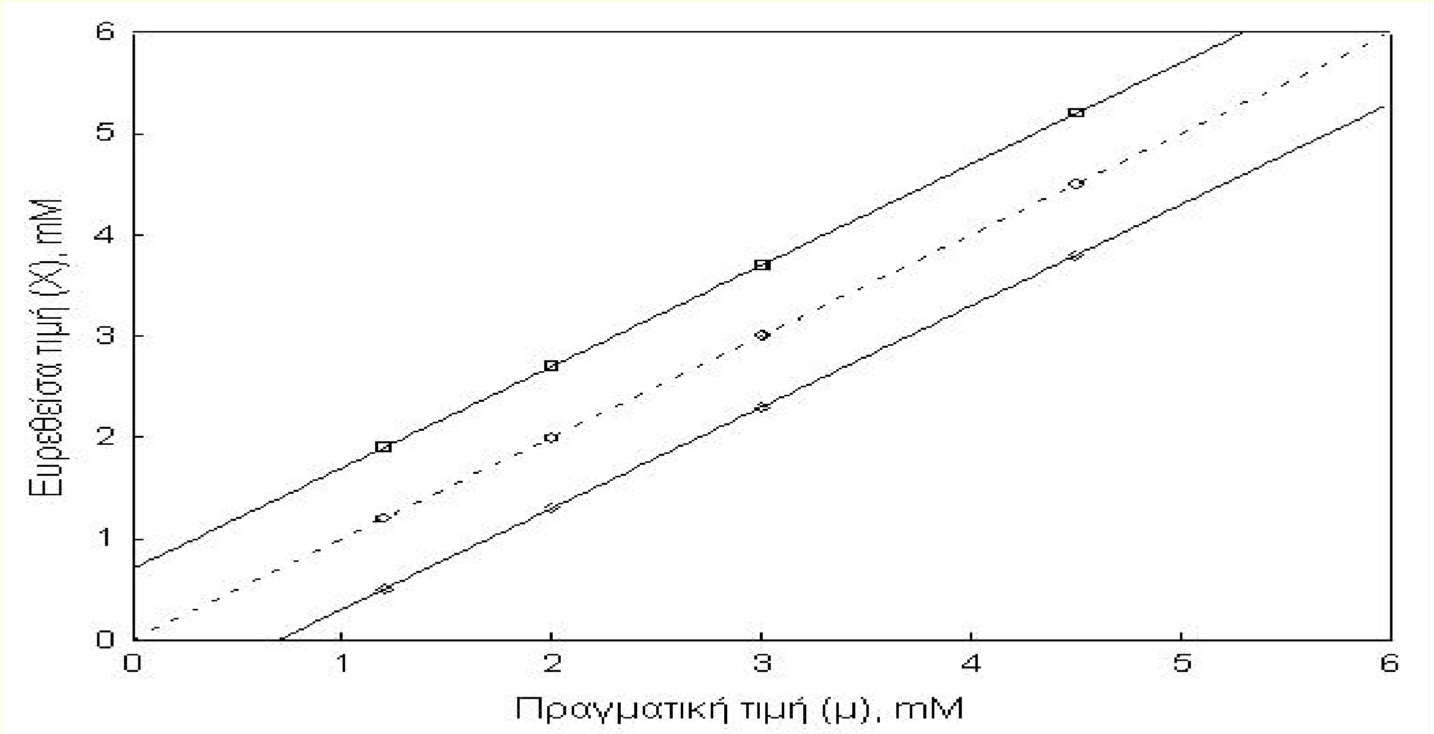
β) Μέθοδος με θετικό σταθερό καθορισμένο σφάλμα : + 0.7 mM

γ) Μέθοδος με αρνητικό σταθερό καθορισμένο σφάλμα : - 0.7 mM

Σταθερά Προσδιορίσιμα Σφάλματα

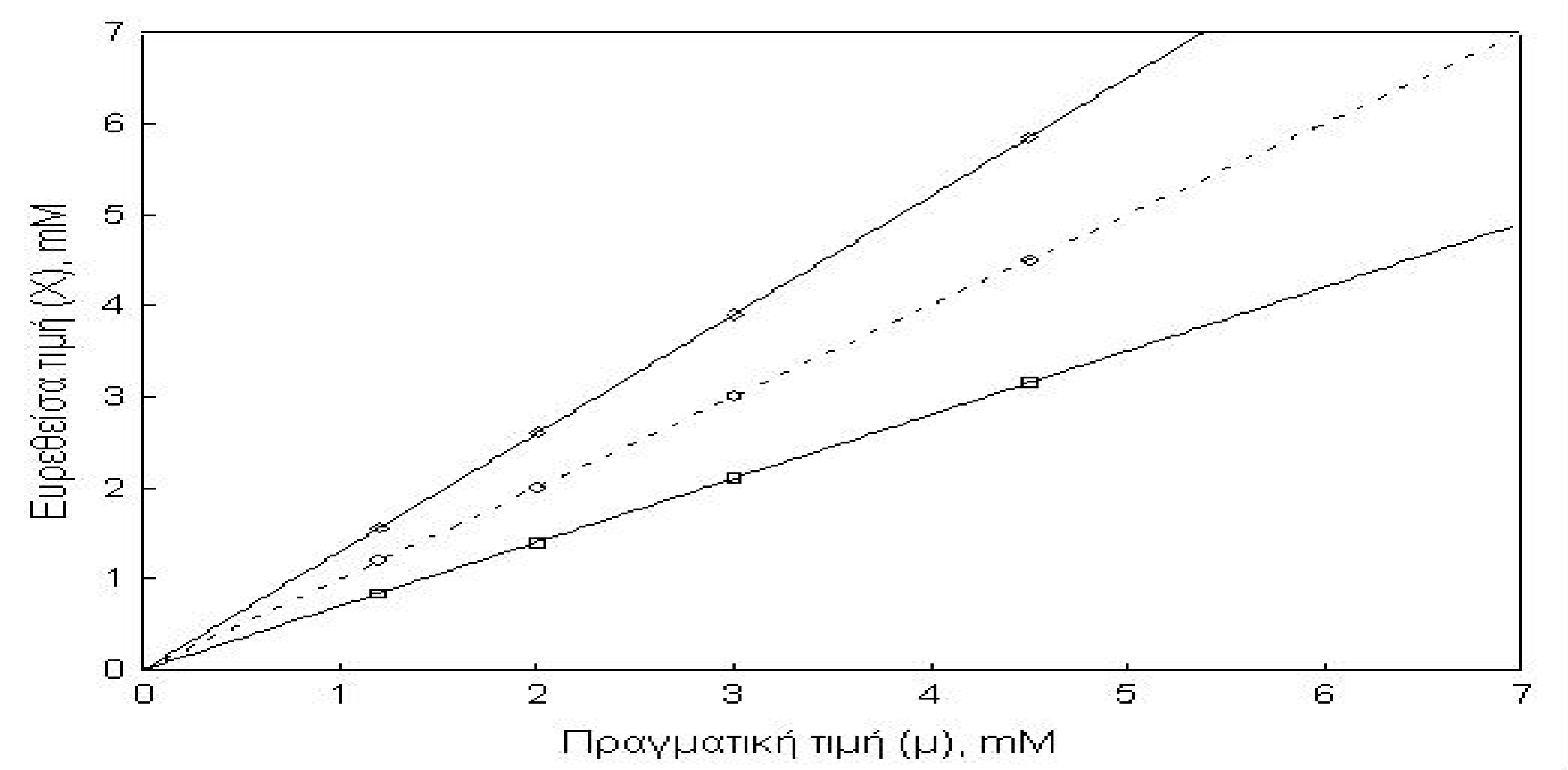
Περιεκτικότητα χυμού σε βιταμίνη C, mM

Πραγματική (μ)	Ευρεθείσα ($\overline{X}$)	Σφάλμα (Ε)	%Σχετικό Σφάλμα (%E_r)
1,200	1,326	0,126	+10,5%
2,000	2,100	0,100	+5,0%
3,000	3,102	0,102	+3,4%
4,500	4,605	0,105	2,3%



Αναλογικά Προσδιορίσιμα Σφάλματα

Το σφάλμα (Ε) είναι ανάλογο της ποσότητας του προσδιοριζόμενου συστατικού ενώ το %σχετικό σφάλμα σταθερό.



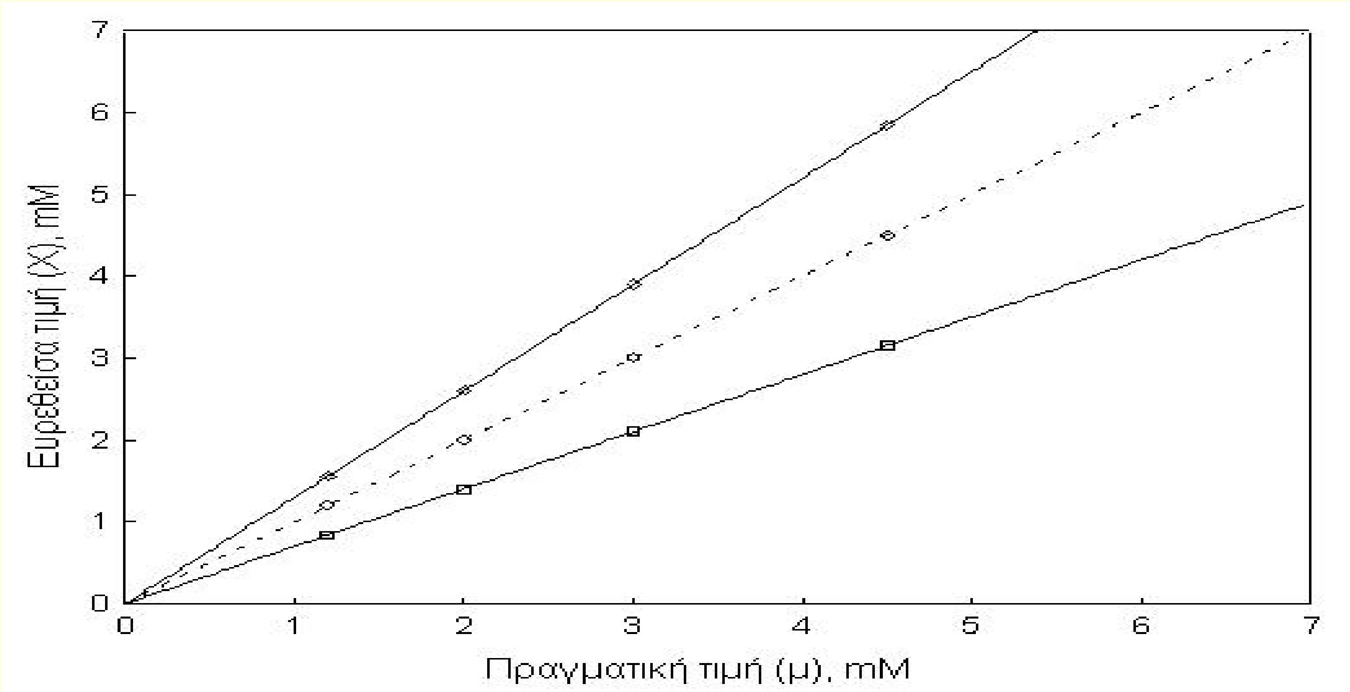
α) Μέθοδος χωρίς σφάλμα

β) Μέθοδος με θετικό αναλογικό σφάλμα : + 30%

γ) Μέθοδος με αρνητικό σταθερό καθορισμένο σφάλμα : - 30%

Περιεκτικότητα χυμού σε βιταμίνη C, mM

Πραγματική (μ)	Ευρεθείσα ($\overline{X}$)	Σφάλμα (E)	%Σχετικό Σφάλμα (%E_r)
1,200	1,326	0,126	+10,5%
2,000	2,201	0,201	+10,1%
3,000	3,304	0,304	+10,1%
4,500	4,950	0,450	+10,0%



Εφαρμογές στην Αναλυτική Χημεία

- Σύγκριση μέσης τιμής, με την αληθή, μ
- Κατάταξη του σφάλματος σε συστηματικό ή τυχαίο
- Υπολογισμός του διαστήματος εμπιστοσύνης στο οποίο θα βρίσκεται με δεδομένη πιθανότητα η αληθής τιμή (τιμή αναφοράς), μ
- Σύγκριση δύο μεθόδων για την ισοδυναμία αποτελεσμάτων
- Απόρριψη πειραματικών τιμών που αποκλίνουν (outliers)

Εκτιμητική Στατιστική

- Η πραγματική τιμή (μ) είναι μια σταθερά που πάντα παραμένει άγνωστη

- Με ένα βαθμό πιθανότητας, μπορούν όμως να τεθούν όρια γύρω από την πειραματική μέση τιμή, μέσα στα οποία αναμένεται να βρίσκεται η πραγματική τιμή.

- **Όρια και περιοχή εμπιστοσύνης** είναι 2 τιμές, αριστερά και δεξιά της **μέσης τιμής** που καθορίζουν την περιοχή τιμών, **(διάστημα εμπιστοσύνης**, confidence interval) μέσα στην οποία προβλέπεται με ορισμένη πιθανότητα ότι βρίσκεται η μ.
- Η πιθανότητα αυτή εκφράζεται στα % και καλείται στάθμη εμπιστοσύνης (confidence level). Συνήθως αρκούμαστε σε στάθμη εμπιστοσύνης **95%** ή 99% και μερικές φορές σε 90%.

- Τα όρια εμπιστοσύνης υπολογίζονται από την σχέση

$$\boxed{\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}}$$

- t=μεταβλητή η οποία αυξάνεται με τη στάθμη εμπιστοσύνης και όταν ελαττώνονται οι ***βαθμοί ελευθερίας*** ν (ν = n-1).

- Η διαφορά (100 – στάθμη εμπιστοσύνης) καλείται ***πιθανότητα σφάλματος*** (%) και παρέχει την πιθανότητα (**P**), με την οποία η μ βρίσκεται έξω από το διάστημα εμπιστοσύνης.

Π.χ. για P = 0.05 η πιθανότητα σφάλματος είναι 5% και το διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

Στάθμη εμπιστ. % ν = N−1	50	90	95	99	99,9
1	1,000	6,314	12,706	63,657	636,619
2	0,816	2,920	4,303	9,925	31,598
3	0,765	2,353	3,182	5,841	12,941
4	0,741	2,132	2,776	4,604	8,610
5	0,727	2,015	2,571	4,032	6,859
6	0,718	1,943	2,447	3,707	5,959
7	0,711	1,895	2,365	3,500	5,405
8	0,706	1,860	2,306	3,355	5,041
9	0,703	1,833	2,262	3,250	4,781
10	0,700	1,812	2,228	3,169	4,587
11	0,697	1,796	2,201	3,106	4,437
12	0,695	1,782	2,179	3,055	4,318
13	0,694	1,771	2,160	3,012	4,221
14	0,692	1,761	2,145	2,977	4,140
15	0,691	1,753	2,131	2,947	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,845	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,787	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,750	3,646
∞^{α}	**0,674**	**1,645**	**1,960**	**2,576**	**3,291**

Τιμές του t (θεωρητικού) σε συνάρτηση των βαθμών ελευθερίας και της στάθμης εμπιστοσύνης.

Κατά τον έλεγχο 3 φασματοφωτομετρικών μεθόδων, Α, Β και Γ, για τον προσδιορισμό ενός φαρμάκου σ' ένα σκεύασμα αναλύθηκε 'πρότυπο δείγμα' περιεκτικότητας 15.26% σε φάρμακο και πάρθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα (μέσος όρος 5 μετρήσεων με τυπική απόκλιση και για τις τρεις μεθόδους 0.2mg)

Βάρος δείγματος που πάρθηκε σε g	Βάρος φαρμάκου που βρέθηκε		
	Α	Β	Γ
0,4500	0,0688	0,0787	0,0618
0,3600	0,0548	0,0650	0,0495
0,5700	0,0867	0,0969	0,0782
0,2500	0,0383	0,0482	0,0345

Τι συμπεραίνετε από τα δεδομένα, ως προς το εάν υπάρχει καθορισμένο σφάλμα σε κάθε μια από τις μεθόδους αναλύσεως.

	Ευρεθείσα			Σφάλμα (Ε) **(%Ε)**		
Πραγματική (μ)	Α	Β	Γ	Α	Β	Γ
0,0687	0,0688	0,0787	0,0618	10^{-4} **0,14**	0,0100 **14,56**	$-6{,}9 \cdot 10^{-3}$ **-10,04**
0,0549	0,0548	0,0650	0,0495	10^{-4} **0,18**	0,0101 **18,40**	$-5{,}4 \cdot 10^{-3}$ **-9,85**
0,0870	0,0867	0,0969	0,0782	$-3 \cdot 10^{-4}$ **-0,34**	$9{,}9 \cdot 10^{-3}$ **11,38**	$-8{,}8 \cdot 10^{-3}$ **-10,11**
0,0381	0,0383	0,0482	0,0345	$2 \cdot 10^{-4}$ **0,52**	0,0101 **26,51**	$-3{,}6 \cdot 10^{-3}$ **-9,45**

Σύγκριση της πειραματικής μέσης τιμής, με την αληθή τιμή, μ: Δοκιμασία Student ή t-test

Ερώτημα: Η διαφορά $|\bar{x} - \mu|$ οφείλεται σε προσδιορίσιμο σφάλμα ή σε τυχαίο.

Αν $\boxed{|\bar{x} - \mu| > ts/\sqrt{n}}$ Τότε το μ είναι σημαντικά διαφορετικό από το για καθορισμένο επίπεδο εμπιστοσύνης (υπάρχει προσδιορίσιμο σφάλμα)

Γίνεται σύγκριση του x με το μ και υπολογίζεται η τιμή

$$t_{πειρ} = \frac{|\mu - \bar{x}|\sqrt{n}}{s}$$

➢Αν : τπειρ > τθεωρητικό τότε το μ είναι σημαντικά διαφορετικό από το για καθορισμένο επίπεδο εμπιστοσύνης (υπάρχει σφάλμα)

➢Αν : τπειρ < τθεωρητικό τότε το μ δεν διαφέρει σημαντικά από το για καθορισμένο επίπεδο εμπιστοσύνης (δεν υπάρχει σφάλμα).

➢Η στάθμη εμπιστοσύνης είναι αντίστροφα ανάλογη της πιθανότητας να διαφέρουν οι δύο τιμές

➢Η δοκιμασία t γίνεται πιο αυστηρή, δηλαδή περισσότερες πειραματικές τιμές φαίνεται να διαφέρουν σημαντικά από το μ όταν:

- Μειώνεται η στάθμη εμπιστοσύνης
- Αυξάνεται ο αριθμός μετρήσεων, *n*
- Μειώνεται η τυπική απόκλιση, s

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

Παράδειγμα 1: Αναλύεται πιστοποιημένο ελαιόλαδο αναφοράς με οξύτητα 2,00 % (w/w) πέντε φορές και βρίσκεται ότι έχει οξύτητα (%, w/w): a) 1,99 b) 2,10 c) 2,08 d) 1,97 e) 2,09. Να εξεταστεί αν υπάρχει προσδιορίσιμο σφάλμα στη μέθοδο για στάθμη εμπιστοσύνης 95%.

$\mu = 2{,}00$ %,

$$\bar{x} = \frac{1{,}99 + 2{,}10 + 2{,}08 + 1{,}97 + 2{,}09}{5} = 2{,}05\ \%$$

$$s = \sqrt{\frac{(1{,}99 - 2{,}05)^2 + (2{,}10 - 2{,}05)^2 + (2{,}08 - 2{,}05)^2 + (1{,}97 - 2{,}05)^2 + (2{,}09 - 2{,}05)^2}{5 - 1}} = 0{,}06\%$$

$$t_{\pi\varepsilon\iota\rho} = \frac{|\,2{,}00\ - 2{,}09\ |\sqrt{5}}{0{,}06} = 3{,}35$$

tθεωρητικό= 2,78 για 4 (=5-1) βαθμούς ελευθερίας και στάθμη εμπιστοσύνης 95%

Επειδή tπειρ> tθεωρητικό υπάρχει προσδιορίσιμο σφάλμα στη μέθοδο

Παράδειγμα 2: Δοκιμάστηκε μια νέα μέθοδος ταχείας ανάλυσης θείου (S) σε κηροζίνες με ανάλυση δείγματος που από την μέθοδο παρασκευής του ήταν γνωστό ότι περιείχε 0,123% S. Τα αποτελέσματα ήταν %S= 0,112, 0,118, 0,115 και 0,119. Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν αρνητικό συστηματικό σφάλμα της νέας μεθόδου;

$$\bar{x} = \frac{0,112 + 0,118 + 0,115 + 0,119}{4} = 0,116$$

$$\bar{x} - \mu = 0,116 - 0,123 = -0,007$$

$$s = \sqrt{\frac{(0,0040)^2 + (0,0020)^2 + (0,0010)^2 + (0,0030)^2}{4-1}} = 0,0032$$

$$\boxed{t_{\pi\varepsilon\iota\rho} = \frac{|\mu - \bar{x}|\sqrt{n}}{s}}$$

$$t_{\pi\varepsilon\iota\rho\alpha\mu\alpha\tau\iota\kappa\acute{o}} = \frac{|0,123 - 0,116|\sqrt{4}}{0,0032} = 4,375$$

Το t θεωρητικό για στάθμη εμπιστοσύνης 95% και για 3 (4-1) βαθμούς ελευθερίας είναι 3,18

Σύγκριση δύο μέσων πειραματικών τιμών $\overline{x}_1$ και $\overline{x}_2$

- *Ερώτημα:* Η διαφορά $|\overline{x}_1 - \overline{x}_2|$ είναι σημαντική ή οφείλεται σε τυχαίους παράγοντες

- Χρήση: Σύγκριση αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από δύο μεθόδους, δύο εργαστήρια, δύο πειραματικές συνθήκες (κλπ).

- Υπολογίζεται η συγκεντρωτική τυπική απόκλιση, S_{pooled}:

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1-1)+s_2^2(n_2-1)}{n_1+n_2-2}}$$

$$t_{πειρ.} = \frac{|\overline{x}_1 - \overline{x}_2|}{S_{pooled}}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1+n_2}}$$

Αν : τπειρ > tθεωρητικό τότε το είναι σημαντικά διαφορετικό από το για καθορισμένο επίπεδο εμπιστοσύνης

Αν : τπειρ < tθεωρητικό τότε το δεν διαφέρει σημαντικά από το για καθορισμένο επίπεδο εμπιστοσύνης.

- **Παράδειγμα:** Σε δείγμα ελαιόλαδου προσδιορίζεται ο αριθμός υπεροξειδίων (meq O_2/kg) με δύο μεθόδους α) με την πρότυπη μέθοδο του AOAC (Association of Official Analytical Chemists) και β) με μέθοδο flow injection (FI). Να εξεταστεί αν οι δύο μέθοδοι διαφέρουν για στάθμη εμπιστοσύνης 99%.

	Αριθμός υπεροξειδίων, meq O_2/kg					
Μέθοδος AOAC:	39,5	40,1	39,7	40,5	39,7	
Μέθοδος FI:	40,0	41,0	40,7	40,2	40,5	40,6

Μέθοδος AOAC: $n_1 = 5$

$$\bar{x}_1 = \frac{39{,}5+40{,}1+39{,}7+40{,}5+39{,}7}{5} = 39{,}9 \text{ meq } O_2/\text{kg}$$

$$s_1 = \sqrt{\frac{(39{,}5-39{,}9)^2+(40{,}1-39{,}9)^2+(39{,}7-39{,}9)^2+(40{,}5-39{,}9)^2+(39{,}7-39{,}9)^2}{5-1}} = 0{,}40$$

Μέθοδος FI: $n_2 = 6$

$$\bar{x}_2 = \frac{40{,}0+41{,}0+40{,}7+40{,}2+40{,}5+40{,}6}{6} = 40{,}5 \text{ meq } O_2/\text{kg}$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{(40{,}0-40{,}5)^2+(41{,}0-40{,}5)^2+(40{,}7-40{,}5)^2+(40{,}2-40{,}5)^2+(40{,}5-40{,}5)^2+(40{,}6-40{,}5)^2}{6-1}} = 0{,}36$$

Εύρεση tπειρ.:

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{0{,}40^2(5-1)+0{,}36^2(6-1)}{5+6-2}} = 0{,}38$$

$$t_{\pi\varepsilon\iota\rho.} = \frac{|39{,}9-40{,}5|}{0{,}38}\sqrt{\frac{5\cdot 6}{5+6}} = 2{,}61$$

tθεωρητικό= 3,25 για 9 (=5+6-2) βαθμούς ελευθερίας και στάθμη εμπιστοσύνης 99%.

Επειδή tπειρ< tθεωρητικό οι δύο μέθοδοι είναι ισοδύναμες. Για στάθμη εμπιστοσύνης 90% tθεωρητικό= 1,83 οπότε tπειρ> tθεωρητικό και οι δύο μέθοδοι δεν είναι ισοδύναμες.

Παράδειγμα: Μια ενζυματική μέθοδος (ENZ) προσδιορισμού αιθυλικής αλκοόλης στο αίμα συγκρίνεται με μια μέθοδο αέριας χρωματογραφίας (GC). Το δείγμα αναλύεται πολλές φορές με τα ακόλουθα αποτελέσματα (% EtOH). ENZ: 13.1, 12.7, 12.6, 13.3, 13.3; GC: 13.5, 13.3, 13.0, 12.9. Διαφέρει σημαντικά η ENZ μέθοδος από τη GC για στάθμη εμπιστοσύνης 95% (tθεωρητικό = 2,365 για 7 βαθμούς ελευθερίας).

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

$$t_{πειρ.} = \frac{|\overline{x}_1 - \overline{x}_2|}{S_{pooled}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$x1 = \frac{13,1 + 12,7 + 12,6 + 13,3 + 13,3}{5} = 13,0$$

$$x2 = \frac{13,5 + 13,3 + 13,0 + 12,9}{4} = 13,2$$

$$s1 = \sqrt{\frac{(0,1)^2 + (0,3)^2 + (0,4)^2 + (0,3)^2 + (0,3)^2}{5}} = 0,30$$

$$s2 = \sqrt{\frac{(0,3)^2 + (0,1)^2 + (0,2)^2 + (0,3)^2}{4}} = 0,24$$

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{(0,30)^2(5-1) + (0,24)^2(4-1)}{5+4-2}} = 0,28$$

$$t_{πειραματικό} = \frac{|13,0 - 13,2|}{0,28}\sqrt{\frac{4*5}{4+5}} = 1,065$$

- **Παράδειγμα:** Κατά την ανάλυση δύο παρτίδων δισκίων Νιφεδιπίνης με την ίδια αναλυτική μέθοδο και τον ίδιο αναλυτή, πάρθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:
- xi1(mg/δισκίο): 395,4, 401,1, 397,8, 405,0, 397,5
- xi2(mg/δισκίο): 400,5, 410,9, 407,1, 402,6, 405,9, 406,3
- Να εξετασθεί αν οι δύο παρτίδες διαφέρουν ως προς την περιεκτικότητα τους σε Νιφεδιπίνη, για στάθμη εμπιστοσύνης 99%. (tθεωρ. = 3.25 για 9 βαθμούς ελευθερίας).

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1-1)+s_2^2(n_2-1)}{n_1+n_2-2}}$$

$$t_{\pi\varepsilon\iota\rho.} = \frac{|\overline{x_1}-\overline{x_2}|}{S_{pooled}}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1+n_2}}$$

$$x1 = \frac{395,4 + 401,1 + 397,8 + 405,0 + 397,5}{5} = 399,4$$

$$x2 = \frac{400,6 + 410,9 + 407,1 + 402,6 + 405,9 + 406,3}{6} = 405,6$$

$$s2 = \sqrt{\frac{(5)^2 + (5,3)^2 + (1,5)^2 + (3)^2 + (0,3)^2 + (0,7)^2}{6}} = 3,29$$

$$s1 = \sqrt{\frac{(4)^2 + (1,7)^2 + (1,6)^2 + (5,6)^2 + (1,9)^2}{5}} = 3,36$$

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{(3,36)^2(5-1) + (3,29)^2(6-1)}{6+5-2}} = 3,32$$

$$t_{πειραματικό} = \frac{|399,4 - 405,6|}{3,32}\sqrt{\frac{5*6}{5+6}} = 3,084$$

Σύγκριση δύο μεθόδων με τη δοκιμασία t κατά ζεύγη (paired t-test)

Ερώτημα: Η διαφορά στα αποτελέσματα με δύο μεθόδους είναι σημαντική ή οφείλεται σε τυχαίους παράγοντες

Αντικαθιστά το t-test (σύγκριση μεταξύ δύο μεθόδων, εργαστηρίων, πειραματικών συνθηκών κλπ) όταν δεν υπάρχουν στοιχεία επαναληπτικότητας των δύο μεθόδων (s_1 και s_2) διότι:

-η ποσότητα του δείγματος είναι επαρκής μόνο για ένα προσδιορισμό με κάθε μέθοδο δείγματα αναλύονται σε μεγάλη χρονική περίοδο

Υπολογίζονται οι διαφορές τιμών των ζευγών από τις δύο μεθόδους, *Dι* καθώς και η μέση τιμή των διαφορών:

$$\boxed{\overline{D} = \frac{\sum_{i=1}^{n} D_i}{n}}$$

Υπολογίζεται η τυπική απόκλιση των διαφορών, *SD* :

$$\boxed{S_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(D_i - \overline{D})^2}{n-1}}}$$

Υπολογίζεται το τπειρ

$$\boxed{t_{\pi\varepsilon\iota\rho.} = \frac{\overline{D}\sqrt{n}}{S_D}}$$

Παράδειγμα: Δείγματα ελαιολάδου αναλύονται για τον προσδιορισμό της οξύτητας με την πρότυπη μέθοδο της ΕΟΚ και με μέθοδο flow injection (FI) και λαμβάνονται τα πιο κάτω αποτελέσματα. Να εξεταστεί αν οι δύο μέθοδοι διαφέρουν για στάθμη εμπιστοσύνης 99%.

Αποτελέσματα προσδιορισμού οξύτητας στο ελαιόλαδο

Δείγμα	Οξύτητα (w/w%) Μέθοδος FI	Οξύτητα (w/w%) Μέθοδος ΕΟΚ	D_i
1	0.235	0.240	-0,005
2	0.405	0.392	0,013
3	0.581	0.575	0,006
4	0.731	0.729	0,002
5	0.990	0.985	0,005
6	1.71	1.65	0,06
7	2.61	2.58	0,03
8	3.57	3.62	-0,05
9	4.97	5.03	-0,06
10	5.72	5.69	0,03

Λύση

$$\overline{D}=\frac{-0{,}005+0{,}013+0{,}006+0{,}002+0{,}005+0{,}06+0{,}03+(-0{,}05)+(-0{,}06)+0{,}03}{10}=0{,}031$$

$$S_D=$$

$$\sqrt{\frac{(-0{,}0081)^2+(0{,}0099)^2+(0{,}0029)^2+(-0{,}0011)^2+(0{,}0019)^2+(0{,}0569)^2+(0{,}0269)^2+(-0{,}0531)^2+(-0{,}0631)^2+(0{,}0269)^2}{10-1}}=0{,}036$$

$$\boxed{t_{\pi\varepsilon\iota\rho.}=\frac{0{,}031\sqrt{10}}{0{,}036}=2{,}72}$$

tθεωρητικό= 3,25 για 9 (=10-1) βαθμούς ελευθερίας και στάθμη εμπιστοσύνης 99%.

Επειδή τπειρ< tθεωρητικό οι δύο μέθοδοι είναι ισοδύναμες.

Για στάθμη εμπιστοσύνης 95% tθεωρητικό= 2,26 οπότε τπειρ> tθεωρητικό και οι δύο μέθοδοι δεν είναι ισοδύναμες.

Απόρριψη πειραματικών τιμών που αποκλίνουν (outliers)

Η περιεκτικότητα χυμού σε βιταμίνη C μετρείται πέντε φορές και τα αποτελέσματα που λαμβάνονται είναι:

αριθμός μέτρησης	βιταμίνη C, mM
1	2,01
2	2,00
3	1,99
4	1,98
5	1,00

Διάμεση τιμή

Μέση τιμή με την αμφίβολη = 1,80

Μέση τιμή χωρίς την αμφίβολη = 1,99

Διάμεση τιμή = 1,99

Κριτήριο Q

Η πέμπτη τιμή αποκλίνει και ίσως πρέπει να απορριφθεί. Όταν υπάρχει αμφιβολία για την απόρριψη κάποιας τιμής εφαρμόζεται το κριτήριο Q:

$$Q_{\pi\varepsilon\iota\rho.} = \frac{\left| x_{\alpha\mu\varphi\iota\beta o\lambda\eta} - x_{\pi\lambda\eta\sigma\iota\acute{\varepsilon}\sigma\tau\varepsilon\rho\eta} \right|}{x_{\max} - x_{\min}} = \frac{\left| 1{,}00 - 1{,}98 \right|}{2{,}01 - 1{,}00} = 0{,}97$$

Ο αριθμός αυτός συγκρίνεται με τον θεωρητικό από πίνακες για δεδομένη στάθμη εμπιστοσύνης και αριθμό μετρήσεων:

Τιμές του Q συναρτήσει της στάθμης εμπιστοσύνης και του αριθμού μετρήσεων

Αριθμός μετρήσεων	$Q_{0,90}$	$Q_{0,95}$	$Q_{0,99}$
3	0,94	0,98	0,99
4	0,76	0,85	0,93
5	0,64	0,73	0,82
6	0,56	0,64	0,74
7	0,51	0,59	0,68

Για στάθμη εμπιστοσύνης 90% και 5 μετρήσεις $Q_{\text{θεωρητικό}} = 0{,}64$

$Q_{\text{πειρ.}} > Q_{\text{θεωρητικό}}$ $_{\text{απόρριψη}}$

Με το κριτήριο Q απορρίπτονται δυσκολότερα τιμές όταν:

αυξάνεται η στάθμη εμπιστοσύνης

μειώνεται ο αριθμός μετρήσεων

Παράδειγμα

- Κατά την ανάλυση χλωριούχων ιόντων σε ορό του αίματος βρέθηκαν οι παρακάτω τιμές: 103, 106, 107, 114 mmol/L. Μια από τις τιμές φαίνεται αμφίβολη. Να προσδιοριστεί αν η τιμή αυτή μπορεί να απορριφθεί με 90% εμπιστοσύνη ($Q_{90}\% = 0{,}76$).

Η αμφίβολη τιμή είναι η 114 και διαφέρει από την πλησιέστερη τιμή της 107 κατά α=114-107=7. Αντίστοιχα το εύρος ισούται με w= 114-103=11 meq/L. Επομένως Q= 7/11=0,64.

Παράδειγμα

Κατά τον προσδιορισμό του συντελεστή επιβράδυνσης ενός φαρμάκου πάρθηκαν οι τιμές: 0,60, 0,57, 0,57, 0,58, 0,59, 0,74, 0,59. Να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο Q90 για να καθορισθεί, εάν οποιοδήποτε από τα αποτελέσματα πρέπει να απορριφθεί (Q90, θεωρ. = 0,51).

Η αμφίβολη τιμή είναι η 0,74 και διαφέρει από την πλησιέστερη τιμή της 0,60 κατά α=0,74-0,60=0,14. Αντίστοιχα το εύρος ισούται με w= 0,74-0,57=0,17. Επομένως Q= 0,14/0,17=0,82.

Διάδοση και συσσώρευση προσδιορίσιμων σφαλμάτων

Error Propagation in Arithmetic Calculations

Type of Calculation	Example*	Standard Deviation of *y*	
Addition or subtraction	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$	(1)
Multiplication or division	$y = a \cdot b/c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$	(2)
Exponentiation	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x\frac{s_a}{a}$	(3)
Logarithm	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0.434\frac{s_a}{a}$	(4)
Antilogarithm	$y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a$	(5)

Παραδείγματα

Παράδειγμα: Έστω το άθροισμα και οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις,
+ 0,50 + 4,10 – 1,97= 2,63 (+0,02), (-0.03), (-0,05)

$$s_y = \sqrt{(+0,02)^2 + (+0,03)^2 + (-0,05)^2} = 0,06$$

Άρα y = 2,62 ± 0,06

Παράδειγμα: Να βρεθεί το σφάλμα του κάτωθι αποτελέσματος

$$y = \frac{(4,10 \pm 0,02)(0,0050 \pm 0,0001)}{1,97 \pm 0,04} = 0,01041 \pm ?$$

$$s_y / y = \sqrt{\left(\frac{0,02}{4,10}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{0,0050}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{1,97}\right)^2} = \pm 0,029$$

$$s_y = y \text{ x } (\pm 0,029) = \pm 0,0003$$

$$y = \frac{(4,10 \pm 0,02)(0,0050 \pm 0,0001)}{1,97 \pm 0,04} = 0,01041 \pm 0,0003$$

ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΚΕΥΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Σκεύος η Όργανο	**Μέγεθος**	**Απόλυτη Ακρίβεια**
Αναλυτικός Ζυγός	100gr	±0,0001gr
Απλός Ζυγός	1000gr	±0,001gr
Προχοϊδα	50mL	±0,02mL
Σιφώνιο πλήρωσης	5mL	±0,01mL
	10mL	±0,02mL
	25mL	±0,03mL
	50mL	±0,05mL
Ογκομετρικές Φιάλες	25mL	±0,03mL
	50mL	±0,05mL
	100mL	±0,08mL
	250mL	±0,12mL
	500mL	±0,15mL
	1000mL	±0,30mL

<u>Παράδειγμα:</u> Να υπολογισθεί η ακρίβεια του προσδιοριζόμενου τίτλου ενός διαλύματος HCl όταν, κατά την τιτλοδότηση με στερεό Na_2CO_3 παρουσία δείκτη ηλιανθίνης λαμβάνονται τα παρακάτω αποτελέσματα και δεδομένα ακριβείας.

Απόβαρο σκεύους	46,0419 g	± 0,0001
Συνολικό βάρος σκεύους και Na2CO3	46,2541 g	± 0,0001
Καθαρή μάζα Na2CO3	0,2122 g	
Αλλαγή χρώματος δείκτη		± 0,03 mL
Αρχική ανάγνωση προχοΐδας	0,52 mL	± 0,02 mL
Τελική ανάγνωση προχοΐδας	45,21 mL	± 0,02 mL
Όγκος HCl που καταναλώθηκε	44,69 mL	

- α) Η αβεβαιότητα της ζύγισης εκφράζεται με τη συνδυασμένη τυπική απόκλιση των δύο ζυγίσεων: s' = $\sqrt{(0{,}0001)^2 + (0{,}0001)^2} = \pm 0{,}00014\,g$

Η συνδυασμένη σχετική τυπική απόκλιση είναι: **s'$_r$ =** $\dfrac{0{,}00014}{0{,}2122}100 = 0{,}07\,\%$

- Η αβεβαιότητα του όγκου του HCl επηρεάζεται από τις αποκλίσεις των δύο αναγνώσεων και την απόκλιση λόγω αλλαγής χρώματος του δείκτη:

s''= $\sqrt{(0{,}02)^2 + (0{,}02)^2 + (0{,}03)^2} = \pm 0{,}041\,mL$

- Η σχετική τυπική απόκλιση είναι: $s''_r = \dfrac{0{,}041}{44{,}69}100 = 0{,}09\,\%$

- **Η συνολική αβεβαιότητα του τίτλου του HCl είναι:** $s_r = \sqrt{(0{,}07)^2 + (0{,}09)^2} = \pm 0{,}1\%$

ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ

- Η χρήση των αριθμητικών δεδομένων που προκύπτουν κατά την διάρκεια των μετρήσεων πρέπει να γίνεται με βάση των αριθμό των ψηφίων που γνωρίζουμε με βεβαιότητα συν ένα που αντιστοιχεί σε εκτίμηση.

- Π.χ. Η βεβαιότητα στην μέτρηση όγκου με προχοΐδα επιτρέπει την έκφραση με 3 ψηφία, τα δύο με βεβαιότητα και το 3ο με εκτίμηση.

- Ως **σημαντικά ψηφία** ενός αριθμού λογίζονται τα ψηφία που είναι γνωστά με βεβαιότητα συν ένα.

- Εάν κατά την εκτέλεση μιας σειράς πειραματικών μετρήσεων ληφθούν οι τιμές 61,60, 61,46, 61,55 και 61,61, με $\bar{\mathbf{x}}$ **=** 61,555
- και **s** = ±0,069.

- Τα αποτελέσματα πρέπει να δίνονται ως**:** $\bar{\mathbf{x}}$ **± SD, (*n*=…)**
- **$\bar{\mathbf{x}}$ = 6.56 ± 0.07**

Κανόνες γραφής

- Χρησιμοποιούνται μόνο τα σημαντικά σημεία. Σταθερές όπως ατομική μάζα κλπ. Χρησιμοποιούνται με όλα τα ψηφία που δίνονται στους πίνακες.
- Όλα τα μη μηδενικά ψηφία ενός αριθμού, εφόσον αναγράφονται, είναι σημαντικά, είτε βρίσκονται στο ακέραιο είτε στο δεκαδικό μέρος.
- Το **0** είναι πάντοτε σημαντικό όταν βρίσκεται ανάμεσα σε άλλα ψηφία, π.χ. 1,043, 10,465, 0,0401
- Το **0** προ ή μετά την υποδιαστολή αν δεν προηγείται άλλο ψηφίο, δεν είναι ποτέ σημαντικό, π.χ. 0,152, 0,0038
- Τα **0** μετά την υποδιαστολή, εφόσον αναγράφονται, είναι σημαντικά, αλλιώς παραλείπονται, π.χ. 3,00, 101,0.
- Το **0** στο τέλος ενός αριθμού, αν δεν ακολουθεί υποδιαστολή, όταν είναι σημαντικό διατηρείται, ενώ αν δεν είναι σημαντικό γράφεται σαν δύναμη του 10, π.χ. 1030 = 103 10^1 , 10000 = 1 10^4.
- Κατά την πρόσθεση ή αφαίρεση μεταξύ δύο δεκαδικών αριθμών, το αποτέλεσμα είναι αριθμός με τόσα δεκαδικά όσα έχει ο αριθμός με τα λιγότερα δεκαδικά, π.χ. 20,28 + 1,0194 = (21,2994) =21,30.
- *Η πράξη μεταξύ σημαντικού και μη σημαντικού ή μεταξύ δύο μη σημαντικών οδηγεί σε μη σημαντικό αποτέλεσμα.*

Κανόνες γραφής

- Όταν προσθέτοντας δυνάμεις, πρέπει πρώτα να γράφονται με τους ίδιους εκθέτες (διατηρώντας τα σημαντικά τους ψηφία) και στη συνέχεια να αθροίζονται,
- π.χ. $3{,}15\ 10^{-5} + 0{,}28\ 10^{-6} = (0{,}315\ 10^{-6} + 0{,}28\ 10^{-6}) = 0{,}595\ 10^{-6} = 0{,}60\ 10^{-6}$.

- Όταν προσθέτονται ή αφαιρούνται αριθμοί ή δυνάμεις με τον ίδιο αριθμό δεκαδικών σημαντικών ψηφίων, το αποτέλεσμα θα έχει τον ίδιο αριθμό δεκαδικών ψηφίων, ακόμη και αν το σύνολο των σημαντικών ψηφίων αυξήθηκε,
- π.χ. $4{,}35 + 8{,}70 = 13{,}05$ ή $10{,}39\ 10^{-4} – 10{,}10\ 10^{-4} = 0{,}29\ 10^{-4}$.

- Κατά τον πολλαπλασιασμό ή τη διαίρεση μεταξύ δύο αριθμών, πρακτικά το αποτέλεσμα μπορεί να έχει τόσα σημαντικά ψηφία, όσα έχει ο αριθμός με τα λιγότερα σημαντικά .

- *Για μεγαλύτερη ακρίβεια πρέπει να υπολογίζεται η σχετική αβεβαιότητα του κάθε αριθμού και το αποτέλεσμα να εκφράζεται με τόσα σημαντικά ψηφία έτσι ώστε η σχετική αβεβαιότητα του να είναι της τάξης του πιο αβέβαιου από τους αρχικούς αριθμούς.*

π.χ. στον πολλαπλασιασμό 0,0142 × 5,35 × 2,0185 = 0,15334… το αποτέλεσμα μπορεί να δοθεί ως 0,15 ή 0,153 ή 0,1533.

•Οι σχετικές αβεβαιότητες των αριθμών που πολλαπλασιάζονται είναι:

$$\frac{0,0001}{0,0142} \times 100 = 0,70\ \% \qquad \frac{0,01}{5,35} \times 100 = 0,19\ \%$$

$$\frac{0,0001}{2,0185} \times 100 = 0,0050\ \%$$

•Οι σχετικές ακρίβειες των 0,15, 0,153 και 0,1533 είναι:

$$\frac{0,01}{0,15} \times 100 = 6,7\,\% \qquad \frac{0,001}{0,153} \times 100 = 0,65\% \qquad \frac{0,0001}{0,1533} \times 100 = 0,065\%$$

•Έτσι το αποτέλεσμα δίνεται ως 0,153

Κανόνες γραφής

- Κατά τον υπολογισμό του λογαρίθμου ενός αριθμού, το αποτέλεσμα πρέπει να έχει τόσα δεκαδικά όσα είναι τα σημαντικά ψηφία του αρχικού αριθμού, π.χ. $\log(\underline{3,12}\ 10^{-4}) = (-3,5058454) = -3,\underline{506}$ *και* $\log(\underline{25}) = (1,397940) = 1,\underline{40}.$

- Κατά τον υπολογισμό αριθμού από ένα λογάριθμο (αντιλογάριθμος) το αποτέλεσμα πρέπει να έχει τόσα σημαντικά ψηφία, όσα είναι τα δεκαδικά ψηφία του λογαρίθμου., π.χ. $\log x = 4,\underline{64}$ $x = \underline{43}651,58 = 44\ 10^{3}$ ή
$pH = 4,\underline{75}$, $H = 10^{-4,75} = \underline{1,7}782\ 10^{-5} = 1,8\ 10^{-5}$.

- Κατά την ύψωση ενός αριθμού στο τετράγωνο, το αποτέλεσμα έχει τόσα σημαντικά ψηφία, όπως προβλέπεται όταν πολλαπλασιάζονται δύο αριθμοί με ίδιο αριθμό σημαντικών ψηφίων.

Κανόνες γραφής

- Κατά την καταγραφή μιας μέτρησης ο αριθμός των σημαντικών ψηφίων δεν πρέπει να εκφράζει βεβαιότητα μεγαλύτερη από εκείνη που εγγυάται ο χρησιμοποιούμενος εξοπλισμός.

Σκεύος η Όργανο	Μέγεθος	Απόλυτη Ακρίβεια
Αναλυτικός Ζυγός	100gr	±0,0001gr
Απλός Ζυγός	1000gr	±0,001gr
Προχοΐδα	50mL	±0,02mL
Σιφώνιο πλήρωσης	5mL	±0,01mL
	10mL	±0,02mL
	25mL	±0,03mL
	50mL	±0,05mL
Ογκομετρικές Φιάλες	25mL	±0,03mL
	50mL	±0,05mL
	100mL	±0,08mL
	250mL	±0,12mL
	500mL	±0,15mL
	1000mL	±0,30mL

Είδος Αριθμού	Με 4 σημαντικά	Με 3 σημαντικά	Με 2 σημαντικά	Με 1 σημαντικά
Δεκαδικός (π.χ. ζυγίσεις)	1,365 0,1365 136,5 0,01365	0,570 5,70 570 0,000570	40 4,0 0,040 0,00004	3 0,03 0,003 0,0003
Εκθετικός (π.χ. συγκε-ντρώσεις)	$4{,}540 \cdot 10^{-3}$ $0{,}4540 \cdot 10^{-6}$ $4540 \cdot 10^{-4}$	$73{,}2 \cdot 10^{9}$ $0{,}732 \cdot 10^{-2}$ $0{,}0732 \cdot 10^{4}$	$8{,}0 \cdot 10^{3}$ $0{,}80 \cdot 10^{2}$ $0{,}0080 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{2}$ $0{,}3 \cdot 10^{-5}$ $0{,}03 \cdot 10^{-8}$
Λογαριθμικός (από τον αντίστοιχο)	3,675 $(1{,}030 \cdot 10^{6})$	2,83 $(0{,}67 \cdot 10^{3})$	2,72 $(5{,}20 \cdot 10^{2})$	5 $(1 \cdot 10^{5})$
(pH, pK από την αντίστ. συγκέντρωση)	1,4880 $(0{,}3076 \cdot 10^{2})$	–4,40 $(4{,}02 \cdot 10^{-5})$	–4,0 $(5{,}20 \cdot 10^{2})$	1,7 $(0{,}5 \cdot 10^{5})$

Πίνακας 6.3.2. Παραδείγματα υπολογισμού της αβεβαιότητας αριθμών.

Αρχικός αριθμός	313	313,1	9,08	0,0012	1,04
Αβεβαιότητα	±1	±0,1	±0,01	±0,0001	±0,01
Σχετική αβεβαιότητα	0,003193	0,000319	0,001103	0,083333	0,009615
Εκατ. σχετ. αβεβαιότητα	0,32%	0,03%	0,11%	8,33%	0,96%
Τάξη εκατ. σχετ. αβεβ.	0,2-2%	0,02-0,2%	0,02-0,2	2-20%	0,2-2%
Αντιπροσωπ. τάξη	1%	0,1%	0,1%	10%	1%