

**Увод у статистичку обраду
резултата у хемији**

IV део

Korelacija i regresija

Neka su date dve veličine X i Y. Pod korelacijom se podrazumeva prisustvo uzročno-posledičnog odnosa između ovih veličina.

Mera stepena linearne korelacije predstavlja se tzv. Pearson-ovim korelacionim koeficijentom - r .

Što je dati koeficijent po apsolutnoj vrednosti bliži jedinici to je i stepen korelacije veći.

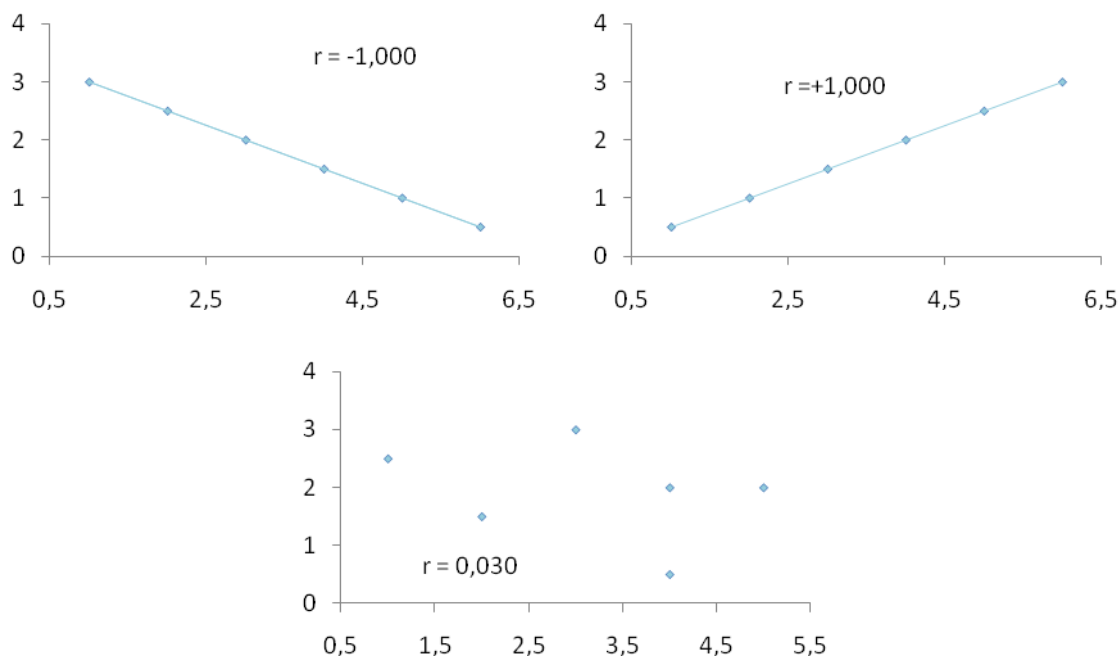
Negativan predznak ukazuje na prisustvo negativne korelacije (sa porastom jedne veličine druga veličina opada), dok pozitivan predznak govori da su dve veličine pozitivno korelisane (sa porastom jedne i druga veličina raste).

1. Koeficijent korelacije

Predstavlja kvantitativnu meru stepena korelacije između dve veličine X i Y.

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad -1 \leq r \leq +1$$

U analitičkoj praksi uobičajene su vrednosti $r > 0,98$. Ovako visoke vrednosti su svakako statistički značajne. Međutim, u slučaju vrednosti koje su relativno niske $r < 0,80$ potrebno je uraditi i t -test kojim bi se proverila statistička značajnost korelacije.



Slika 1. Prisustvo potpune negativne, pozitivne i odsustvo korelacije između veličina X i Y.

2. Test za proveru značajnosti linearne korelacije

Za proveru statističke značajnosti linearne korelacije mogu se koristiti dva tipa testa: test zasnovan na Studentovoj raspodeli koji testira statističku značajnost parametra r i F -test koji testira značajnost parametra r^2 .

Dvosmerni t -test Nulta hipoteza: ne postoji korelacija između x i y Broj stepeni slobode: $(n-2)$	$t = \frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$
Dvosmerni F -test Nulta hipoteza: ne postoji korelacija između X i Y Broj stepeni slobode: $v_1 = 1, v_2 = n-2$	$F = \frac{r^2(n-2)}{1-r^2}$

Ovako izračunate vrednosti se potom porede sa kritičnim vrednostima (statističke tabele u prilogu). Ukoliko izračunata vrednost premašuje kritičnu vrednost nulta hipoteza se odbacuje i kaže se da je korelacija statistički značajna.

Ovde treba biti obazriv jer se sa porastom broja merenja, statistička značajnost može dokazati za relativno niske vrednosti Pearson-ovog koeficijenta iako je za takve vrednosti pravljenje bilo kakve kvantitativne zavisnosti besmisleno.

Ovo je ilustrovano sledećim primerom:

Korelacioni koeficijent između vrednosti koncentracije Zn i Cd u 22 uzorka zemljišta iznosi $r = 0,50$. Da li je data korelacija statistički značajna na nivou značajnosti od $P = 0,05$?

Na osnovu prethodne jednačine izračunava se najpre vrednost parametra t .

$$t = \frac{0,50\sqrt{(22-2)}}{\sqrt{1-0,5^2}} = 2,582$$

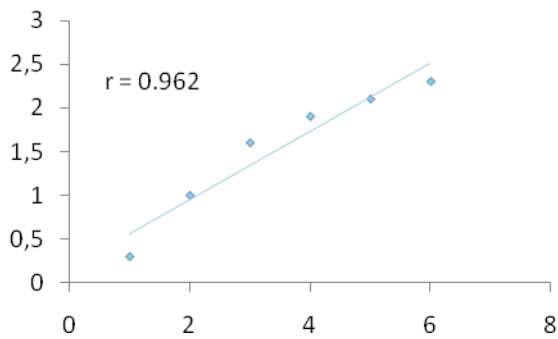
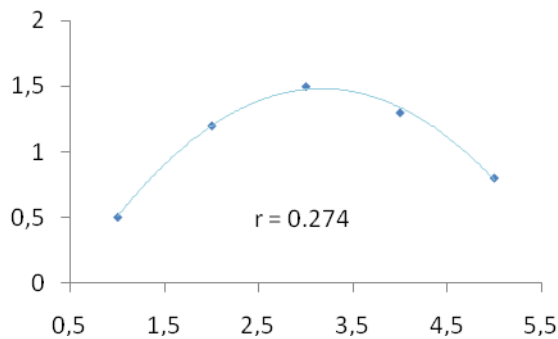
Kako je ova vrednost veća od kritične vrednosti $t_{\text{crit}}(0,05; 20) = 2,09$ to se može tvrditi da je data korelacija između sadržaja ova dva elementa u ispitivanim uzorcima zemljišta statistički značajna.

Isto važi i u slučaju upotrebe F -testa.

$$F = \frac{0,250(22-2)}{1-0,5^2} = 6,667 \quad \text{što je veće od kritične vrednosti } F_{\text{crit}}(0,05; 1, 20) = 5,871$$

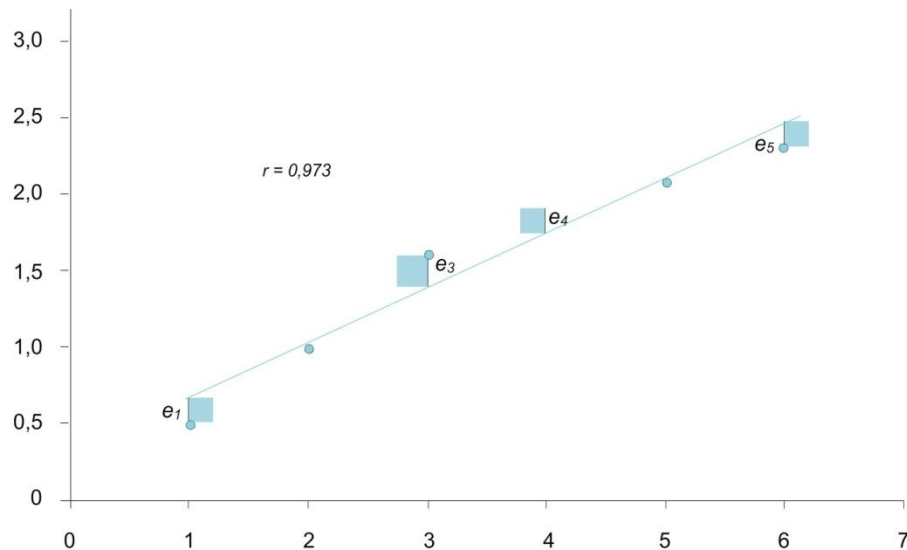
Naravno, svaki pokušaj da se modeluje ova zavisnost sa koeficijentom determinacije $R^2 = 0,25$ je potpuno beznađan.

Vrednost Person-ovog koeficijenta ne treba apriori povezivati sa prisustvom linearnog odnosa među veličinama, jer se čak i za blago zakrivljene zavisnosti može dobiti visoka vrednost Pearson-ovog koeficijenta. Takođe, za veoma ekstremne krivolinijske zavisnosti, ova vrednost može biti jako niska i dovesti do pogrešnog zaključka da uzajamna veza između dve veličine ne postoji. Zbog toga je neophodan grafički prikaz!



3. Određivanje nagiba i odsečka prave

Metod najmanjih kvadrata se koristi prilikom određivanja prave koja se najbolje uklapa (“fituje”) među eksperimentalne rezultate. Pri tome se traži onaj pravac (nagib i odsečak) koji daje najmanju vrednost sume kvadrata reziduala.



Pod rezidualom se podrazumeva razlika između eksperimentalno dobijene i izračunate vrednosti, $e_i = y_i - \hat{y}_i$, odnosno rastojanje eksperimentalne vrednosti od regresione prave.

Ukratko se metod najmanjih kvadrata može sumirati na sledeći način:

Ukoliko se suma kvadrata označi sa:

$$S = \sum e_i^2 = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$$

Koristeći jednačinu prave: $y = a + bx$ ovaj izraz se dalje može proširiti:

$$S = \sum (y_i - a - bx_i)^2$$

Minimalna vrednost sume kvadrata postignuta je kada je njen prvi parcijalni izvod po parametrima a i b jednak nuli:

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 0 \text{ i } \frac{\partial S}{\partial b} = 0$$

Ovaj uslov je zadovoljen kada je vrednost nagiba i odsečka data sledećim relacijama:

$$b = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

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

4. Greške nagiba i odsečka

Greške nagiba i odsečka proporcionalne su standardnoj grešci modela $S_{y/x}$ i date su sledećim jednačinama:

$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$	$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$	$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$
	$a \pm t_{(n-2)} S_a$	$b \pm t_{(n-2)} S_b$

Standardna greška modela predstavlja kvadratni koren sume kvadrata rezidualnih vrednosti podeljenih brojem stepeni slobode.

Broj stepeni slobode u slučaju linearne regresije iznosi $n - 2$, gde je n broj kalibracionih tačaka.

5. Izračunavanje nepoznate koncentracije i njene greške

Nakon kalibracije dobijena linearna zavisnost se dalje koristi za određivanje nepoznate koncentracije i njene greške. Neka je izračunata vrednost data kao x_0 , a vrednost merenja kao y_0 . Onda su greška i interval pouzdanosti za ovu vrednost dati sledećim relacijama:

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$x_0 \pm t_{(n-2)} S_{x_0}$$

$$x_0 = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Na osnovu datih jednačina uočava se da će greška određivane vrednosti biti manja, odnosno da će određivanje biti preciznije, ukoliko su ispunjeni sledeći uslovi:

- Niska vrednost greške kalibracije (što manja standardna greška modela)
- Veća osetljivost metode (veće vrednosti nagiba)
- Određivana vrednost je rezultat ponovljenih merenja ($m \neq 1$)
- Povećanje broja kalibracionih standarda
- Određivana vrednost je bliža centru kalibracionog opsega
- Što širi radni koncentracioni opseg kalibracione krive (prave)

6. Granica detekcije i granica određivanja

Pod granicom detekcije (LOD, Limit of detection) se podrazumeva ona koncentracija analita koja proizvodi signal koji je za tri standardne devijacije signala slepe probe veći od osnovnog signala iste. Drugim rečima granica detekcije = $y_B + 3S_B$, gde je y_B signal slepe probe, odnosno S_B standardna devijacija istog. U slučaju linearne regresije umesto signala slepe probe može se uzeti vrednost odsečka $y_B = a$, odnosno umesto standardne devijacije slepe probe može poslužiti standardna greška modela $S_B = S_{y/x}$. U slučaju granice određivanja (LOQ, Limit of Quantitation) umesto faktora množenja tri, kao kriterijum se uzima deset standardnih devijacija slepe probe.

U konačnom obliku LOD i LOQ se definišu pomoću regresionih parametara na sledeći način:

$$LOD = \frac{3S_{y/x}}{b}$$

$$LOQ = \frac{10S_{y/x}}{b}$$

7. ANOVA i regresioni parametri

Ukupan varijabilitet merenja može se raščlaniti na dva dela: varijabilitet koji se javlja kao posledica zavisnosti između promenljivih Y i X (SS_{reg} – suma kvadrata usled regresije) i varijabilitet rezidualnih vrednosti koji zavisi od ukupne preciznosti metode koju koristimo (SS_{res} – suma kvadrata reziduala).

Pri tome važi sledeća jednačina:

$$SS = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = SS_{reg} + SS_{res}$$

Nakon ovog raščlanjivanja F test se koristi za poređenje srednjih vrednosti ovih dvaju suma kvadrata. Pri tome se F vrednost definiše kao:

$$F = \frac{SS_{reg} / d.f._{reg}}{SS_{res} / d.f._{res}}$$

Gde su $d.f._{reg}$ i $d.f._{res}$ odgovarajući stepeni slobode pripisani regresiji i rezidualima dati kao $d.f._{reg} = p - 1$ $d.f._{res} = n - p$ gde je n broj merenja, a p broj parametara u modelu. Za slučaj linearne zavisnosti jedne promenljive broj parametara je dva (nagib i odsečak).

Ukoliko je dobijena F vrednost veća od kritične vrednosti, može se reći da je veza između dve promenljive statistički značajna. Međutim, za modele idealnog kvaliteta F vrednost može od nekoliko desetina do nekoliko stotina puta prevazilaziti kritičnu vrednost. O ovome naročito treba poveriti računa.

Ovaj metod je od opšteg značaja za procenu kvaliteta modela i može se primeniti kako na linearne zavisnosti tako i na kriolinijske sisteme.

Primer 1. Određivanje fluoresceina

U sledećoj tabeli dat je intenzitet fluorescencije za seriju standardnih rastvora fluoresceina.

Intenzitet fluorescencije:	2,1	5,0	9,0	12,6	17,3	21,0	24,7
Koncentracija, pg/ml	0	2	4	6	8	10	12

- Odrediti korelacioni koeficijent i ispitati da li je zavisnost između intenziteta fluorescencije i koncentracije fluoresceina linearna (proveriti moguće prisustvo trenda u rezidualnim vrednostima).
- Odrediti odsečak i nagib kalibracione prave, te njihove standardne devijacije i 95%

intervale poverenja

- c) Prodiskutovati kvalitet dobijenog modela na osnovu ANOVA odeljka.
- d) Proceniti granicu detekcije (LOD) i granicu odredljivosti (kvantifikacije) (LOQ) na osnovu dobijenih regresionih parametara

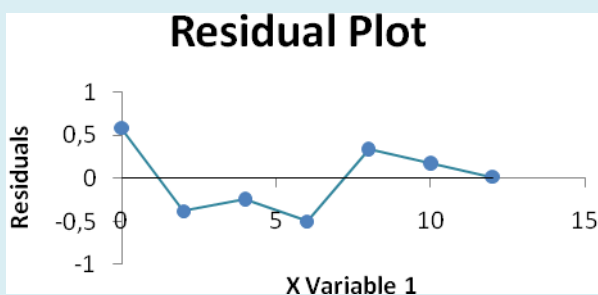
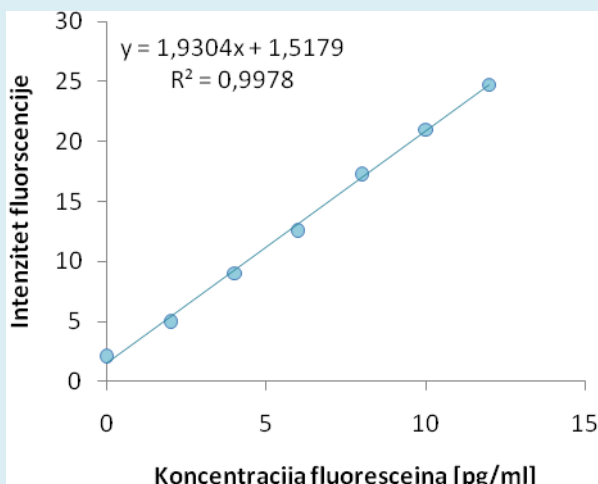
U okviru Data Analysis ToolPack-a postoji alatka **Regression**. Odaberite opciju sa padajućeg menija Tools/Data Analysis; starujte komandu Regression. U polje **Input Range** unesite opseg ćelija između kojih su smešteni vaši podaci a koji se odnose na odgovarajuću osu. U polje **Output Range** unesite ćeliju ispod koje i desno do koje nema nikakvih podataka na radnom listu, u suprotnom Excel će vam saopštiti da će rezultate prepisati preko već postojećih podataka. Štiklirajte polje **Residual plot**.

Rešenje:

Ukoliko ste sve uradili kako treba konačan rezultat bi trebalo da izgleda ovako:

Regression Statistics						
Multiple R	0,99888					
R Square	0,99776					
Adjusted R Square	0,997312					
Standard Error	0,432848					
Observations	7					
ANOVA	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>	<i>F crit</i>
Regression	1	417,3432	417,3432	2227,528	$8,07 \cdot 10^{-08}$	6,60789
Residual	5	0,936786	0,187357			
Total	6	418,28				
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>
Intercept	1,517857	0,294936	5,146395	0,003626	0,7597	2,276014
X Variable 1	1,930357	0,0409	47,19669	8,07E-08	1,82522	2,035495

Veoma visoka vrednost parametra r ukazuje na zadovoljavajući kvalitet kalibracione prave. Vrednost parametra $t = 47,1967$ (daleko veća od $t_{crit}(0,05; 5) = 2,57$) ukazuje na statistički signifikatnu linearnu zavisnost između intenziteta fluorescencije i koncentracije fluoresceina u rastvoru, a grafički prikaz zavisnosti intenziteta od koncentracije potvrđuje da je reč o linearnom odnosu. F vrednost preko 300 puta veća od kritične vrednosti ukazuje na veoma dobar kvalitet kalibracione prave. Grafička inspekcija rezidualnih vrednosti ukazuje na odsustvo bilo kakvog trenda, moguće krivolinijske zavisnosti ili porasta greške sa porastom koncentracije. Drugim rečima, reziduali se raspoređuju prema normalnoj raspodeli.



Kako su svi statistički uslovi koji se odnose na kvalitet kalibracione krive zadovoljeni, može se pristupiti daljoj diskusiji koeficijenata (odsečka i nagiba), njihovih intervala pouzdanosti i grešaka, procene granice detekcije, odnosno granice kvantifikacije.

- Greške nagiba i odsečka treba prikazivati sa jednom značajnom cifrom, eventualno sa još jednom kako bi se sprečio gubitak informacija koji nastaje zaokrugljivanjem brojeva. Više cifara od toga je nepotrebno.
 $S_a = 0,29$ (0,3)
 $S_b = 0,041$ (0,05)
- Vrednosti koeficijenata treba prikazati saglasno vrednostima grešaka, eventualno sa još jednom dodatnom cifrom kako bi se sprečio gubitak informacija kao u gornjem slučaju
 $a = 1,5$ (2)
 $b = 1,93$ (1)
- Poluširine intervala pouzdanosti se računaju kao $(Upper - Lower)/2$, te su intervali dati kao:
 $L_{a1,2} = (a \pm (Upper - Lower)/2) = (1,52 \pm 0,76)$
 $L_{b1,2} = (b \pm (Upper - Lower)/2) = (1,93 \pm 0,11)$
- LOD = 0,67 pg/ml
- LOQ = 2,24 pg/ml

Primer 2. Analiza rezidualnih vrednosti

Pod različitim hromatografskim i detekcionim uslovima (A - E) analizirana je standardna serija rastvora veštačke boje hinolin žute i dobijeni su sledeći rezultati kalibracije pri čemu je kao zavisna promenljiva uzeta površina ispod hromatografskog pika.

Količina [ng]	Površina pika A	Površina pika B	Površina pika C	Površina pika D	Površina pika E
14	1559,96	1559,96	1259,96	1559,96	2559,96
28	3236,70	3146,80	3136,70	3236,70	4236,7
55,9	5167,84	4994,84	6267,84	4067,84	6167,84
111,8	11123,37	11114,69	12343,37	11123,37	12123,37
167,8	16142,33	16640,90	18142,33	16142,33	17142,33
209,7	20630,16	20787,89	21330,16	20330,16	21630,16
279,6	26726,24	25193,81	24726,24	26726,24	27726,24

Za svaki od pomenutih slučajeva odrediti korelacioni koeficijent i ispitati da li je zavisnost između površine hromatografskog pika i količine boje linearna. Zavisnost prikazati grafički. Odrediti ostale parametre regresione statistike, odsečak i nagib prave, njihove 95% intervale pouzdanosti i greške.

Proveriti moguće prisustvo trenda u rezidualnim vrednostima. Prokomentarisati rezidualne vrednosti. U slučaju uslova E podesite da prava prolazi kroz koordinatni početak (odsečak jednak nuli).

Komentar:

U slučaju A dobija se normalna raspodela reziduala. Model ne pokazuje bilo kakva odstupanja od uobičajenih normativa.

U slučaju B reziduali ukazuju na povećanje greške instrumenta sa povećanjem koncentracije analita.

U slučaju C reziduali ukazuju na izrazito prisustvo krivolinijske zavisnosti – neki od kvadratnih članova nedostaje u modelu.

U slučaju D očigledno je prisustvo spoljašnjih vrednosti (outliers).

U slučaju E uvođenje ograničenja da prava mora prolaziti kroz koordinatni početak dovodi do pojave trenda u rezidualnim vrednostima koji ukazuje da neki od linearnih članova nedostaje u modelu.

Primer 3. Procena granice detekcije – uticaj standardne greške modela i nagiba kalibracione prave

Standardna serija rastvora etilparabena analizirana je metodom tankoslojne hromatografije uz i bez prethodnog pranja ploča pomoću smeše metanola i vode (60:40 v/v) (slučaj A i B). Pri tome su dobijeni sledeći rezultati:

C [ng]	Površina pika A	Površina pika B
31,5	4897,5	4597,5
63,0	6734,48	6734,48
126,0	9997,16	9997,16
252,0	17458,37	17458,37
378,0	22152,39	22152,39
472,5	27216,59	28216,59
630,0	33035,84	32035,84

Za oba slučaja odrediti regresione parametre i granice detekcije i odredljivosti. Prodiskutujte dobijene vrednosti LOQ i LOD u odnosu na vrednosti standardnih grešaka modela.

Pri analizi iste standardne serije rastvora etilparabena individualne trake skenirane su na dve talasne dužine $\lambda_1 = 254\text{nm}$ i $\lambda_2 = 265\text{nm}$. Dobijeni su sledeći rezultati:

C [ng]	Površina pika A	Površina pika C
31,5	4897,5	8815,5
63,0	6734,48	12122,06
126,0	9997,16	17994,89
252,0	17458,37	29425,07
378,0	22152,39	39874,3
472,5	27216,59	46989,86
630,0	33035,84	59464,51

Odrediti parametre regresione statistike, nagib i odsečak kalibracione prave, te vrednosti za granice detekcije i odredljivosti u oba slučaja. Prodiskutovati vrednosti LOD i LOQ u zavisnosti od osetljivosti detekcionog koraka. Na kojoj talasnoj dužini je veća osetljivost?

Komentar:

Primer 4. Procena granice detekcije – uticaj koncentracionog opsega

Za analizu gorepomenutog etilparabena napravljene su dve standardne serije različitih opsega koncentracija. Dobijeni su sledeći rezultati:

Koncentracioni opseg A

C [ng]	Površina pika A
31,5	4897,5
63,0	6734,48
126,0	9997,16
252,0	17458,37
378,0	22152,39
472,5	27216,59
630,0	33035,84

Koncentracioni opseg B

C [ng]	Površina pika
31,5	4897,5
45,0	5623,47
63,0	6734,48
100,0	8638,12
126,0	9997,16
180,5	14238,75
252,0	17458,37

Odrediti parametre regresione statistike, vrednosti nagiba i odsečka kalibracione prave, te vrednosti za granice detekcije i kvantifikacije u oba slučaja. Prodiskutovati vrednosti LOD i LOQ u zavisnosti od koncentracionog opsega.

Komentar:

Primer 5. Određivana vrednost – uticaj položaja očitavanja i broja ponovljenih merenja

Za analizu uzorka nepoznate koncentracije etilparabena korišćena je kalibraciona prava iz primera 4, slučaj A. Pri tome je urađena analiza pripremljenog finalnog rastvora (tri i šest ponovljenih merenja) i duplo razblaženog rastvora (šest ponovljenih merenja). Dobijeni su sledeći rezultati:

Očitana vrednost (finalni rastvor)	Očitana vrednost (finalni rastvor 2x razblažen)	Očitana vrednost (finalni rastvor)
18235,44	9147,72	18235,44
17792,35	8956,175	17793,2
17793,2	8696,6	17888,46
17606,15	8703,075	
17888,46	8944,23	
18306,78	9153,39	
18235,44	9147,72	

Odrediti koncentraciju etilparabena u ispitivanom rastvoru i njenu grešku. Komentarisati dobijene rezultate u zavisnosti od broja ponovljenih merenja i položaja očitane vrednosti na kalibracionoj pravoj.

Komentar:

Primer 6. Očitana vrednost – uticaj greške modela i nagiba kalibracione prave

Prilikom analize uzorka etilparabena nepoznate koncentracije korišćene su tri različite kalibracione prave, dobijene pri različitim hromatografskim uslovima. Rezultati su prikazani u sledećim tabelama:

Hromatografski uslovi A

C [ng]	Površina pika A	Očitana vrednost
31,5	4897,5	18235,44
63,0	6734,48	17792,35
126,0	9997,16	17793,2
252,0	17458,37	17606,15
378,0	22152,39	17888,46
472,5	27216,59	18306,78
630,0	33035,84	

Hromatografski uslovi B

C [ng]	Površina pika	Očitana vrednost
31,5	4897,5	18235,44
63,0	5623,47	17792,35
126,0	6734,48	17793,2
252,0	8638,12	17606,15
378,0	9997,16	17888,46
472,5	14238,75	18306,78
630,0	17458,37	

Hromatografski uslovi C

C [ng]	Površina pika	Očitana vrednost
31,5	8815,500	32151,78
63,0	12122,064	31525,55
126,0	17994,888	31865,29
252,0	29425,066	31361,60
378,0	39874,302	31950,64
472,5	46989,862	32022,48
630,0	59464,512	

Odrediti regresione parametre i izračunati nepoznatu koncentraciju i njenu grešku u sva tri slučaja. Prodiskutovati vrednosti Sx_0 u zavisnosti od osetljivosti i greške kalibracionog modela.

Komentar:

Primer 7. Očitana vrednost – uticaj širine koncentracionog opsega

Ukoliko se za određivanje nepoznate koncentracije etilparabena koriste dve kalibracione prave sa različitim koncentracionim opsezima, na osnovu priloženih eksperimentalnih rezultata izračunajte koncentraciju u nepoznatom uzorku i njenu grešku.

Kalibraciona prava 1

C [ng]	Površina pika A	Očitana vrednost
31,5	4897,5	9147,72
63,0	6734,48	8956,18
126,0	9997,16	8696,60
252,0	17458,37	8703,08
378,0	22152,39	8944,23
472,5	27216,59	9153,39
630,0	33035,84	

Kalibraciona prava 2

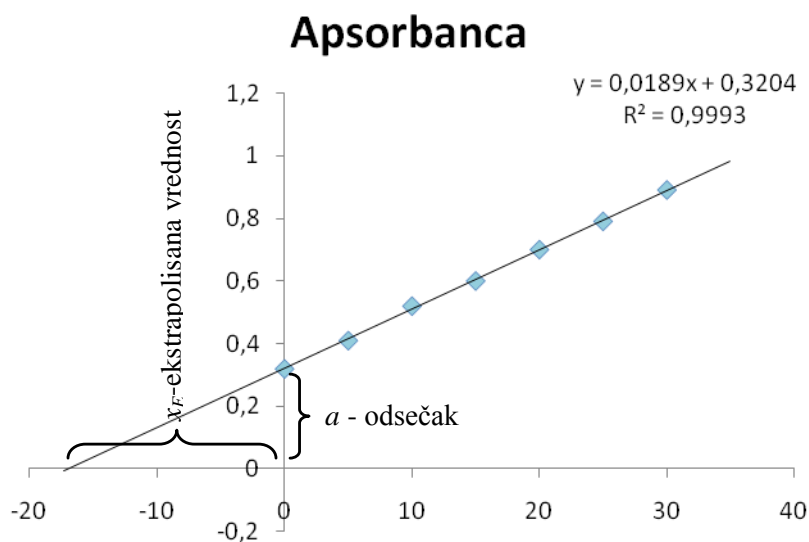
C [ng]	Površina pika A	Očitana vrednost
126,0	8907,16	9147,72
165	12132,71	8956,18
215	13710	8696,60
252,0	16458,37	8703,08
300,0	17435,63	8944,23
350,0	20163,87	9153,39
378,0	23252,39	

Diskutujte uticaj širine radnog opsega na vrednost greške očitane vrednosti i na samu vrednost koeficijenta determinacije.

Komentar:

8. Metoda standardnog dodatka

Metoda standardnog dodatka se koristi ukoliko je uticaj matriksa izražen, odnosno ukoliko različite komponente matriksa pokazuju izvestan stepen interakcija sa samim analitom i shodno tome mogu uticati na finalni ishod analize. Iz tog razloga standardna serija se priprema nešto drugačije. Ispitivani uzorak se deli na nekoliko jednakih delova. Svakom delu se potom dodaje tačno poznata količina analita, povećana u pravilnim intervalima. Jedan deo ostaje bez dodatog analita. Na kraju se svi delovi razblažuju do iste zapremine. Za razliku od klasične kalibracije koja se izvodi standardnim rastvorima analita koji se po svom sastavu mogu dosta razlikovati od samog uzorka, ovde to nije slučaj zbog čega se uticaj matriksa svodi na minimum. Nakon izvršenog merenja intenzitet signala se nanosi na Y osu, a dodata količina analita na X osu. Pri tome se sa grafika (Slika X) ekstrapolacijom na vrednost $Y = 0$ određuje vrednost nepoznate koncentracije u ispitivanom uzorku x_E .



Slika X. Metod standardnog dodatka

Sledećim jednačinama definišu se vrednosti x_E i standardne devijacije kojom je ova vrednost opterećena S_E

$x_E = \frac{a}{b}$	$s_{x_E} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$
---------------------	---

Primer 8. Metoda standardnog dodatka – uticaj broja standarda i širine radnog opsega kalibracione krive

Za određivanje koncentracije srebra u uzorku fotografskog otpada pomoću atomske apsorpcione spektrometrije (AAS) korišćena je metoda standardnog dodatka. Pri tome su napravljene tri standardne serije i dobijeni su sledeći rezultati:

Kalibraciona prava 1

Dodato Ag C [mg/l]	Površina pika
0	0,32
5	0,41
10	0,52
15	0,60
20	0,70
25	0,79
30	0,89

Kalibraciona prava 2

Dodato Ag C [mg/l]	Površina pika
0	0,32
10	0,52
20	0,70
30	0,89

Kalibraciona prava 3

Dodato Ag C [mg/l]	Površina pika
0	0,32
5	0,41
10	0,52
15	0,60

Za svaku od serija grafički prikazite intenzitet apsorpcije od koncentracije dodatog srebra. Ekstrapolacijom odredite koncentraciju srebra u nepoznatom uzorku i njenu grešku.

Diskutujte uticaj broja standarda i širine radnog opsega na vrednost greške ekstrapolisane vrednosti.

Komentar:

9. Poređenje dve analitičke metode linearnom regresijom

Regresionu pravu možemo da upotrebimo i za upoređivanje dve metode korišćene za određivanje različitih koncentracija analita. Na x-osu se nanose rezultati preciznije metode. Regresionom analizom izračunava se nagib (b), odsečak (a) i korelacioni koeficijent (r) regresione prave. Ukoliko 0 ulazi u interval pouzdanosti odsečka, 1 u interval pouzdanosti nagiba i korelacioni koeficijent je blizak 1, može se zaključiti da se metode statistički značajno ne razlikuju.

Primer 9. Poređenje analitičkih metoda linearno-regresionom analizom

Uporediti rezultate dobijene od strane četiri analitičara koji su radili na četiri različita instrumenta koristeći novu metodu za određivanje tragova arsena u mlečnim proizvodima sa standardnom metodom..

Standardna metoda	Metod A	Metod B	Metod C	Metod D
1,87	1,98	2,18	2,28	2,62
2,20	2,31	2,51	2,66	3,01
3,15	3,29	3,49	3,78	4,19
3,42	3,56	3,76	4,09	4,51
1,10	1,23	1,43	1,41	1,72
1,41	1,57	1,77	1,81	2,12
1,84	2,05	2,25	2,36	2,70
0,68	0,66	0,86	0,76	1,03
0,27	0,31	0,51	0,36	0,61
2,80	2,92	3,12	3,36	3,74
0,14	0,13	0,33	0,15	0,40
3,20	3,15	3,35	3,62	4,02
2,70	2,72	2,92	3,13	3,50
2,43	2,31	2,51	2,66	3,01
1,78	1,92	2,12	2,21	2,54
1,53	1,56	1,76	1,79	2,11
0,84	0,94	1,14	1,08	1,37
2,21	2,27	2,47	2,61	2,96
3,10	3,17	3,37	3,65	4,04
2,34	2,36	2,56	2,71	3,07

Diskutujte metode u pogledu prisustva sistematske greške (proporcionalne ili konstantne).

