

ANALYTIKH XHMEIA



ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

- ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ
 - Βασικές Έννοιες
 - Ταξινόμηση Αναλυτικών Μεθόδων
 - Στάδια Ανάλυσης
- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ – ΜΕΤΡΑ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ
- ΣΦΑΛΜΑΤΑ
- ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ
- ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ
- ΣΤΡΟΓΓΥΛΟΠΟΙΗΣΗ ΑΡΙΘΜΟΥ

Καθηγητές

Βασίλης Σταθόπουλος

Όλγα Αρβανίτη

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ποιος είναι ο σκοπός της Αναλυτικής Χημείας;

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

- Προσδιορισμός της **ταυτότητας** ενός χημικού σωματιδίου.
- Προσδιορισμός της **ποσότητας** ενός χημικού σωματιδίου.
- Ανάγκη για **προσδιορισμό πολλών συστατικών** σε ένα πολύπλοκο φυσικό δείγμα.
- Κατηγορίες δειγμάτων: Τρόφιμα, βιολογικά δείγματα, περιβαλλοντικά δείγματα (χώμα, νερό, λύματα, κ.α.), υλικά κλπ
- ❖ Πέρα από τις ουσίες που μας ενδιαφέρουν (**αναλύτες**), υπάρχει μια σειρά φυσικών συστατικών (χημικές ενώσεις και άλλα συστατικά=**μήτρα**) που μπορούν να παρεμποδίζουν την ανάλυση (**παρεμποδιστές**).

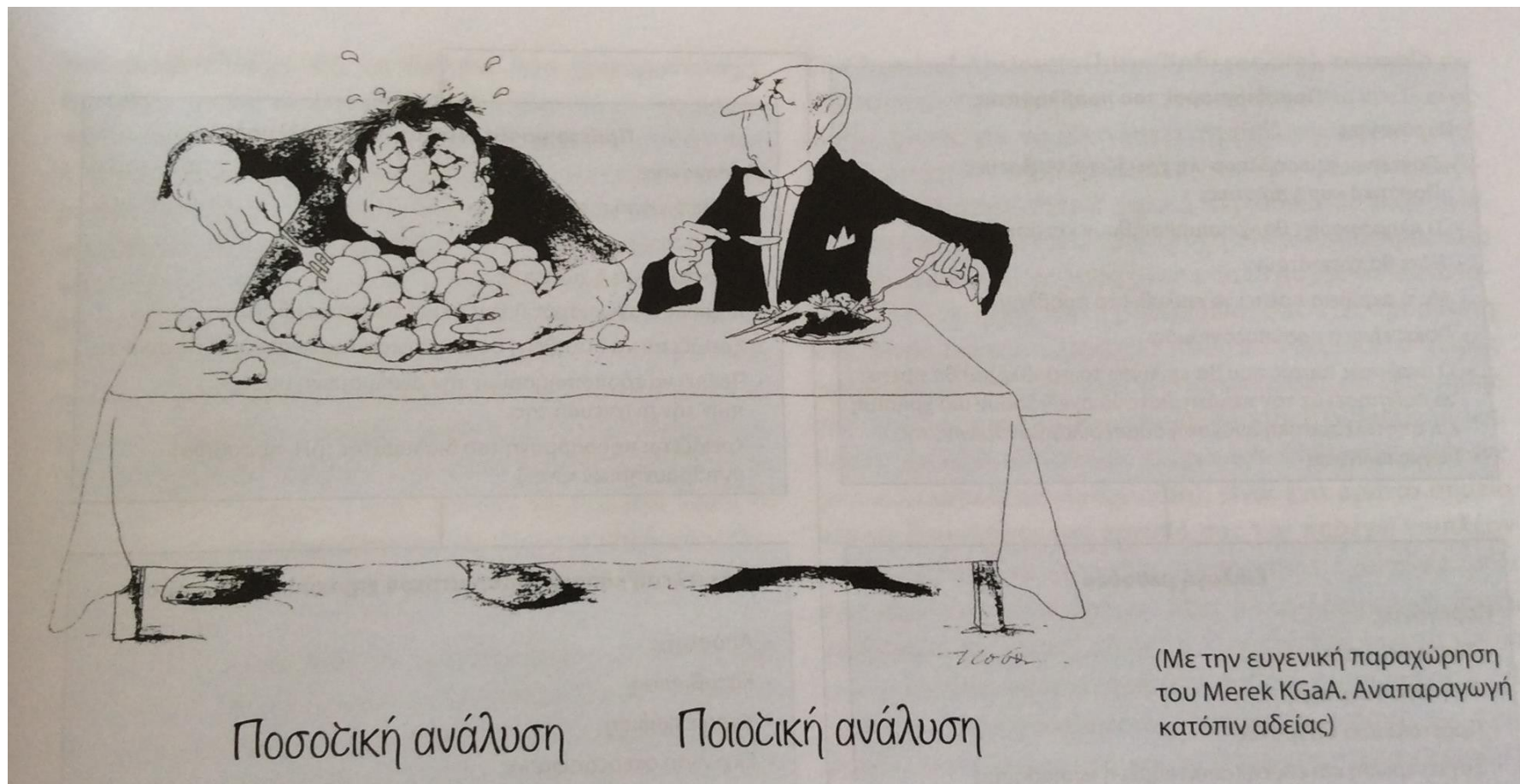
ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Αναλυτική χημεία είναι ο επιστημονικός κλάδος, που αναπτύσσει και εφαρμόζει μεθόδους, όργανα και στρατηγικές, για να δώσει πληροφορίες σχετικά με το χαρακτηρισμό της ύλης

Καλείται να απαντήσει δύο βασικά ερωτήματα **τι είναι αυτό & πόσο είναι αυτό**

Διακρίνεται στην **ποιοτική ανάλυση & ποσοτική ανάλυση**

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ



ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ποιοτική Ανάλυση: Ταυτοποίηση (αναγνώριση) των ιόντων, στοιχείων ή μειγμάτων που υπάρχουν σε ένα δείγμα (μπορεί να ενδιαφερόμαστε για την παρουσία ενός μόνο, συγκεκριμένου συστατικού στο δείγμα)

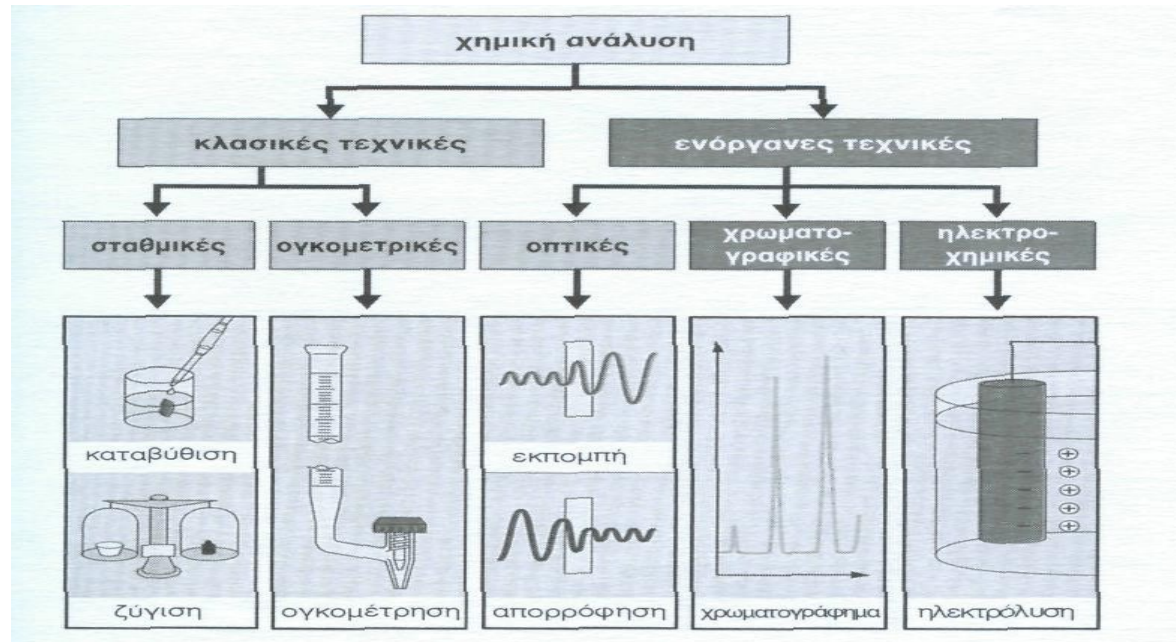
Το δείγμα αυτό μπορεί να είναι στερεό, υγρό, αέριο ή μείγμα

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ποσοτική Ανάλυση: Ακριβής προσδιορισμός της ποσότητας ενός ή περισσότερων συστατικών του δείγματος

Το δείγμα αυτό μπορεί να είναι στερεό, υγρό, αέριο ή μείγμα

Ταξινόμηση Αναλυτικών Μεθόδων



Σε όλες τις περιπτώσεις η ταυτοποίηση πραγματοποιείται με σύγκριση της τιμής της μετρούμενης παραμέτρου του προς ανάλυση συστατικού/δείγματος με τη τιμή της αντίστοιχης παραμέτρου πρότυπης ουσίας.

Σύγκριση Αναλυτικών Μεθόδων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Σύγκριση διαφορετικών αναλυτικών μεθόδων

Μέθοδος	Προσεγγιστικό εύρος (mol/L)	Προσεγγιστική πιστότητα (%)	Εκλεκτικότητα	Ταχύτητα	Κόστος	Κύριες χρήσεις
Σταθμική ανάλυση	10^{-1} – 10^{-2}	0,1	Χαμηλή - μέση	Αργή	Χαμηλό	Ανόργανη
Τιτλοδότηση	10^{-1} – 10^{-4}	0,1–1	Χαμηλή - μέση	Μέση	Χαμηλό	Ανόργανη, οργανική
Ποτενσιομετρία	10^{-1} – 10^{-6}	2	Καλή	Γρήγορη	Χαμηλό	Ανόργανη
Ηλεκτροσταθμική ανάλυση κουλομετρία	10^{-1} – 10^{-4}	0,01–2	Μέση	Αργή - μέση	Ενδιάμεσο	Ανόργανη, οργανική
Βολταμετρία	10^{-3} – 10^{-10}	2–5	Καλή	Μέση	Ενδιάμεσο	Ανόργανη, οργανική
Φασματοφωτομετρία	10^{-3} – 10^{-6}	2	Καλή - μέση	Γρήγορη - ενδιάμεση	Χαμηλό - Ενδιάμεσο	Ανόργανη, οργανική
Φασματοσκοπία φθορισμού	10^{-6} – 10^{-9}	2–5	Μέση	Μέση	Ενδιάμεσο	Οργανική
Ατομική φασματοσκοπία	10^{-3} – 10^{-9}	2–10	Καλή	Γρήγορη	Ενδιάμεσο - υψηλό	Ανόργανη, πολλαπλά στοιχεία
Χρωματογραφία — Φασματομέτρια μάζας	10^{-4} – 10^{-9}	2–5	Καλή	Γρήγορη - μέση	Ενδιάμεσο - υψηλό	Οργανική-πολυσυστατικά
Κινητικές μέθοδοι	10^{-2} – 10^{-10}	2–10	Καλή - μέση	Γρήγορη - μέση	Ενδιάμεσο	Ανόργανη, οργανική, ένζυμα

Σύγκριση Αναλυτικών Μεθόδων

- Σύγκριση κλασικών & ενόργανων μεθόδων
- Οι κλασικές τεχνικές ανάλυσης, προσδιορίζουν **ουσίες μεγαλύτερης τάξης συγκεντρώσεων**, ενώ οι ενόργανες τεχνικές φτάνουν σε πολύ χαμηλότερα όρια.
- Οι κλασικές τεχνικές ανάλυσης απαιτούν **μεγάλη ποσότητα δείγματος**. Αντίθετα, η ενόργανη ανάλυση επιτρέπει τη χρήση μικρής ποσότητας δειγμάτων.

Σύγκριση Αναλυτικών Μεθόδων

- Σύγκριση κλασικών & ενόργανων μεθόδων
- Οι κλασικές αναλυτικές τεχνικές **δεν έχουν μεγάλη εκλεκτικότητα** για παράδειγμα η ογκομετρική ανάλυση επιτρέπει τον προσδιορισμό του συνόλου των οξέων στα βρώσιμα έλαια, ενώ η ενόργανη ανάλυση (π.χ. αέρια χρωματογραφία) δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού καθενός οξέος χωριστά.

Σύγκριση Αναλυτικών Μεθόδων

- Σύγκριση κλασικών & ενόργανων μεθόδων
- Οι κλασικές αναλυτικές τεχνικές είναι «καταστροφικές» για το δείγμα, ενώ πολλές τεχνικές ενόργανης ανάλυσης δεν θίγουν το δείγμα. Για παράδειγμα η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ, μας επιτρέπει να αναλύσουμε ένα αρχαιολογικό εύρημα, χωρίς να προξενήσουμε μεταβολή στο δείγμα.

Σύγκριση Αναλυτικών Μεθόδων

- Σύγκριση κλασικών & ενόργανων μεθόδων
- Οι κλασικές τεχνικές τις περισσότερες φορές **δεν έχουν δυνατότητα αυτοματοποίησης** που έχουν οι ενόργανες τεχνικές και αυτό επιβαρύνει σημαντικά το χρόνο ανάλυσης.

Σύγκριση Αναλυτικών Μεθόδων

- Σύγκριση κλασικών & ενόργανων μεθόδων
- Το μεγάλο μειονέκτημα της ενόργανης ανάλυσης είναι ότι έχουν **υψηλό κόστος**, που είναι πολλαπλάσιο αυτού των κλασικών τεχνικών.

Ενόργανες Μέθοδοι Ανάλυσης

- ❑ Οι **ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης** χρησιμοποιούν συνήθως πολύπλοκες διατάξεις, με τις οποίες μετριέται η μεταβολή μιας ιδιότητας του υπό ανάλυση δείγματος.
- ❑ Η μετρούμενη ιδιότητα πρέπει να **μεταβάλλεται αναλογικά** με τη συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου συστατικού στο εξεταζόμενο δείγμα.

Σύγχρονη Αναλυτική Χημεία

- Προσδιορισμός, όσο το δυνατόν περισσότερων αναλυτών στο μικρότερο εφικτό χρόνο.
- Μείωση των παρεμποδίσεων, μείωση θορύβου και διαφόρων παρεμβολών.
- Προσδιορισμός ενώσεων σε όσο το δυνατόν πιο μικρές συγκεντρώσεις, υπολείματα (ppb->ppt)
- Αναλυτικές Τεχνικές με δυνατότητα να ταυτοποιούν αξιόπιστα άγνωστες ενώσεις, χωρίς να είναι γνωστή η σύσταση των δειγμάτων.
- Μείωση της απαραίτητης ποσότητας δείγματος.

Ορολογία Αναλυτικών Τεχνικών

- **Αναλυτική Τεχνική (Analytical Technique):** Η εφαρμογή ενός φυσικοχημικού φαινομένου στη χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης (ποιοτική ή και ποσοτική) ενός συγκεκριμένου δείγματος.
- **Αναλυτική Μέθοδος (Analytical Method):** Χρησιμοποίηση μιας ή περισσότερων αναλυτικών τεχνικών για την επίλυση ενός αναλυτικού προβλήματος.
- **Αναλυτικό Πρόβλημα (Analytical Problem):** Ταυτοποίηση ή ποσοτικός προσδιορισμός μιας συγκεκριμένης ουσίας ή ομάδας ουσιών σε ένα συγκεκριμένο δείγμα. Είναι το ερώτημα που απευθύνονται προς το Εργαστήριο Ελέγχου (έλεγχος ταυτότητας, έλεγχος καθαρότητας, έλεγχος ορίων, ποσοτικός προσδιορισμός)

Ορολογία Αναλυτικών Τεχνικών

- **Ανάλυση (Analysis):** Εφαρμογή μιας ή περισσότερων αναλυτικών μεθόδων ή/και δοκιμασιών (δοκιμών, tests), σε ένα συγκεκριμένο δείγμα για την απάντηση/επίλυση ενός αναλυτικού προβλήματος.
- **Πορεία (procedure):** Γενική περιγραφή των σταδίων για την εκτέλεση της μεθόδου.
- **Πρωτόκολλο (protocol):** Λεπτομερής περιγραφή της πορείας ενός συγκεκριμένου προσδιορισμού που περιλαμβάνει ποσότητες αντιδραστηρίων και δείγματος, χρόνους εκτελέσεως διαφόρων σταδίων, πειραματικές συνθήκες κλπ.

Ορολογία Αναλυτικών Τεχνικών

- **Προσοχή:** Οι όροι «ανάλυση» και «αναλύεται» αναφέρεται μόνο στο δείγμα και ποτέ στις ουσίες. Το δείγμα **αναλύεται** και οι ουσίες **προσδιορίζονται**.

Προσδιορισμός Cu σε ιστούς ψαριών. Ανάλυση δείγματος νερού για Cu

- **Προσοχή:** Η απόδοση των αγγλικών όρων
 - **«Analyte»:** αναλύτης, δηλαδή η ουσία που προσδιορίζεται
 - **«Analyst»:** αναλυτής, ο αναλυτικός επιστήμονας που είναι υπεύθυνος για τη μέτρηση και το αποτέλεσμα
 - **«Analyzer»:** αναλυτής, ένα αυτοματοποιημένο σύστημα που παράγει αποτελέσματα, π.χ. βιοχημικός αναλυτής μέτρησης παραμέτρων στο αίμα

Χημική Ανάλυση



Στάδια Ανάλυσης



Δειγματοληψία

■ Δειγματοληψία

Δειγματοληψία: αποτελεί το πρωταρχικό στάδιο κάθε ανάλυσης και είναι η διεργασία παραλαβής ενός μικρού κλάσματος από τη συνολική ποσότητα του υλικού, του οποίου η χημική σύσταση είναι ίδια με τη μέση σύσταση του συνόλου του υλικού. Κυρίαρχη λοιπόν ιδιότητα του δείγματος πρέπει να είναι η «**αντιπροσωπευτικότητα**» του, διαφορετικά η ανάλυση μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα αποτελέσματα.

Συντήρηση

■ Αποθήκευση Δειγμάτων

Σωστή και άμεση αποθήκευση ώστε να αποτραπεί η αλλοίωση των χαρακτηριστικών του δείγματος λόγω:

- ✓ Χημικών διεργασιών
- ✓ Βιολογικών διεργασιών
- ✓ Αλληλεπιδράσεων με τα δοχεία δειγματοληψίας

Ο αναλύτης ή/και η φυσικοχημική ιδιότητα που πρόκειται να προσδιοριστεί **καθορίζουν** τον τρόπο και το χρόνο συντήρησης

Τεχνικές Προετοιμασίας Δείγματος



- ✓ Γιατί χρειαζόμαστε την προετοιμασία του δείγματος, πριν την ανάλυση;
- ✓ Ποιες είναι οι Τεχνικές Προετοιμασίας Δείγματος;

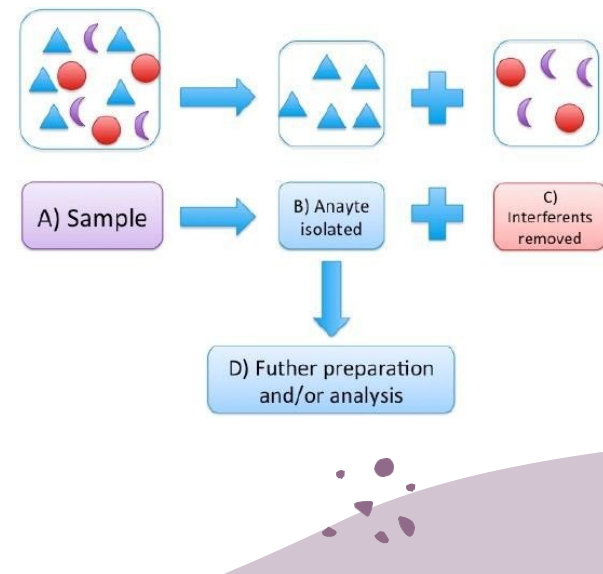
Τεχνικές Προετοιμασίας Δείγματος



- **Απομάκρυνση** παρεμποδιστών, που μπορούν να δράσουν ως:
 - Αύξηση αναλυτικού σήματος
 - Καταστολή αναλυτικού σήματος
 - Μείωση αναλυτικού σήματος
 - Επίδραση στη λειτουργία της αναλυτικής τεχνικής
- **Προσυγκέντρωση** των αναλυτών ώστε να μπορούν να προσδιοριστούν.
- **Μετατροπή** στην κατάλληλη μορφή του αναλυτή ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί.

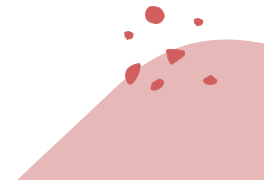
Πιθανά Στάδια Προκατεργασίας Δείγματος

- ✓ Ομοιογενοποίηση (homogenization)
- ✓ Εκχύλιση (extraction)
- ✓ Προσυγκέντρωση (preconcentration)
- ✓ Καθαρισμός (cleaning)



Πιθανά Στάδια Προκατεργασίας Δείγματος

- ✓ Ομοιογενοποίηση (homogenization)

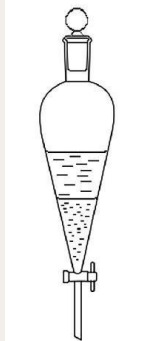


Πιθανά Στάδια Προκατεργασίας Δείγματος

✓ Εκχύλιση (extraction)

Εκχύλιση (old school)

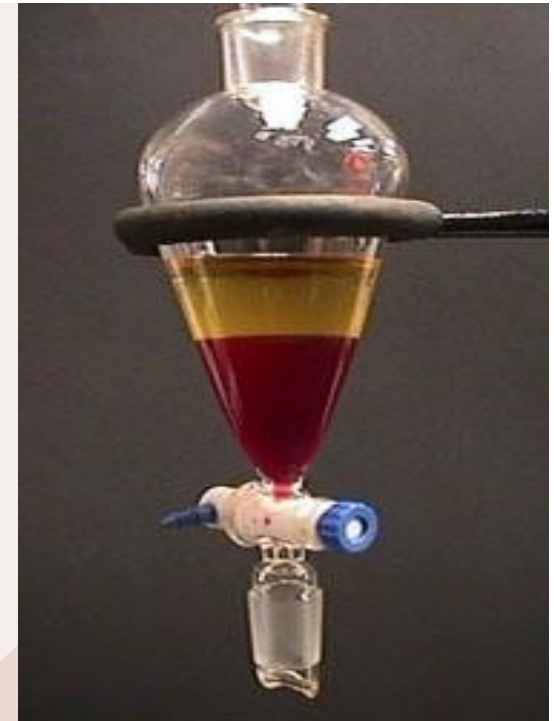
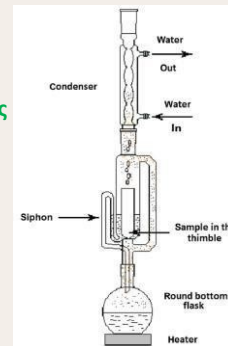
Liquid –Liquid Extraction



+
Άμεσα διαθέσιμος εξοπλισμός
Μελετημένες συνθήκες με μικρές απώλειες
Δεν απαιτεί μεγάλη εξειδίκευση
Μικρότερη πιθανότητα σφαλμάτων

-
Χρονοβόρες διαδικασίες
Μεγάλη κατανάλωση διαλυτών

Liquid –Solid Extraction



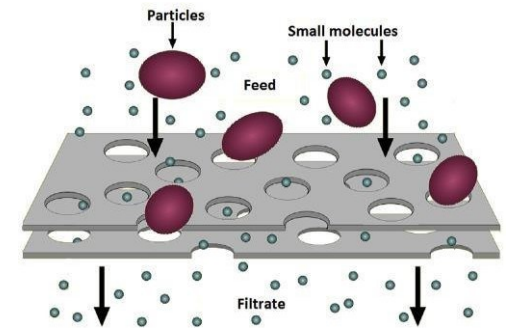
Μηχανικές Διεργασίες Προετοιμασίας Δείγματος

- ✓ Διήθηση - Φιλτράρισμα
- ✓ Φυγοκέντρωση

Μηχανικές Διεργασίες Προετοιμασίας Δείγματος

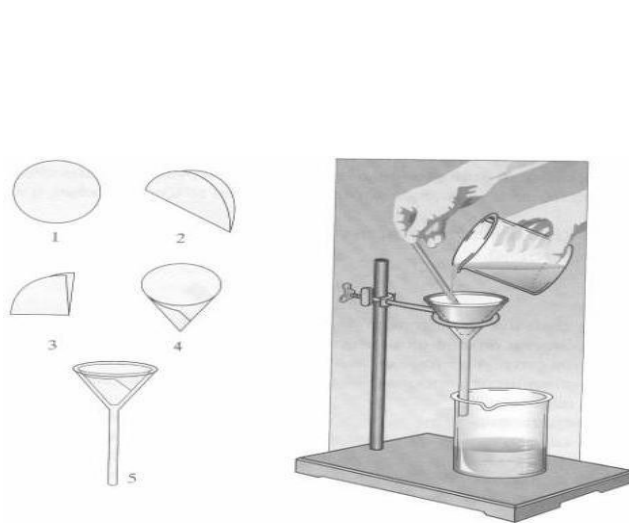
✓ Διήθηση - Φιλτράρισμα

- Χρησιμοποιείται συνήθως για την απομάκρυνση από ένα ετερογενές δείγμα των στερεών από ένα υγρό.
- Αποφυγή φράξιμο των τμημάτων της αναλυτικής τεχνικής ή/και την απομάκρυνση στερεών που μπορούν να επηρεάσουν την ανάλυση.
- Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που κατακρατούνται χωρίζονται σε μικροδιήθηση (microfiltration, $>0,1 \mu\text{m}$) και υπερδιήθηση (ultrafiltration, $0,001-0,1 \mu\text{m}$)

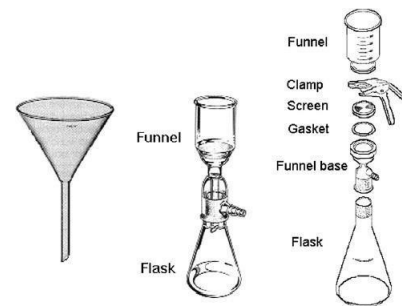


Μηχανικές Διεργασίες Προετοιμασίας Δείγματος

- ✓ Διήθηση - Φιλτράρισμα
 - Διήθηση δείγματος πριν την ανάλυση



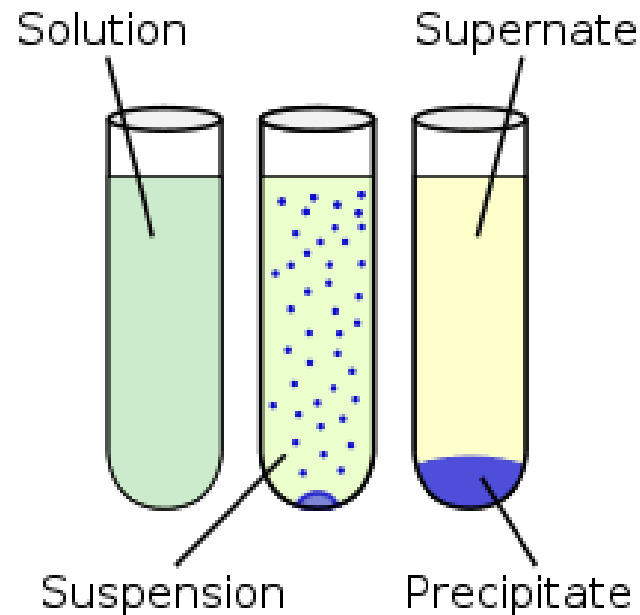
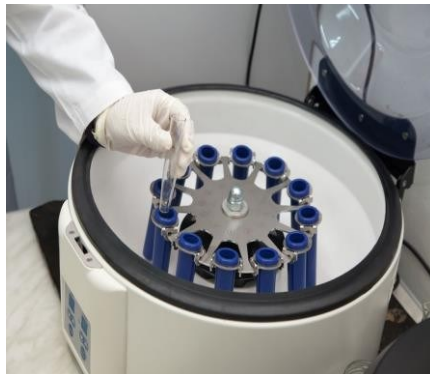
Εικόνα 1 . Προετοιμασία του ηθμού και διαδικασία διήθησης



Μηχανικές Διεργασίες Προετοιμασίας Δείγματος

✓ Φυγοκέντρωση

- ✓ Χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ετερογενών δειγμάτων, αλλά με πολλές εφαρμογές: Διαχωρισμός υγρού – στερεού & υγρό-υγρό



Χαρακτηριστικά Αναλυτικής Μεθόδου

Η **Αναλυτική Μέθοδος** πρέπει να διακρίνεται από κάποια βασικά χαρακτηριστικά απόδοσης, τα οποία την καθιστούν αξιόπιστη και συμφέρουσα

Χαρακτηριστικά Αναλυτικής Μεθόδου

- Κατά την πορεία μιας μεθόδου ποσοτικής ανάλυσης, συλλέγονται αριθμοί, οι οποίοι αντιπροσωπεύουν μεγέθη (μάζα δείγματος, όγκος τιτλοδότη, κλπ).
- Από τους αριθμούς αυτούς προκύπτει με υπολογισμούς το επιθυμητό αποτέλεσμα, π.χ. η συγκέντρωση ενός διαλύματος.
- Οι αριθμοί που προκύπτουν έχουν αξία μόνο όταν συνοδεύονται από δεδομένα που δίνουν την **αξιοπιστία** τους.
- Έτσι, ο αριθμός 38%, ως αποτέλεσμα μιας ανάλυσης, έχει ελάχιστη αξία, γιατί δεν συνοδεύεται από κάποιο στοιχείο αξιοπιστίας. Αντίθετα, το αποτέλεσμα $38,07 \pm 0,05$ (s, N=4) δηλώνει ότι ο αριθμός 38,07 έχει προκύψει από τέσσερις μετρήσεις, N, και η τυπική απόκλιση, s, είναι ίση με $\pm 0,05$.
- Οι πειραματικές μετρήσεις υπόκεινται σε σφάλμα και το αποτέλεσμα πρέπει να εκφρασθεί με τον κατάλληλο αριθμό **σημαντικών ψηφίων** που εκφράζει βεβαιότητα.

Μέτρα Αξιοπιστίας

Η "αληθινή" ή "πραγματική" τιμή, μ , ενός μετρούμενου μεγέθους σπανίως είναι γνωστή και αντί αυτής χρησιμοποιείται μία "παραδεκτή" τιμή, προς την οποία μπορούν να συγκριθούν όλες οι πειραματικές τιμές. Μετά την εκτέλεση αριθμού N επαναλαμβανόμενων μετρήσεων του μεγέθους και τη λήψη των αριθμητικών τιμών x_i , ως αντιπροσωπευτικότερη τιμή της μ προτείνεται ο **αριθμητικός μέσος όρος ή μέση τιμή (mean)**, των πειραματικών μετρήσεων:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Η **ακρίβεια (accuracy)** ενός αναλυτικού αποτελέσματος χαρακτηρίζει την εγγύτητα της πειραματικής τιμής προς την αληθινή τιμή μ και συνήθως εκφράζεται με το **απόλυτο σφάλμα (error), E**

μιας μέτρησης x_i : $E_{x_i} = x_i - \mu$

ή του μέσου όρου $\bar{X}$: $E_{\bar{X}} = \bar{X} - \mu$

Μέτρα Αξιοπιστίας

Η **επαναληψιμότητα (precision)** μιας σειράς μετρήσεων χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων μεταξύ τους, δηλαδή δείχνει πόσο κοντά μεταξύ τους βρίσκονται τα αποτελέσματα. Ως μέτρα επαναληψιμότητας μιας σειράς μετρήσεων χρησιμοποιούνται κυρίως η τυπική απόκλιση και το εύρος.

Η **τυπική απόκλιση (standard deviation)** για μικρό αριθμό μετρήσεων, s , ορίζεται από τη σχέση:

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

Για πολύ μεγάλο αριθμό μετρήσεων ($N > 20$), η τιμή πλησιάζει πολύ την τιμή μ και η τυπική απόκλιση s την τιμή της τυπικής απόκλισης του πληθυσμού, σ , που δίνεται από τη σχέση:

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

Μέτρα Αξιοπιστίας

Χρήσιμο μέτρο της επαναληψιμότητας για μικρό αριθμό μετρήσεων είναι και το **εύρος (range), R**, που ορίζεται ως η διαφορά της ελάχιστης από τη μέγιστη τιμή της σειράς των μετρήσεων, δηλαδή

$$R = X_{\text{μεγ}} - X_{\text{ελαχ}}$$

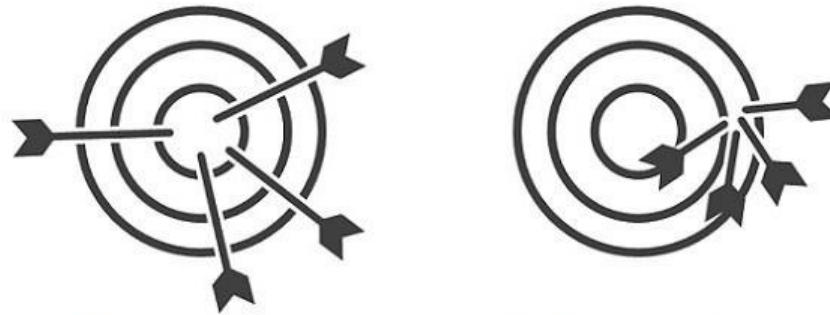
Το σφάλμα, η τυπική απόκλιση και το εύρος έχουν τις ίδιες μονάδες με το μετρούμενο μέγεθος, συχνά όμως είναι απαραίτητη η σύγκριση μεγεθών εκφρασμένων με διαφορετικές μονάδες, οπότε είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται οι σχετικές τιμές τους ως προς το μετρούμενο μέγεθος. Έτσι το σχετικό σφάλμα, η σχετική τυπική απόκλιση και το σχετικό εύρος είναι ίσα με:

$$E_r = \frac{E}{\mu}, \quad s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad \text{και} \quad R_r = \frac{R}{\bar{x}}$$

Η **% σχετική τυπική απόκλιση** συμβολίζεται συνήθως ως **RSD (% relative standard deviation)**, και είναι γνωστή και ως συντελεστής μεταβλητότητας (coefficient of variation, CV)

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

Μέτρα Αξιοπιστίας



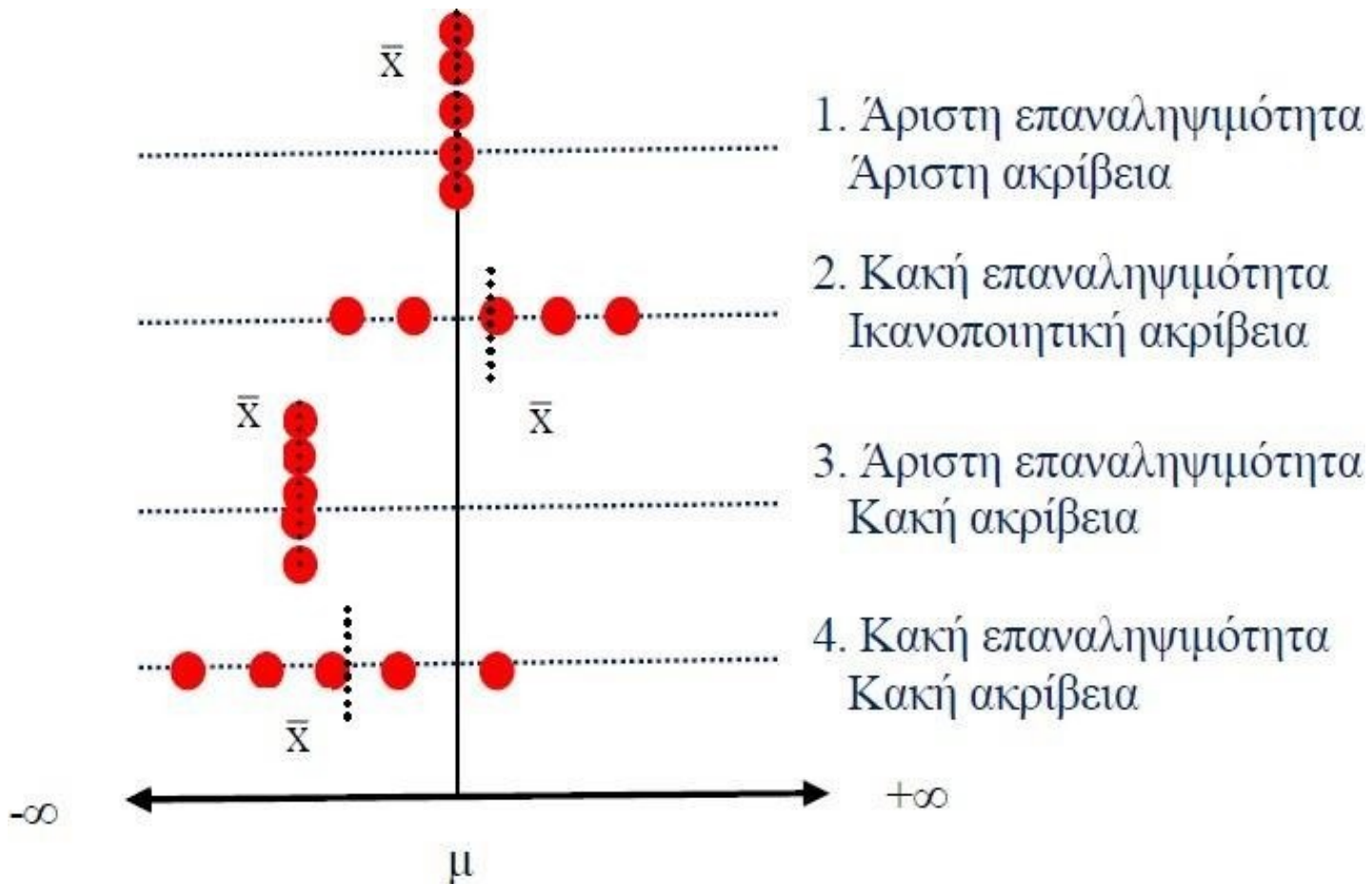
Accuracy Vs Precision

Μέτρα Αξιοπιστίας



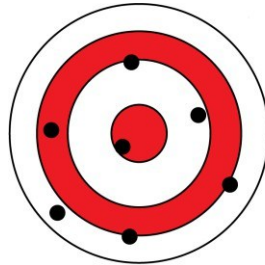
Μέτρα Αξιοπιστίας

Κατά τον υπολογισμό του σφάλματος μιας τιμής ή της μέσης τιμής, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στο πρόσημο του αποτελέσματος. Αν x ή $\bar{x} < \mu$, τότε το αποτέλεσμα έχει πρόσημο $(-)$ και το σφάλμα είναι αρνητικό. Αν x ή $\bar{x} > \mu$, τότε το αποτέλεσμα έχει πρόσημο $(+)$ και το σφάλμα είναι θετικό.



Μέτρα Αξιοπιστίας

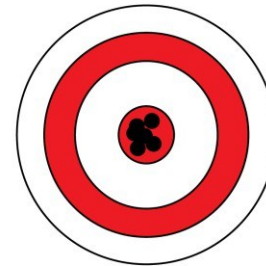
Κακή Ακρίβεια –
Κακή Επαναληψιμότητα



Ικανοποιητική Ακρίβεια –
Κακή Επαναληψιμότητα



Κακή Ακρίβεια –
Καλή Επαναληψιμότητα



Καλή Ακρίβεια –
Καλή Επαναληψιμότητα

Μέτρα Αξιοπιστίας

Παράδειγμα. Κατά τη ζύγιση ενός αντικειμένου, που έχει πραγματικό βάρος 0,2026 g, πάρθηκαν τα εξής αποτελέσματα: 0,2021, 0,2025, 0,2019 και 0,2023 g. Να υπολογισθούν η μέση τιμή, το εύρος, το σχετικό εύρος (%), η τυπική απόκλιση, η σχετική τυπική απόκλιση (%), το σφάλμα της μέσης τιμής και το σχετικό σφάλμα (%) της.

Λύση. Έχουμε

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

$$\bar{x} = \frac{0,2021 \text{ g} + 0,2025 \text{ g} + 0,2019 \text{ g} + 0,2023 \text{ g}}{4} = \mathbf{0,2022 \text{ g}}$$

$$R = x_{\mu\epsilon\gamma} - x_{\epsilon\lambda\alpha\chi}$$

$$R = 0,2025 \text{ g} - 0,2019 \text{ g} = \mathbf{0,0006 \text{ g}}$$

$$\%R_r = \frac{0,0006 \text{ g}}{0,2022 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{0,3\%}$$

$$E_r = \frac{E}{\mu}, \quad S_r = \frac{s}{\bar{x}} \text{ και } R_r = \frac{R}{\bar{x}},$$

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

$$s = \pm \sqrt{\frac{(0,0001)^2 + (0,0003)^2 + (0,0003)^2 + (0,0001)^2}{4-1}} = \pm \mathbf{0,0003 \text{ g}}$$

$$\%S_r = \frac{0,0003 \text{ g}}{0,2022 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{0,15\%}$$

$$E_{\bar{x}} = 0,2022 \text{ g} - 0,2026 \text{ g} = \mathbf{-0,0004 \text{ g}}$$

$$E_{\bar{x}} = \bar{x} - \mu$$

$$\%E_{\bar{x}} = \frac{-0,0004 \text{ g}}{0,2026 \text{ g}} \times 100 = \mathbf{-0,2\%}$$

Σφάλματα

Τα σφάλματα στην ποσοτική ανάλυση, ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, τα **καθορισμένα ή συστηματικά σφάλματα**, που μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένες αιτίες, και τα **τυχαία σφάλματα**, που οφείλονται σε μη ελεγχόμενες και μη μόνιμες αιτίες.

Σφάλματα

- **Καθορισμένα σφάλματα.** Τα σφάλματα αυτά είναι μονοκατευθυνόμενα, δηλαδή επιδρούν στο αποτέλεσμα μιας μετρήσεως πάντοτε κατά την ίδια φορά (μόνο θετικά ή μόνο αρνητικά), όσες φορές και αν επαναληφθεί η μέτρηση, και παραμένουν σταθερά για μία σειρά μετρήσεων, που διεξάγονται κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Τα καθορισμένα σφάλματα μπορούν να είναι **σταθερά ή αναλογικά.**

Σφάλματα

- Σταθερά καλούνται τα καθορισμένα σφάλματα στα οποία το απόλυτο μέγεθος του σφάλματος, E , είναι το ίδιο σε όλα τα δείγματα, ανεξάρτητα από το μέγεθος του προσδιοριζόμενου συστατικού, ενώ το σχετικό μέγεθος του σφάλματος, E_r , μειώνεται αυξανόμενου του μεγέθους του προσδιοριζόμενου συστατικού.
- ❖ Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου σφάλματος είναι η απώλεια μιας σταγόνας διαλύματος (σταθερό αρνητικό απόλυτο σφάλμα μεγέθους $\approx 0,05$ mL) από σιφώνιο όγκου 2,00 mL και σιφώνιο όγκου 20,00 mL, όπου τα αντίστοιχα σχετικά σφάλματα είναι $-2,5\%$ και $-0,25\%$.

$$E_r = \frac{19,95 - 20,00}{20,00} \times 100 = -0,25\%$$

$$E_r = \frac{1,95 - 2,00}{2,00} \times 100 = -2,5\%$$

Σφάλματα

- Αναλογικά καλούνται τα καθορισμένα σφάλματα στα οποία το σχετικό μέγεθος του σφάλματος, E_r , είναι το ίδιο σε όλα τα δείγματα, ανεξάρτητα από το μέγεθος του προσδιοριζόμενου συστατικού, ενώ το απόλυτο σφάλμα, E , αυξάνεται αυξανόμενου του μεγέθους του προσδιοριζόμενου συστατικού.

Σφάλματα

Προέλευση συστηματικών σφαλμάτων

- **Προσωπικά σφάλματα** (αχρωματοψία, ανάγνωση θέσεως μηνίσκου σε μια προχοίδα, κακή εκτέλεση του πειράματος)
- **Σφάλματα οργάνων** (λανθασμένα σταθμά ζυγών, υλικά σκεύη με μόνιμες παραμορφώσεις)
- **Σφάλματα μεθόδου** (μη συμπλήρωση της αναλυτικής αντιδράσεως σε ποσοστό 100% π.χ. μη πλήρης σχηματισμός έγχρωμου ιζήματος)

❖ Αντιδραστήρια

Σφάλματα

Εντοπισμός συστηματικών σφαλμάτων

Προσωπικά σφάλματα: μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με προσοχή

Σφάλματα οργάνων: εντοπίζονται και διορθώνονται με διαδικασίες ρύθμισης των οργάνων

Τα σφάλματα μεθόδου: (ιδιαίτερα δύσκολο να εντοπισθούν)

- Ανάλυση πρότυπων δειγμάτων
- Ανεξάρτητη ανάλυση
- Προσδιορισμός τυφλού ή λευκού δείγματος
- Μεταβολή του μεγέθους του δείγματος

Σφάλματα

- **Τυχαία σφάλματα.** Τα σφάλματα αυτά συνοδεύουν κάθε μέτρηση, προέρχονται από μη μόνιμες αιτίες (ατέλειες των αισθητήριων οργάνων του παρατηρητή, παρασιτικές διαταραχές, διακυμάνσεις εξωτερικών επιδράσεων και πλήθος άλλων αστάθμητων και μη ελεγχόμενων παραγόντων) και είναι δिकाτευθυνόμενα (θετικά και αρνητικά), γι' αυτό και επιδρούν ακανόνιστα στο αποτέλεσμα.

Σφάλματα

- Τα τυχαία σφάλματα **εξουδετερώνονται**, κατά ένα μέρος, με αύξηση του αριθμού των μετρήσεων, χωρίς όμως να είναι δυνατή η πλήρης εξάλειψή τους.
- ❖ Αν ένα πείραμα επαναληφθεί πάρα πολλές φορές και αν τα σφάλματα είναι μόνο τυχαία, τότε τα αποτελέσματα τείνουν να συσσωρεύονται συμμετρικά γύρω από τη μέση τιμή.
- ❖ Η κατανομή των τυχαίων σφαλμάτων ακολουθεί το νόμο της κανονικής κατανομής Gauss.

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

όπου

y = συχνότητα εμφάνισης μιας ορισμένης αποκλίσεως

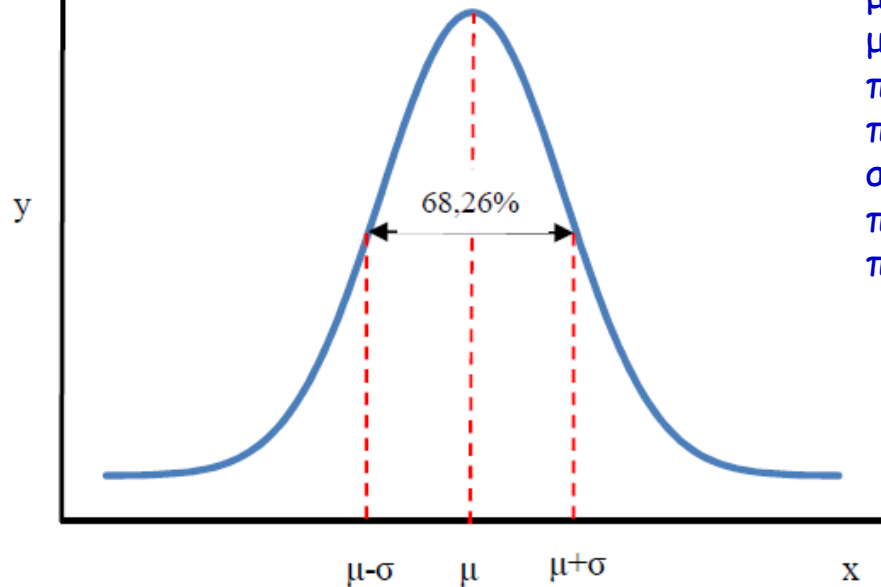
$x - \mu$ = διαφορά μεταξύ μιας τιμής x και της αληθινής τιμής μ (σφάλμα)

σ = τυπική απόκλιση του πληθυσμού

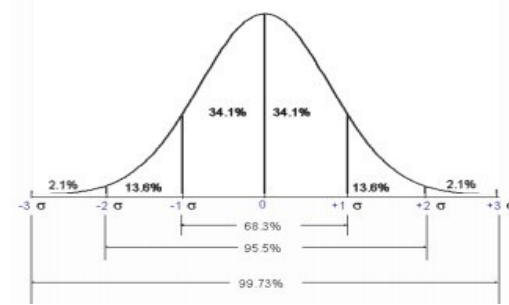
$e = 2,7183$ (βάση φυσικών λογαρίθμων)

$\pi = 3,14159$

Καμπύλη κανονικής κατανομής



το 68,26% των τιμών μιας σειράς άπειρων μετρήσεων βρίσκονται στην περιοχή $\mu \pm \sigma$ ή μία μέτρηση μιας σειράς άπειρων μετρήσεων έχει πιθανότητα 68,26% να βρεθεί στην περιοχή $\mu \pm \sigma$ ή πιθανότητα $100 - 68,26 = 31,74\%$ να βρεθεί εκτός αυτής της περιοχής. Ανάλογα ισχύουν για τις περιοχές $\mu \pm 2\sigma$ και $\mu \pm 3\sigma$, στις οποίες αντιστοιχεί πιθανότητα 95,46% και 99,74%, αντίστοιχα.



-Στη μέση τιμή, η οποία συμπίπτει με την αληθινή τιμή μ για άπειρο αριθμό μετρήσεων, αντιστοιχεί η μέγιστη πιθανότητα. Η πιθανότητα αυτή είναι ίση που είναι και το ύψος της καμπύλης.

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

-Η τυπική απόκλιση σ είναι η απόσταση των σημείων καμπής από τον άξονα συμμετρίας και καθορίζει το σχήμα της κατανομής.

-Η καμπύλη είναι συμμετρική ως προς τον άξονα που αντιστοιχεί στην πραγματική τιμή μ και θετικά ή αρνητικά σφάλματα έχουν την ίδια πιθανότητα εμφάνισης.

-Η θέση της καμπύλης καθορίζεται από την τιμή του μ .

-Τα μικρά σφάλματα έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα εμφάνισης απ' ό,τι τα μεγάλα σφάλματα.

Όρια και περιοχή εμπιστοσύνης. Ως όρια εμπιστοσύνης (ή αξιοπιστίας) του μέσου όρου ορίζονται δύο τιμές, που βρίσκονται αριστερά και δεξιά της και καθορίζουν το διάστημα εμπιστοσύνης (confidence interval), δηλαδή την περιοχή τιμών μέσα στην οποία προβλέπεται με ορισμένη πιθανότητα, ότι βρίσκεται η μ (δηλαδή το διάστημα μέσα στο οποίο μπορεί να τοποθετηθεί η μ με προκαθορισμένο βαθμό εμπιστοσύνης). Η πιθανότητα αυτή εκφράζεται συνήθως στα εκατό (%) και καλείται στάθμη εμπιστοσύνης (confidence level).

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

όπου t είναι μεταβλητή (δίνεται σε **Πίνακα**), που αυξάνεται, όταν αυξάνεται η στάθμη εμπιστοσύνης και όταν ελαττώνονται οι βαθμοί ελευθερίας ν ($\nu = N - 1$).

Πίνακας. Τιμές του t ως συνάρτηση των βαθμών ελευθερίας και της στάθμης εμπιστοσύνης

$\nu=N-1$	Στάθμη εμπιστοσύνης, %				
	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	1,752	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
∞^a	0,674	1,645	1,960	2,576	3,291

^a Για άπειρη σειρά μετρήσεων $t = z$

Παράδειγμα. Αν τα αποτελέσματα τιτλοδοτήσεως πρότυπου διαλύματος είναι 0,1002, 0,0998, 0,1000 και 0,0999 N, ποιο είναι το διάστημα εμπιστοσύνης για την πραγματική τιμή, μ , για στάθμη εμπιστοσύνης α) 95% και β) 99%;

Λύση. α) Ο μέσος όρος είναι 0,1000 N και η τυπική απόκλιση $s = 0,0002$ N για τη σειρά μετρήσεων. Για στάθμη εμπιστοσύνης 95% και $4-1 = 3$ βαθμούς ελευθερίας από τον **Πίνακα** προκύπτει ότι $t = 3,182$. Το διάστημα εμπιστοσύνης για την πραγματική τιμή είναι $\mu = 0,1000 \text{ N} \pm 3,182 \frac{0,0002 \text{ N}}{\sqrt{4}} = 0,1000 \text{ N} \pm 0,0003 \text{ N}$, δηλαδή για στάθμη εμπιστοσύνης 95% η πραγματική τιμή μ βρίσκεται στην περιοχή **0,0997 - 0,1003 N**. β) Ομοίως, για στάθμη εμπιστοσύνης 99% έχουμε $t = 5,841$, οπότε $\mu = 0,1000 \text{ N} \pm 5,841 \frac{0,0002 \text{ N}}{\sqrt{4}} = 0,1000 \text{ N} \pm 0,0006 \text{ N}$. Άρα το διάστημα εμπιστοσύνης είναι **0,0994 - 0,1006 N**.

Πίνακας . Τιμές του t ως συνάρτηση των βαθμών ελευθερίας και της στάθμης εμπιστοσύνης

v=N-1	Στάθμη εμπιστοσύνης, %				
	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	1,752	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
∞^a	0,674	1,645	1,960	2,576	3,291

^a Για άπειρη σειρά μετρήσεων $t = z$

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

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Δοκιμασία Student ή δοκιμασία t (t - test)

Σύγκριση πειραματικής μέσης τιμής με την αληθινή τιμή μ

Ο έλεγχος μιας μεθόδου αναλύσεως συνήθως γίνεται με τη χρησιμοποίησή της σε σειρά αναλύσεων πρότυπου δείγματος και τη σύγκριση της τιμής $\bar{x}$ προς τη τιμή μ .

Η σύγκριση της με τη μ μπορεί να γίνει και ως εξής:

Υπολογίζεται η τιμή του $t_{\text{πειρ}}$ από τα πειραματικά δεδομένα με τη σχέση

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

και συγκρίνεται με τη θεωρητική τιμή του t, $t_{\text{θεωρ}}$, που υπολογίζεται στατιστικά (προηγούμενος πίνακας).

Η σύγκριση γίνεται για προκαθορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης.

Αν $t_{\text{πειρ}} > t_{\text{θεωρ}}$  συμπεραίνεται, ότι υπάρχει **σημαντική διαφορά (καθορισμένο σφάλμα)** μεταξύ $\bar{x}$ και μ .

Αν $t_{\text{πειρ}} < t_{\text{θεωρ}}$  η **διαφορά** θεωρείται **αμελητέα** κα αποδίδεται σε **τυχαία σφάλματα**.

Παράδειγμα. 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 συστηματικό σφάλμα στη μέθοδο για στάθμη εμπιστοσύνης 95%.

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

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

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

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

$$t_{\text{πειρ}} = \frac{|2,00 - 2,05| \sqrt{5}}{0,06} = 1,86$$

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

Στάθμη εμπιστ. % $\nu = N - 1$	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

✓ $t_{\theta\omega\rho} = 2,78$ για 4 ($= 5-1$) βαθμούς ελευθερίας & στάθμη εμπιστοσύνης 95

✓ Επειδή $t_{\pi\epsilon\iota\rho} (= 1,86) < t_{\theta\omega\rho}$ δεν υπάρχει συστηματικό σφάλμα στη μέθοδο

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
∞	0,674	1,645	1,960	2,576	3,291

Παράδειγμα. Κατά τον προσδιορισμό χαλκού σε δείγμα, που περιείχε 28,9% Cu, πάρθηκαν οι τιμές 28,9 , 27,4 και 27,1% . Υπάρχει καθορισμένο σφάλμα στη μέθοδο για στάθμη εμπιστοσύνης 95%;

Υπολογίζουμε την τυπική απόκλιση $s = 0,964$

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

Η μέση τιμή $\bar{x} = 27,8$

Από τον Πίνακα για $n = 3 - 1 = 2$ και στάθμη εμπιστοσύνης 95% έχουμε ότι $t_{\text{θεωρ}} = 4,303$. Υπολογίζουμε το $t_{\text{πειρ}}$

$$t_{\text{πειρ}} = \frac{|27,8 - 28,9| \sqrt{3}}{0,964} = 1,976$$

Επειδή $1,976 < 4,303$, συμπεραίνεται ότι για στάθμη εμπιστοσύνης 95% δεν υπάρχει καθορισμένο σφάλμα.

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

Στάθμη εμπιστ. % $\nu = N - 1$	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
∞	0,674	1,645	1,960	2,576	3,291

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΡΡΙΨΗΣ ΤΙΜΩΝ ΣΕ ΜΙΑ ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Όταν σε μία σειρά πειραματικών δεδομένων μία τιμή διαφέρει ουσιαστικά από τις υπόλοιπες τιμές, η απόρριψη ή μη της αμφισβητήσιμης τιμής μπορεί να αποφασισθεί με κάποιο κριτήριο απορρίψεως πειραματικών δεδομένων.

Αν ο αριθμός των δεδομένων είναι μεγάλος, η απόρριψη ή μη μιας τιμής δεν έχει μεγάλη σημασία, γιατί η επίδραση μιας τιμής στη μέση τιμή είναι πολύ μικρή.

Αν όμως ο αριθμός των δεδομένων είναι μικρός, όπως συνήθως συμβαίνει στην ποσοτική ανάλυση, το αμφισβητήσιμο αποτέλεσμα επηρεάζει σημαντικά τη μέση τιμή της σειράς των δεδομένων.

Βέβαια, πριν από την εφαρμογή κάποιου κριτηρίου απορρίψεως πειραματικού δεδομένου, πρέπει να εξετάζεται αν έχει γίνει λάθος σε κάποιο στάδιο της πορείας, από την οποία έχει προκύψει η τιμή. Αν αποκλεισθεί αυτή η περίπτωση, τότε εφαρμόζεται κάποιο κριτήριο απορρίψεως.

Κριτήριο Q

Κατά την εφαρμογή του κριτηρίου Q, υπολογίζεται το $Q_{\text{πειρ}}$:

$$Q_{\text{πειρ}} = \frac{|x_{\text{αμφ}} - x_{\text{πλησ}}|}{x_{\text{μεγ}} - x_{\text{ελαχ}}}$$

όπου $x_{\text{αμφ}}$ είναι η αμφισβητήσιμη τιμή και $x_{\text{πλησ}}$ είναι η πλησιέστερη τιμή και συγκρίνεται με θεωρητικές τιμές απορρίψεως, $Q_{\text{θεωρ}}$, που δίνονται σε στατιστικούς πίνακες.

Q	Αριθμός μετρήσεων (N)							
	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{0,90}$	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
$Q_{0,95}$	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,51	0,51	0,48
$Q_{0,99}$	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

- Αν η τιμή $Q_{\text{πειρ}} > Q_{\text{θεωρ}}$ ➡ το αμφισβητήσιμο αποτέλεσμα απορρίπτεται
- Αν η τιμή $Q_{\text{πειρ}} < Q_{\text{θεωρ}}$ ➡ το αμφισβητήσιμο αποτέλεσμα δεν απορρίπτεται

Παράδειγμα. 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

➤ **Μέση τιμή**

Μέση τιμή με την αμφίβολη = 1,80

Μέση τιμή χωρίς την αμφίβολη = 2,00

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

Q:

$$Q_{\text{περ.}} = \frac{|x_{\text{αμφιβολη}} - x_{\text{πλησιέστερη}}|}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}} = \frac{|1,00 - 1,98|}{2,01 - 1,00} = 0,97$$

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 $Q_{\theta_{\epsilon\omega\rho}} = 0,64$

Για στάθμη εμπιστοσύνης 95% και 5 μετρήσεις $Q_{\theta_{\epsilon\omega\rho}} = 0,73$

Για στάθμη εμπιστοσύνης 99% και 5 μετρήσεις $Q_{\theta_{\epsilon\omega\rho}} = 0,82$

Σε όλες τις περιπτώσεις $Q_{\pi\epsilon\iota\rho.} (= 0,97) > Q_{\theta_{\epsilon\omega\rho}}$, οπότε η αμφισβητήσιμη τιμή απορρίπτεται

Παράδειγμα.

Η περιεκτικότητα σιροπιού σε γλυκόζη μετρείται επτά φορές και τα αποτελέσματα που λαμβάνονται σε g/100 mL είναι:

5,3 - 5,8 - 5,5 - 5,7 - 6,9 - 5,9 - 5,4 (N = 7)

Η πέμπτη τιμή αποκλίνει και ίσως πρέπει να απορριφθεί. Οπότε εφαρμόζεται το κριτήριο Q:

$$Q_{\text{πειρ}} = |6,9 - 5,9| / (6,9 - 5,3) = 0,625$$

$$Q_{\text{πειρ}} = \frac{|x_{\text{αμφ}} - x_{\text{πλησ}}|}{x_{\text{μεγ}} - x_{\text{ελαχ}}}$$

Για στάθμη εμπιστοσύνης 90% και 95% ($Q_{\text{θεωρ}} = 0.51, 0.59$)

$Q_{\text{πειρ}} > Q_{\text{θεωρ}}$ οπότε η αμφίβολη μέτρηση απορρίπτεται

Τιμές του Q συναρτήσει της στόθμης 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

Παράδειγμα. Να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο $Q_{0,90}$ για να καθορισθεί αν οποιοδήποτε από τα παρακάτω αποτελέσματα πρέπει να απορριφθεί:

α) 0,403, 0,410, 0,401, 0,380

β) 0,403, 0,410, 0,401, 0,380, 0,400, 0,413, 0,411

Η τιμή 0,380 θεωρείται αμφισβητήσιμη και στις δύο σειρές πειραματικών δεδομένων.

$$\alpha) \quad Q_{\text{πειρ}} = \frac{|0,380 - 0,401|}{0,410 - 0,380} = \mathbf{0,70}$$

Από τον **Πίνακα** , για $N=4$ και 90% στάθμη εμπιστοσύνης, προκύπτει $Q_{0,90} = 0,76$ και επειδή $Q_{\text{πειρ}} < Q_{0,90}$, η τιμή 0,380 δεν πρέπει να απορριφθεί για 90% στάθμη εμπιστοσύνης.

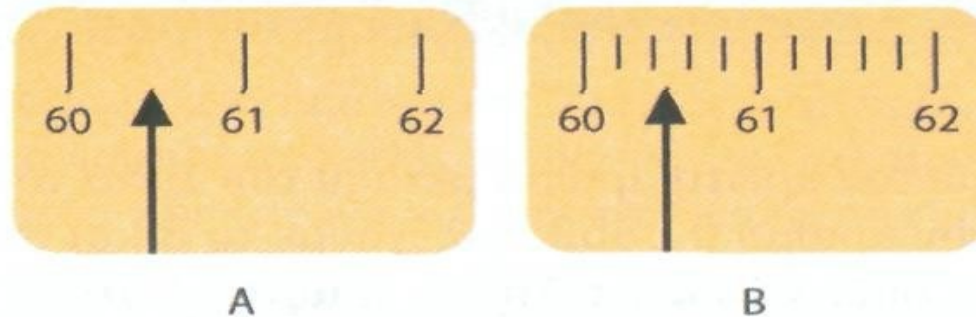
$$\beta) \quad Q_{\text{πειρ}} = \frac{|0,380 - 0,400|}{0,413 - 0,380} = \mathbf{0,61}$$

και επειδή $Q_{\text{πειρ}} = \mathbf{0,61} > 0,51 = Q_{0,90}$ για $N = 7$ (**Πίνακα**), η τιμή 0,380 πρέπει να απορριφθεί.

Σημαντικά Ψηφία (Σ.Ψ.)

Σημαντικά ψηφία είναι ο ελάχιστος αριθμός ψηφίων που χρειάζονται για να γραφεί μια τιμή σε επιστημονική μορφή χωρίς να χάνεται η ακρίβεια.

Σημαντικά Ψηφία (Σ.Ψ.)

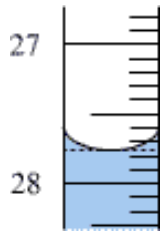


- Στο ζυγό A αυτό που ζυγίζεται έχει μάζα μεταξύ 60 και 61 Kg. Αν κοιτάξει κανείς προσεκτικότερα μπορεί να πει ότι η μάζα είναι περίπου 60,4 Kg (είναι σίγουρο το 60 και εκτιμάται το 0,4)
- Στο ζυγό B η μάζα του σώματος είναι μεταξύ 60,4 και 60,6 Kg με προσεκτικότερη παρατήρηση είναι περίπου 60,45 Kg (είναι σίγουρο το 60,4 και εκτιμάται το 0,05)
- ❖ Για να βρούμε τα σημαντικά ψηφία μιας μέτρησης μετράμε όλα τα ψηφία της μέχρι και το πρώτο στο οποίο υπάρχει αβεβαιότητα. Στο ζυγό A τα σημαντικά ψηφία είναι 3, ενώ στο ζυγό B είναι 4

Σημαντικά Ψηφία (Σ.Ψ.)

Ως σημαντικά ψηφία ενός αριθμού ορίζονται όλα εκείνα τα ψηφία που είναι γνωστά με βεβαιότητα **+** το πρώτο αβέβαιο ψηφίο

Προχοίδα (50,00 mL $\rightarrow$ 4 σημαντικά ψηφία)



$\rightarrow$ 27,7**6** (3 βεβαία + **1 αβέβαιο**) [27,74 - 27,76]

Ζυγός (1,234**5** g (4 βεβαία + **1 αβέβαιο**) [1,2344 - 1,2346])

Το τελευταίο ψηφίο θεωρείται ότι έχει αβεβαιότητα ± 1 , εκτός αν παρέχονται πληροφορίες για μεγαλύτερη αβεβαιότητα, όπως π.χ. αν είναι γνωστή η τυπική απόκλιση, οπότε η αβεβαιότητα του αριθμού καθορίζεται απ' αυτή.

Υπολογισμός Σ.Ψ.

Μετράμε όλα τα ψηφία πριν και μετά την υποδιαστολή

1,1852 (5 Σ.Ψ.)

118,52 (5 Σ.Ψ.)

3,27 (3 Σ.Ψ.)

32,7 (3 Σ.Ψ.)

327 (3 Σ.Ψ.)

Το ΜΗΔΕΝ ως Σημαντικό Ψηφίο

- Μηδενικά μεταξύ άλλων ψηφίων **ΕΙΝΑΙ** Σ.Ψ.

200,07 (5 Σ.Ψ.)

- Μηδενικά στην αρχή αριθμού **ΔΕΝ** είναι Σ.Ψ.

~~0~~,0717 g = 71,7 mg (3Σ.Ψ.)

- Μηδενικά στο τέλος αριθμού **ΕΙΝΑΙ** Σ.Ψ.

50 mL (2 Σ.Ψ.)

50,00 mL (4 Σ.Ψ.)

Παραδείγματα

Αριθμοί με ίδια Σ.Ψ.

2 Σ.Ψ.	3 Σ.Ψ.	4 Σ.Ψ.
25	25,0	25,00
0,68	0,679	0,6789
0,083	0.0833	0,08333
$1,8 \times 10^{-5}$	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,800 \times 10^{-5}$

Παραδείγματα

Αριθμοί με ίδια Σ.Ψ.

- ✓ 98 έχει 2 σημαντικά ψηφία
- ✓ 980 έχει 3 σημαντικά ψηφία
- ✓ 9,8 έχει 2 σημαντικά ψηφία
- ✓ 98,0 έχει 3 σημαντικά ψηφία
- ✓ 0,000098 έχει 2 σημαντικά ψηφία

Παραδείγματα

Αριθμοί με ίδια Σ.Ψ.

- ✓ 9,2 έχει 2 σημαντικά ψηφία
- ✓ 9,25 έχει 3 σημαντικά ψηφία
- ✓ 0,25 έχει 2 σημαντικά ψηφία
- ✓ 9,250 έχει 4 σημαντικά ψηφία
- ✓ 9,2500 έχει 5 σημαντικά ψηφία

Παραδείγματα

Αριθμοί με ίδια Σ.Ψ.

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 0,000040	3 0,03 0,003 0,0003

Στρογγυλοποίηση αριθμού

Απαλοιφή των αβέβαιων ψηφίων, εκτός του πρώτου, το οποίο αυξάνει κατά μια μονάδα ή παραμένει ως έχει

- Αν ο αριθμός που απαλείφεται είναι >5 , το ψηφίο πριν από αυτόν αυξάνεται κατά μία μονάδα
- Αν ο αριθμός που απαλείφεται είναι <5 , το ψηφίο πριν από αυτόν παραμένει αμετάβλητο
- Αν ο αριθμός που απαλείφεται είναι $=5$, το ψηφίο πριν από αυτόν
 - παραμένει αμετάβλητο αν είναι άρτιος (ζυγός)
 - αυξάνει κατά 1 μονάδα αν είναι περιττός (μονός)

48,35	48,4
48,45	48,4
48,55	48,6

EXCEL : Αν ο αριθμός που απαλείφεται είναι $=5$, το ψηφίο πριν από αυτόν αυξάνει πάντα κατά 1 μονάδα

Παραδείγματα

Στρογγύλεμα αριθμού στο ψηφίο				
Αριθμός	3 ^ο δεκαδικό	2 ^ο δεκαδικό	1 ^ο δεκαδικό	μονάδες
22,3456...	22,346	22,35		
22,34850	22,348	22,35		
54,3546...	54,355	54,36	54,4	54
54,5643...	54,564	54,56	54,6	54
55,5643...	55,564	55,56	55,6	56
98,7650	98,765	98,76	98,8	99
99,9555	99,956	99,96	100,0	100

Εκτέλεση πράξεων

Πρόσθεση / αφαίρεση. Το αποτέλεσμα δεν πρέπει να έχει περισσότερα δεκαδικά ψηφία από τον αριθμό που έχει τα λιγότερα δεκαδικά ψηφία. Η **απόλυτη** αβεβαιότητα ίδιας τάξης με τον πλέον αβέβαιο.

$$\begin{array}{r} 3,4 (\pm 0,1) \\ 0,021 (\pm 0,001) \\ + 7,31 (\pm 0,01) \\ \hline = 10,7 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 136,1 (\pm 0,1) \\ + 0,072 (\pm 0,001) \\ \hline = 136,2 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 2,01 \times 10^{-2} (\pm 0,01) \\ 0,328 \times 10^{-2} (\pm 0,001) \\ + 0,0002 \times 10^{-2} (\pm 0,0001) \\ \hline = 2,34 \times 10^{-2} \end{array}$$

Οι αριθμοί να εκφράζονται στην ίδια δύναμη

Πολλαπλασιασμό / διαίρεση. Η σχετική αβεβαιότητα του αποτελέσματος πρέπει να είναι μεταξύ $0,2x - 2x$. Όπου x η σχετική αβεβαιότητα του αριθμού με τη μεγαλύτερη σχετική αβεβαιότητα. **Εμπειρικά** το αποτέλεσμα να έχει το ίδιο πλήθος σημαντικών ψηφίων με εκείνο τον αριθμό με τα λιγότερα σημαντικά ψηφία.

$$\begin{array}{r} 136,1 (4\Sigma\Psi) \\ \times 0,072 (2\Sigma\Psi) \\ \hline = 9,8 (2\Sigma\Psi) \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 34,60 (4\Sigma\Psi) \\ \div 2,46287 (6\Sigma\Psi) \\ \hline = 14,05 \end{array}$$

Παραδείγματα

Πράξεις με Σ.Ψ.

- Στην πρόσθεση & στην αφαίρεση αριθμών με διαφορετικό αριθμό δεκαδικών ψηφίων πρέπει το αποτέλεσμα να εμφανίζεται με **τόσα δεκαδικά όσα έχει ο αριθμός με το μικρότερο αριθμό δεκαδικών**

Παράδειγμα:

$$42,453 + 3,12 = ??$$

45,57 (επειδή ο αριθμός με τα λιγότερα δεκαδικά είναι το 3,12 το αποτέλεσμα πρέπει να εμφανιστεί με δύο δεκαδικά ψηφία, επομένως το 45,573 στρογγυλοποιείται στο 45,57)

Παραδείγματα

Πράξεις με Σ.Ψ.

- Στην πρόσθεση & στην αφαίρεση αριθμών με διαφορετικό αριθμό δεκαδικών ψηφίων πρέπει το αποτέλεσμα να εμφανίζεται με τόσα δεκαδικά όσα έχει ο αριθμός με το μικρότερο αριθμό δεκαδικών

Παραδείγματα:

$$4,35 + 8,70 = ?? \text{ } 13,05$$

$$10,39 \cdot 10^{-4} - 10,10 \cdot 10^{-4} = ?? \text{ } 0,29 \cdot 10^{-4}$$

$$20,28 + 1,0194 = ?? \text{ } 21,30 \text{ (21,2994)}$$

$$1,362 + 3,111 = ?? \text{ } 4,473$$

$$136,1 - 0,072 = ?? \text{ } 136,0$$

$$7,26 - 6,69 = ?? \text{ } 0,57$$

$$136,1 + 0,072 = ?? \text{ } 136,2$$

Παραδείγματα

Πράξεις με Σ.Ψ.

- ❑ Στον πολλαπλασιασμό & στη διαίρεση το αποτέλεσμα εμφανίζεται με **τόσα σημαντικά ψηφία όσα και ο αριθμός με τα λιγότερα σημαντικά ψηφία**, από τους αριθμούς που συμμετέχουν

Παράδειγμα:

$$9,7 \times 2,341 = ??$$

22,7077 το οποίο στρογγυλοποιείται στο 23 (λιγότερα σημαντικά ψηφία έχει το 9,7 που έχει δύο)

Παραδείγματα

Πράξεις με Σ.Ψ.

- ❑ Στον πολλαπλασιασμό & στη διαίρεση το αποτέλεσμα εμφανίζεται με **τόσα σημαντικά ψηφία όσα και ο αριθμός με τα λιγότερα σημαντικά ψηφία**, από τους αριθμούς που συμμετέχουν

Παραδείγματα:

$$2,00 \times 0,328 = ?? 0,656$$

$$136,1 \times 0,072 = ?? 9,8$$

$$0,072 / 136,1 = ?? 0,00053$$

$$(35,63 \times 0,5481 \times 0,05300) / 1,1689 = ?? 0,8854$$

Παραδείγματα

Πράξεις με Σ.Ψ.

Στον πολλαπλασιασμό & στη διαίρεση το αποτέλεσμα εμφανίζεται με **τόσα σημαντικά ψηφία όσα και ο αριθμός με τα λιγότερα σημαντικά ψηφία**, από τους αριθμούς που συμμετέχουν

Παράδειγμα:

Στον πολλαπλασιασμό: $0,0142 \times 5,35 \times 2,0185 = 0,15334544500..$ το αποτέλεσμα μπορεί να δοθεί ως 0,15 ή 0,153 ή 0,1533 ή 0,15334

Έτσι το αποτέλεσμα δίνεται ως 0,153

Παραδείγματα

Πράξεις με Σ.Ψ.

Παράδειγμα:

Κατά την εκτέλεση μιας σειράς πειραματικών μετρήσεων λαμβάνονται οι τιμές 61,60, 61,46, 61,55 και 61,61. Σας δίνεται ο μέσος όρος ($\bar{x} = 61,555$) και η τυπική απόκλιση ($s = \pm 0,068557...$) των τιμών? Γράψτε το αποτέλεσμα με τα σωστά σημαντικά ψηφία.

Τα αποτελέσματα πρέπει να δίνονται ως: $\bar{x} \pm SD, (n=...)$

$$\bar{x} = 61.56 \pm 0.07 \quad (n= 4)$$

Βιβλιογραφία

- ✓ D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Θεμελιώδεις Αρχές Αναλυτικής Χημείας, 8η Έκδοση, Εκδ. Κωσταράκη, 2018
- ✓ H.C. Daniel, L.A. Charles, Αναλυτική Χημεία, Εκδ. BROKEN, 2021
- ✓ Gary D. Christian, Purnendu K. Dasgupta, Kevin A. Schug, Αναλυτική Χημεία, Odysseus Publishing Ltd, 2019
- ✓ Ευσταθίου, Κ.Η., Χατζηιωάννου, Θ.Π., Ενόργανες Τεχνικές Αναλύσεως, Αθήνα, 2004
- ✓ Χατζηιωάννου, Θ.Π., Καλοκαιρινός, Κ.Α., Τιμοθέου-Ποταμιά Μ., Ποσοτική Ανάλυση, Αθήνα, 2016
- ✓ Αλυγιζάκης, Ν., (2021) Αναλυτική Χημεία, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- ✓ Αρβανίτη, Ο., (2018) Ενόργανη Ανάλυση Τροφίμων, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Ιόνιο Πανεπιστήμιο
- ✓ Αρβανίτη, Ο., (2020) Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Πανεπιστήμιο Αιγαίου
- ✓ Κόκκινος, Χ., (2019) Αναλυτική Χημεία, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
- ✓ Κωστάκης, Μ., (2022) Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές, Ακαδημαϊκά Μαθήματα, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών