

Analyseteknik Opgave 17.17

Uge 47, 2008

1 Linearitet og følsomhed

ppm	top ₁	top ₂	top ₃	top _{\bar{x}}
5	2,65	2,63	2,68	2,65
10	5,38	5,40	5,35	5,38
20	10,52	10,49	10,55	10,52
30	16,03	15,98	16,08	16,03
40	18,82	18,81	18,82	18,82
50	20,41	20,33	20,48	20,41

Lineariteten bestemmes ved at lave lineær regression på koncentrationen og gennemsnittet af toparealerne. Hver af toparealerne skal multipliceres med 10^6 inden regression.

Medtagne punkter	Regression ($y = \alpha \cdot x + \beta$)		R
	α	β	
6 punkter	410792,7	1688411,0	0,9818
5 punkter	475207,3	699979,7	0,9940
4 punkter	532632,8	-10282,5	0,9999

Det ses, at det kun er de første fire punkter, der giver en tilstrækkelig høj korellationskoefficient. Der er altså kun vist linearitet i området 5–30ppm.

Følsomheden bestemmes som ændringen af topareal over ændringen af koncentration – det vil sige hældningskoefficienten for den lineære regression.

$$\text{Følsomhed} = \frac{\Delta A}{\Delta c} = \alpha = 532632,8$$

2 Præcision og korrekthed

10,10	10,04	9,96	10,02	10,05	10,07	10,02
$\bar{x}: 10,0371 \cdot 10^6$		$SD: 44240$				

Husk at gange 10^6 på data før der regnes standardafvigelse.

Præcision svarer til den gode gamle CV%:

$$\text{RDS} = \frac{SD}{\bar{x}} \cdot 100\% = \frac{44240}{10,0371 \cdot 10^6} \cdot 100\% = 0,44\%$$

Korrektheden bestemmes ved at beregne gennemsnitskoncentrationen for målingerne og lave en t-test, idet $\mu_0 = 19,00\text{ppm}$.

$$\mu = \frac{y - \beta}{\alpha} = \frac{10,0371 \cdot 10^6 + 10282,5}{532632,8} = 18,86\text{ppm}.$$

Hypoteserne er:

$$H_0: \mu = \mu_0,$$

$$H_1: \mu \neq \mu_0.$$

Teststørrelsen beregnes:

$$t = \frac{|\mu - \mu_0|}{SD} \cdot \sqrt{n} = \frac{|18,86 - 19,00|}{44240} \cdot \sqrt{7} = 8,37 \cdot 10^{-6}.$$

Acceptområder:

$$95\%: |t| \leq t_{0,975}(6) = 2,447$$

$$99\%: |t| \leq t_{0,995}(6) = 3,707$$

$$99,9\%: |t| \leq t_{0,9995}(6) = 5,959$$

Det ses at H_0 accepteres, og det kan altså ikke afvises, at $\mu \neq \mu_0$. Der er altså ikke påvist bias.

3 Kvantifikationsgrænse

Kvantifikationsgrænsen fortæller, hvor lav en koncentration, man kan sætte tal på. Kommer koncentrationen under kvantifikationsgrænsen, kan man kun sige, at indholdet er påvist.

Areal:	87304	106698	94382	103665	89356	83950	93466
konc (ppm):	0,1832	0,2196	0,1965	0,2139	0,1871	0,1769	0,1948
\bar{x} : 0,1960ppm		SD_r : 0,0158					

Kvantifikationsgrænsen er blot 10 gange standardafvigelsen for en passende lav måling af koncentrationen (her 0,2ppm).

$$LOQ = 10 \cdot SD_r = 10 \cdot 0,0158 = 0,1575 \approx 0,2.$$

4 Specificitet

Specificiteten fortæller hvor god metoden er til at finde det pågældende stof - dvs. genfindingen, idet prøven spikses med $\mu_0 = 7,35$ ppm MPB.

A_{uden}	A_{med}	A_{dif}	c_{spiked}	genfinding
4,15	8,04	3,89	7,322	99,6%
4,26	8,01	3,75	7,059	96,1%
4,24	8,19	3,95	7,435	101,2%
4,21	8,09	3,88	7,303	99,4%
4,24	8,14	3,90	7,341	99,9%
4,35	8,21	3,86	7,266	98,9%
4,37	8,12	3,75	7,059	96,1%
\bar{x} : 98,7%		SD : 1,950		

$$c_{spiked} = \frac{y - \beta}{\alpha}$$

$$genf = \frac{c_{spiked}}{\mu_0} \cdot 100$$

Der bruges t-test til at undersøge, om man kan antage, at genfindingsprocenten er 100%.

$$H_0 : \bar{x} = 100\%,$$

$$H_1 : \bar{x} \neq 100\%.$$

Teststørrelsen beregnes:

$$t = \frac{|\mu - \mu_0|}{SD} \cdot \sqrt{n} = \frac{|98,7 - 100|}{1,950} \cdot \sqrt{7} = 1,764.$$

Acceptområder:

$$95\% : |t| \leq t_{0,975}(6) = 2,447$$

$$99\% : |t| \leq t_{0,995}(6) = 3,707$$

$$99,9\% : |t| \leq t_{0,9995}(6) = 5,959$$

Det ses at H_0 accepteres. Det kan altså ikke afvises at genfindingen er 100%. Det betyder at metodens specificitet er accepteret.

5 Selektivitet

Selektiviteten kan være svær at sige noget om uden at have noget at sammenligne med, men det skal ikke afholde os fra at regne på det.

Papirhastighed: 20mm/min. \equiv 0,05min/mm

A	h	$b_{1/2}$	$b_{1/20}$	b_f	t_A	B	h	$b_{1/2}$	$b_{1/20}$	b_f	t_A
mm	123	6	26	12	77,4	mm	119	6	23	12	104,1
min	6,15	0,3	1,3	0,6	3,87	min	5,95	0,3	1,15	0,6	5,2

Teoretiske bunde siger noget om systemets almene effektivitet – altså systemets evne til at være i ligevægt.

$$N_A = 5,54 \cdot \frac{t^2}{b_{1/2}^2} = 5,54 \cdot \frac{3,87^2}{0,3^2} \approx 922,$$

$$N_B = 5,54 \cdot \frac{5,2^2}{0,3^2} \approx 1664.$$

Tailing-faktorerne karakteriserer topfaconen (assymetri).

$$T_{5\%,A} = \frac{b_{1/20}}{2 \cdot b_f} = \frac{1,3}{2 \cdot 0,6} = 1,083,$$

$$T_{5\%,B} = \frac{1,15}{2 \cdot 0,6} = 0,9583$$

Toppenes indbyrdes resolution karakteriserer top-adskillelsen. Værdien bør normalt ligge under 1, da toppene ellers hænger for meget sammen til, at der kan beregnes et troværdigt top-areal.

$$R_s = 1,18 \cdot \frac{t_2 - t_1}{b_{1/2}(A) + b_{1/2}(B)} = 1,18 \cdot \frac{5,2 - 3,87}{0,3 + 0,3} = 2,616.$$