

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΛΑΜΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ
ΒΟΗΘΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ
ΑΣΚΗΣΕΙΣ
ΔΙΑΦΑΝΕΙΕΣ

ΚΑΝΑΠΙΤΣΑΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

Αναπλ. Καθ. ΤΕΙ Λαμίας



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΠΑΙΔΕΙΑ ΜΠΡΟΣΤΑ
2^ο Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

ΒΟΗΘΗΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

ΔΙΑΦΑΝΕΙΕΣ

Α. ΚΑΝΑΠΙΤΣΑΣ

Αναπλ. Καθηγητής ΤΕΙ Λαμίας

**Επιμέλεια : Φ. Γιαννακόπουλος
Π. Χαρισόπουλος**

Λαμία, 2008

Περιεχόμενα

Γενικά	σελ. 4
Ταξινόμηση Ενόργανων Τεχνικών	σελ. 6
Κατάταξη Ενόργανων Μεθόδων	σελ. 10
Φύση και Βασική Αρχή των Μετρήσεων	σελ. 11
Ανιχνευτές – Μεταλλάκτες – Αισθητήρες	σελ. 12
Συστήματα – Διατάξεις – Μονάδες	σελ. 15
Γενικά Χαρακτηριστικά Μονάδων	σελ. 18
Θόρυβος και η αντιμετώπισή του	σελ. 26
Αναλυτική Καμπύλη	σελ. 50
Χαρακτηριστικά Ποιότητας Αναλυτικών Οργάνων	σελ. 54
Βαθμονόμηση Αναλυτικών Οργάνων	σελ. 58
Αναλυτικές Μέθοδοι	σελ. 59
Σφάλματα και Επεξεργασία Αναλυτικών Δεδομένων	σελ. 61
Διαφάνειες (slides)	σελ. 71
Ασκήσεις – Προβλήματα	σελ. 77
Βιβλιογραφία	σελ. 80

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

Ισχυρά και περίτεχνα εργαλεία για τη συλλογή ποιοτικών και ποσοτικών πληροφοριών σχετικά με τη σύσταση και τη δομή της ύλης

(φυσικοί, μηχανικοί, βιολογικοί, χημικοί, γιατροί)

- Κατανόηση βασικών αρχών λειτουργίας των οργάνων μέτρησης
 - ✚ Ορθή επιλογή και αποδοτική χρήση
- Χρήστης : πιθανές πηγές σφαλμάτων που συνοδεύουν τις φυσικές μετρήσεις
 - ✚ Μετρήσεις
 - ✚ Περιορισμοί ως προς την ευαισθησία
 - ✚ Επαναληψιμότητα , ακρίβεια

Εισαγωγή στις αρχές των φασματοσκοπικών ηλεκτροχημικών και χρωματογραφικών μεθόδων ανάλυσης.

Οι φυσικές μέθοδοι ανάλυσης μετρούν μία χαρακτηριστική φυσική ιδιότητα μιας ουσίας και από τη μέτρηση αυτή προκύπτει η χημική σύστασή της.

Η παγκόσμια αγορά σε αναλυτικά όργανα και αναλώσιμά τους ανέρχεται σε 1 τρις. \$ ετησίως.

Σκοπός : είδη διαθέσιμων οργάνων, δυνατότητες, αδυναμίες τους.

ΟΡΓΑΝΩΣΗ

- Βασικές αρχές ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (τελεστικοί ενισχυτές, θόρυβος data analysis μέτρα αξιολόγησης, ανάλυση ηλεκτρικού σήματος).
- Ατομική Φασματοσκοπία (οπτική απορρόφηση, εκπομπή, φασματομετρία μαζών, ακτινών, ακτινών -X).
- Μοριακή φασματοσκοπία (φασματομετρίες υπερύθρου, Raman, NMR).
- Ηλεκτροανλυτικές χημικές τεχνικές .
- Χρωματογραφία
- Θερμικές μέθοδοι.
- Θερμομετρία.

- Τεχνική κενού .
- Παραγωγή μαγνητικών πεδίων.
- Προστασία ευαίσθητων οργάνων από σεισμικό και Η/Μ θόρυβο .
- Εργαστηριακές ασκήσεις.

ΓΕΝΙΚΑ

Η έρευνα για τον χαρακτηρισμό της ύλης, που έχει ως κύριο σκοπό τον καθορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής συστάσεως ενός συστήματος (ποιοτική και ποσοτική ανάλυση), πραγματοποιείται με τα αναλυτικά όργανα. Για παράδειγμα, η ανάλυση των πετρωμάτων για το γεωλόγο, η ανάλυση βιολογικών δειγμάτων για το βιολόγο, ο προσδιορισμός των ρυπαντών για τον περιβαλλοντολόγο, η ανάλυση των βιολογικών υγρών των ασθενών για τον παθολόγο ιατρό, η χημική ανάλυση του εδάφους και των διαφόρων γεωργικών προϊόντων για το γεωπόνο, η χημική ανάλυση των πειστηρίων ενός εγκλήματος για τον ιατροδικαστή. οι αναλύσεις διαστημικών δειγμάτων για τον αστροφυσικό και η ανάλυση αρχαιολογικών ευρημάτων για τον αρχαιολόγο, αποτελούν βασικές εφαρμογές των αναλυτικών συσκευών.

Για την αντιμετώπιση όλων των παραπάνω "αναλυτικών προβλημάτων", που επιτείνει η τεχνολογική και βιομηχανική πρόοδος και η ανάγκη βελτιώσεως της ποιότητας ζωής, απαιτείται ένα μεγάλο και ποικίλο οπλοστάσιο αναλυτικών μεθόδων. Ιστορικά, η ανάπτυξη των αναλυτικών τεχνικών ακολούθησε στενά την ανάπτυξη της τεχνολογίας των συσκευών και οργάνων μετρήσεως. Ή πρώτη ποσοτική αναλυτική τεχνική ήταν η σταθμική ανάλυση, που αναπτύχθηκε μετά την ανακάλυψη τον ζυγού ακριβείας. Στη συνέχεια, με την κατασκευή προσεκτικά βαθμολογημένων υάλινων σκευών, επιτεύχθηκε σημαντική μείωση του χρόνου των αναλύσεων με την ογκομετρική ανάλυση.

Κατά τα τέλη του 19^ο αιώνα, η ανακάλυψη του φασματοσκοπίου συντέλεσε στην ανάπτυξη μιάς σειράς οπτικών αναλυτικών τεχνικών (φωτομετρίας, νεφελομετρίας, κλπ.), που αποδείχθηκαν πολύ χρήσιμες στην ανάλυση. Στη συνέχεια αποδείχθηκε ότι η εντόπιση του τελικού σημείου στις ογκομετρήσεις μπορούσε να γίνει με ηλεκτρικές μετρήσεις και έτσι άρχισαν να αναπτύσσονται οι ηλεκτροχημικές αναλυτικές τεχνικές. Από το 1930 περίπου, η ταχεία ανάπτυξη των ηλεκτρονικών συντέλεσε σε μία επανάσταση στην αναλυτική οργανολογία, που γίνεται περισσότερο εμφανής κατά τα τελευταία χρόνια με την εισαγωγή των ψηφιακών ηλεκτρονικών και των μικροϋπολογιστών.

Σχεδόν κάθε φυσική (φυσικοχημική) χαρακτηριστική ιδιότητα (πίνακας 1-1) ενός χημικού συστατικού (στοιχείου, ιόντος ή ενώσεως), της οποίας το μέγεθος είναι συνάρτηση της μάζας ή της συγκεντρώσεως του συστατικού αυτού, μπορεί να αποτελέσει τη βάση μιάς τεχνικής προσδιορισμού του. Οι τεχνικές αυτές, που ονομάζονται *ενόργανες ή φυσικές ή φυσικοχημικές*, αφορούν κυρίως στην ενέργεια, σε αντίθεση με τις λεγόμενες *χημικές ή κλασικές τεχνικές* (σταθμικές και ογκομετρικές), που ασχολούνται με τη μάζα. Η διαίρεση αυτή σε χημικές ή κλασικές και ενόργανες τεχνικές αναλύσεως έγινε κυρίως για ιστορικούς λόγους, που αφορούν στη χρονική σειρά που αναπτύχθηκαν, και είναι στην ουσία τεχνητή, διότι δεν υπάρχει βασική διαφορά μεταξύ των δύο κατηγοριών. Όλες οι αναλυτικές τεχνικές συσχετίζουν τη μέτρηση μιάς φυσικής ιδιότητας; ή παραμέτρου με τη συγκέντρωση (ποσότητα) του

προσδιοριζόμενου συστατικού. Στην πραγματικότητα λίγες μόνο τεχνικές είναι αποκλειστικά ενόργανες, γιατί οι περισσότερες περιλαμβάνουν και χημικά στάδια πριν από την ενόργανη μέτρηση. Άλλωστε και ο ζυγός είναι όργανο, και με βάση αυτό το κριτήριο και η σταθμική ανάλυση υπάγεται στην ενόργανη ανάλυση. Για λόγους εκπαιδευτικούς ο διαχωρισμός αυτός εξακολουθεί να ισχύει.

Γενικά, οι κλασικές και οι ενόργανες τεχνικές αναλύσεως δε δρουν ανταγωνιστικά αλλά αλληλοσυμπληρώνονται, και επιβάλλεται η γνώση όλων αυτών των τεχνικών, ώστε σε κάθε συγκεκριμένο αναλυτικό πρόβλημα να είναι δυνατή η επιλογή της καταλληλότερης τεχνικής. Τα κριτήρια για την επιλογή αυτή είναι η δυνατότητα εφαρμογής της τεχνικής στο συγκεκριμένο δείγμα, η διαθέσιμη ποσότητα του δείγματος, η αναμενόμενη συγκέντρωση ή ποσότητα του μετρούμενου συστατικού, το κόστος, ο χρόνος της αναλύσεως, κλπ. Σε πολλές περιπτώσεις αναλύσεως δειγμάτων, που πρέπει να παραμείνουν αναλλοίωτα κατά την ανάλυση, όπως είναι π.χ. ένα αρχαιολογικό εύρημα ή ένα πολύτιμο βιολογικό υγρό, ή σε αναλύσεις πολύπλοκων δειγμάτων, που περιέχουν συστατικά παραπλήσιων ιδιοτήτων, χρησιμοποιούνται μόνον οι ενόργανες τεχνικές αναλύσεως. Σε άλλες όμως περιπτώσεις, μία ογκομέτρηση ή μία απλή δοκιμασία σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα είναι δυνατόν να δώσει τη ζητούμενη πληροφορία, οπότε προτιμούνται οι κλασικές τεχνικές αναλύσεως. Ένα κρίσιμο κριτήριο επιλογής είναι η συχνότητα των αναλύσεων και έτσι σε αναλύσεις ρουτίνας μεγάλου αριθμού δειγμάτων προτιμούνται, κατά κανόνα, οι ενόργανες τεχνικές αναλύσεως.

Στη φαρμακευτική ανάλυση, για μεν τον έλεγχο περιεκτικότητας των καθαρών πρώτων υλών των φαρμάκων χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο οι κλασικές τεχνικές αναλύσεως (κυρίως οι ογκομετρικές), λόγω ελλείψεως πρωτογενών προτύπων, που απαιτούν οι ενόργανες, ενώ στον έλεγχο περιεκτικότητας των σκευασμάτων κατά τα τελευταία χρόνια άρχισαν να υπερτερούν οι ενόργανες τεχνικές αναλύσεως (φασματοφωτομετρικές, χρωματογραφικές, ηλεκτροχημικές κλπ.), λόγω της συνυπάρξεως εκδόχων και άλλων φαρμάκων στα σκευάσματα. Η ταυτοποίηση των φαρμάκων πετυχαίνεται με ενόργανες τεχνικές αναλύσεως (φασματοφωτομετρία υπεριώθρου και υπεριώδους, μέτρηση φυσικών σταθερών, όπως σημείου τήξεως, ειδικής στροφικής ικανότητας κλπ.), αλλά και με κλασικές τεχνικές ποιοτικής αναλύσεως, όπως χαρακτηριστικές αντιδράσεις ανόργανων ιόντων και οργανικών δραστικών ομάδων. Η δοκιμασία προσμείξεων, που γίνεται στην καθαρή πρώτη ύλη των φαρμάκων και των εκδόχων, πετυχαίνεται επίσης με κλασικές χημικές αντιδράσεις, που συνδυάζονται με σύγχρονες ενόργανες τεχνικές (χρωματογραφικές τεχνικές). Οι ενόργανες τεχνικές αναλύσεως (χρωματογραφικές, ανοσοχημικές κλπ.) μονοπωλούν την εφαρμογή στον προσδιορισμό φαρμάκων στα βιολογικά υγρά, εξαιτίας της μικρής συγκεντρώσεώς τους και της πολυπλοκότητας των δειγμάτων. Τέλος, στην ανάλυση των φαρμακευτικών δρογών πλεονεκτούν κυρίως οι ενόργανες τεχνικές αναλύσεως (χρωματογραφικές, φασματοφωτομετρικές, φθορισμομετρικές κλπ.).

Κύρια πλεονεκτήματα των ενόργανων τεχνικών αναλύσεως έναντι των κλασικών τεχνικών είναι η ταχύτητα, η μεγάλη ευαισθησία, η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων και την ανάλυση μικρών ποσοτήτων δείγματος, και η δυνατότητα αυτοματοποιήσεως διαφόρων σταδίων ή και ολόκληρης της αναλύσεως. Η εφαρμογή των ψηφιακών ηλεκτρονικών και των μικροϋπολογιστών στην αναλυτική οργανολογία συντέλεσε στην κατασκευή αυτοματοποιημένων οργάνων, που εκτελούν όλα σχεδόν τα στάδια μιάς αναλύσεως, από τη δειγματοληψία μέχρι την επεξεργασία των αναλυτικών δεδομένων και την αρχειοθέτησή τους. Οι ενόργανες τεχνικές αναλύσεως όμως μειονεκτούν κατά κανόνα έναντι των κλασικών τεχνικών ως προς το κόστος των απαιτούμενων οργάνων, την ακρίβεια (με την προϋπόθεση ότι υπάρχει επαρκής ποσότητα δείγματος για τις κλασικές τεχνικές) και κατά το ότι συνήθως απαιτούνται πρότυπες ουσίες ή διαλύματα για τη βαθμονόμηση των οργάνων και μάλιστα της ίδιας κατά το

δυνατόν συστάσεως προς τα δείγματα. ενώ στη σταθμική ανάλυση δεν απαιτούνται πρότυπες ουσίες και στην ογκομετρική ανάλυση χρησιμοποιείται μικρός αριθμός πρότυπων ουσιών για τις τιτλοδοτήσεις. Το μειονέκτημα αυτό είναι αρκετά έντονο στη φαρμακευτική ανάλυση, λόγω της ελλείψεως πρωτογενών προτύπων φαρμάκων, ενώ τα υψηλής καθαρότητας πρότυπα της Αμερικανικής φαρμακοποιίας (USP standards) και άλλων εθνικών φαρμακοποιιών είναι υψηλού κόστους.

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΕΝΟΡΓΑΝΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Οι κυριότερες ενόργανες τεχνικές αναλύσεως παρέχονται στον πίνακα 1-1. Αυτές ταξινομούνται, με βάση το μετρούμενο μέγεθος, σε τρεις γενικές κατηγορίες, κάθε μία από τις οποίες περιλαμβάνει διάφορες αναλυτικές τεχνικές.

Στην πρώτη κατηγορία υπάγονται οι ηλεκτροχημικές τεχνικές, στις οποίες μετρούνται με όργανα διάφορες ηλεκτρικές ιδιότητες. στη δεύτερη οι οπτικές τεχνικές, που βασίζονται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και δείγματος (μέτρηση εκπεμπόμενης ή Απορροφούμενης, ή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας κλπ.) και στην τρίτη κατηγορία οι τεχνικές, που δεν ανήκουν στις παραπάνω δύο κατηγορίες. Πολλές όμως από τις τεχνικές της τελευταίας κατηγορίας (χρωματογραφικές, ανοσοχημικές κλπ.) χρησιμοποιούν τεχνικές των προηγούμενων δύο κατηγοριών στο τελευταίο στάδιο της μετρήσεως.

Σε κάθε τεχνική ενόργανης αναλύσεως διακρίνουμε τα εξής στάδια: 1) Παραγωγή σήματος, 2) ανίχνευση του σήματος ή μετατροπή του με τη βοήθεια ενός *μεταλλάκτη* σε άλλο σήμα (άλλης μορφής ενέργειας), καταλληλότερο προς παρατήρηση ή μέτρηση, 3) ενίσχυση του σήματος, με τη βοήθεια ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (ενισχυτών) και παρουσίασή του ως απόκλιση μιάς βελόνας στην κλίμακα ενός οργάνου ή με ψηφιακή μορφή ή με μορφή μιάς γραμμής σε καταγραφέα. Το σήμα, που χρησιμοποιείται σ' ένα όργανο, παράγεται είτε από το δείγμα (π.χ. η εκπεμπόμενη κίτρινη ακτινοβολία υπό άτομα νατρίου που θερμάνθηκαν στη φλόγα ενός φλογοφωτομέτρου αποτελεί την πηγή του σήματος σ' αυτό). είτε από ειδική πηγή του οργάνου, ανεξάρτητα από το δείγμα, οπότε η τροποποίησή του από το δείγμα συσχετίζεται προς τη συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου συστατικού (π.χ. στην πολωσιμετρία, το σήμα είναι μία δέσμη πολωμένου φωτός, και η στροφή τον επιπέδου πολώσεώς της από το δείγμα συσχετίζεται προς τη σύσταση του δείγματος).

Ενόργανες τεχνικές αναλύσεως

Τεχνική

Μετρούμενο μέγεθος

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ

Ποτενσιομετρία

Δυναμικό

Κουλομετρία

Ποσότητα ηλεκτρισμού

Πολαρογραφία

Ένταση ρεύματος

Αμπερομετρία

Ένταση ρεύματος

Ηλεκτρανάλυση(ηλεκτρόλυση)

Βάρος

Αγωγιμομετρία

Αγωγιμότητα

Τεχνικές υψηλών συχνοτήτων

Χωρητικότητα

ΟΠΤΙΚΕΣ

Φλογοφωτομετρία

Εκπεμπόμενη ακτινοβολία

Φασματοσκοπία εκπομπής

Εκπεμπόμενη ακτινοβολία

Φθορισμομετρία(ακτίνων X, υπερ-
ιώδους, ορατού) Φωσφοριμετρία

Εκπεμπόμενη ακτινοβολία

Χημειοφωταύγεια,

Βιοχημειοφωταύγεια

Εκπεμπόμενη ακτινοβολία

Χρωματομετρία

Απορροφούμενη ακτινοβολία

Φασματοφωτομετρία απορροφήσεως
(ακτίνων X, υπεριώδους, ορατού,
υπερύθρου)

Απορροφούμενη ακτινοβολία

Φασματοφωτομετρία ατομικής
υπορροφήσεως

Απορροφούμενη ακτινοβολία

Φασματοσκοπία πυρηνικού

Μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Απορροφούμενη ακτινοβολία

Φασματοσκοπία Raman

Σκεδαζόμενη ακτινοβολία

Νεφελομετρία

Σκεδαζόμενη ακτινοβολία

Θολωσιμετρία

Εξασθένιση διερχόμενης ακτινοβολία

Πολωσιμετρία

Στροφή επιπέδου πολωμένου φωτός

Κυκλικός διχρωϊσμός

Στροφή κυκλικά πολωμένου φωτός

Διαθλασιμετρία

Δείκτης διαθλάσεως

ΕΙΔΙΚΕΣ

Κινητικές-Ενζυμικές τεχνικές

Ταχύτητα αντιδράσεως

Θερμομετρικές Τεχνικές (θερμοσταθμική, διαφορική θερμοσταθμική ή θερμική ανάλυση)

Μεταβολή βάρους ή ταχύτητα μεταβολής βάρους ή θερμότητα

Ραδιοχημικές τεχνικές
Φασματομετρία μαζών

Εκπεμπόμενη ακτινοβολία α, β, γ
Λόγος μάζα; προς φορτίο προϊόντων
αποσυνθέσεως

Χρωματογραφικές τεχνικές

Φυσικοχημικές ιδιότητες της
προσδιοριζόμενης ουσίας (μετά
διαχωρισμό)

Ανοσοχημικές τεχνικές

Φυσικοχημικές ιδιότητες (μετά
από αντίδραση αντιγόνου-αντισώματος)

Μικροβιολογικές τεχνικές

Φυσικοχημικές ιδιότητες μετά από δράση σε
καλλιέργεια μικροβίων

Πίνακας 1-1 Χημικές και φυσικές ιδιότητες που αξιοποιούνται στις ενόργανες μεθόδους

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ
Εκπομπή ακτινοβολίας :	Φασματοσκοπία εκπομπής (ακτινών –X υπεριώδους ορατού, ηλεκτρονιακή Auger), φθορισμός φωσφορισμός και φωταύγεια (ακτινών –X υπεριώδους και ορατού)
Απορρόφηση ακτινοβολίας	Φασματοφωτομετρία και φωτομετρία (ακτινών – X υπεριώδους ορατού υπερύθρου), φωτοακουστική φασματομετρία, φασματομετρίες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και συντονισμού ηλεκτρονιακού spin
Σκέδαση ακτινοβολίας	Θολωσιμετρία, νεφελομετρία, φασματοσκοπία RAMAN
Διάθλαση ακτινοβολίας	Διαθλασομετρία, συμβολομετρία
Περίθλαση ακτινοβολίας	Μέθοδοι περίθλασης ακτινών –X και ηλεκτρονίων
Στροφή ακτινοβολίας	Πολωσιμετρία, οπτική στροφική διασπορά, κυκλικός διχρωισμός
Ηλεκτρικό δυναμικό	Ποτενσιόμετρα , χρονοποτενσιομετρα
Ηλεκτρικό φορτίο	Κουλομετρία
Ηλεκτρικό ρεύμα	Αμπερομετρία
Ηλεκτρική αντίσταση	Αγωγιμομετρία
Μάζα	Βαρυμετρία (μικροζυγός κρυστάλλου χαλαζία)
Λόγος μάζας –προς-φορτίο	Φασματομετρία μαζών
Ταχύτητα αντίδρασης	Κινητικές μέθοδοι
Θερμικά χαρακτηριστικά	Θερμική βαρυμετρία και τιτλομετρία, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης , διαφορικές θερμικές αναλύσεις, μέθοδοι
Ραδιενέργεια	Μέθοδοι ενεργοποίησης και ισοτοπικής αραίωσης

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΕΝΟΡΓΑΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Ταξινόμηση με βάση το μετρούμενο μέγεθος :

- A. Οπτικές μέθοδοι (φασματομετρικές, μη φασματομετρικές)
- B. Ηλεκτρομετρικές μέθοδοι
- C. Χρωματογραφικές μέθοδοι
- D. Θερμοαναλυτικές μέθοδοι
- E. Συνδυασμένες τεχνικές.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1. Για την μετρούμενη φυσική/χημική ποσότητα
2. Προέλευση φυσικής ποσότητας
3. Σχεδιασμός συσκευής και φύση της απόκρισης
4. Επεξεργασία σήματος και σχέση μεταξύ αποτελέσματος και μετρούμενης ιδιότητας .

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

- 1.Λειτουργία συσκευής
 - 2.Μετρήσεις εντός κλίμακας
 - 3.Παραδείγματα ανάλυσης
- Κατάταξη αναλυτικών μεθόδων :
 - ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ:(παρουσία αναλύτη στο δείγμα)
 - ΠΟΣΟΤΙΚΕΣ:(Το αποτέλεσμα είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του αναλύτη)
 - Προεργασία : χημική εκχύλιση, απόσταξη, διαχωρισμός, πηγατοποίηση

ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ		ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ
ΠΟΙΟΤΙΚΗ:	Ταυτοποίηση: από το χρώμα, ενδείκτες, σημεία βρασμού, οσμή	Χρωματογραφία, ταυτοποίησης με μέτρηση φυσικής ιδιότητας (φασματοσκοπία)
ΠΟΣΟΤΙΚΗ:	Μάζα, όγκος	Μέτρηση ποσότητας και καθορισμός της σχέσης μεταξύ μέτρησης και συγκέντρωσης του αναλύτη (Συχνά χρησιμοποιείται η ίδια μέθοδος για ποσοτική και ποιοτική ανάλυση)

ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΗ ΑΡΧΗ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Τα χαρακτηριστικά στάδια κάθε τύπου μετρήσεως με τη βοήθεια μιας ηλεκτρονικής διατάξεως είναι τα ακόλουθα :

- 1. Παράγωγη σήματος:** η μετρούμενη ποσότητα μπορεί να προϋπάρχει παράγεται έμμεσα κατόπιν αλληλεπιδράσεως μιας άλλης ποσότητας στο μετρούμενο σύστημα (π.χ. ατομική εκπομπή με θερμική ενέργεια).
- 2. Ανίχνευση:** ή μετάλλαξη του σήματος προς μια ηλεκτρική ποσότητα. Ο μεταλλάκτης θα αναλάβει την κωδικοποίηση της μετρούμενης ποσότητας σε ποσότητα ηλεκτρικής περιοχής. Η επιλογή του μεταλλάκτη θα εξαρτηθεί από τον απαιτούμενο βαθμό εκλεκτικότητας ευαισθησίας και ταχύτητας αποκρίσεως.
- 3. Ενίσχυση του παραγόμενου ηλεκτρικού σήματος:** το αντιπροσωπευτικό της μετρούμενης ποσότητας ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο του μεταλλάκτη σπάνια έχει την απαραίτητη τιμή → ενίσχυση (μεγαλύτερη δυνατή μείωση θορύβου)
- 4. Επεξεργασία:** ή τροποποίηση (processing, modification). Επεξεργασία του σήματος ώστε να παρουσιαστεί σε καταλληλότερη μορφή (απαλλαγή από θορύβους , η προσθαφαίρεση σταθερών ποσοτήτων για να γίνουν αντιληπτές μικροδιακυμάνσεις , παραγωγή , λογαρίθμηση).
- 5. Παρουσίαση:** (display) παρουσιάζεται το τελικό αποτέλεσμα αναλογικά ή ψηφιακά.
- 6. Αποθήκευση:** (storage) σήματος ως αλληλουχία διακριτών σημείων στη μνήμη του υπολογιστή
- 7. Αναπαραγωγή:** του σήματος για περαιτέρω επεξεργασία σύγκριση, ανάλυση.

Η διαδικασία της μέτρησης δεν πρέπει να επιδρά στην τιμή της μετρούμενης ποσότητας ή στον τρόπο μεταβολής της.

(π.χ. ταχύτητα χημικής αντίδρασης παρακολουθείται ποτενσιομετρικά με ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η κατάλυση της αντίδρασης λόγω Pt)
Φαινόμενα στα οποία βασίζονται οι ενόργανες μέθοδοι είναι γνωστά – η αξιοποίησή τους καθυστέρησε επειδή δεν υπήρχε αξιόπιστη και απλή ορολογία.

→ Η ανάπτυξη των σύγχρονων ενόργανων μεθόδων ακολούθησε παράλληλα την ανάπτυξη των ηλεκτρονικών συσκευών και υπολογιστών

ΟΡΓΑΝΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ = Μετατρέπει την ιδιότητα που κρύβεται στα φυσικά ή χημικά χαρακτηριστικά του αναλυτή σε πληροφορία στην οποία χειριζόμαστε και ερμηνεύουμε.

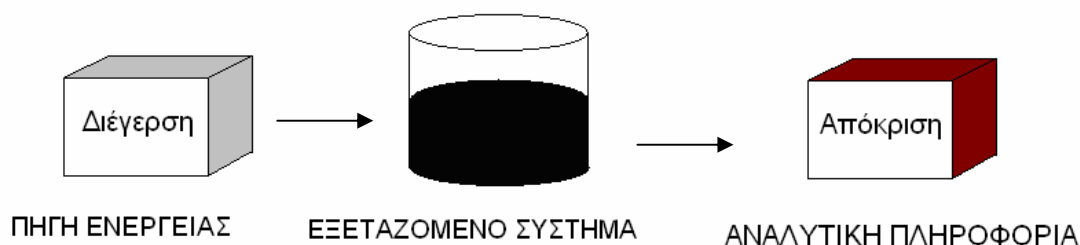
➤ Μέσο επικοινωνίας μεταξύ εξεταζόμενου συστήματος και ερευνητή.

Για την παραγωγή της επιθυμητής πληροφορίας από τον αναλυτή είναι απαραίτητη μια διέγερση – ερέθισμα.

Πηγή ενέργειας για την **διέγερση** και για να παράγει ένα μετρήσιμο σήμα *απόκρισης*

(Η/Μ, ηλεκτρική, μηχανική, πυρηνική, θερμοκρασία...)

Π.χ. ατομική εκπομπή → αύξηση T → διέγερση ατόμων → αποδιέγερση, εκπομπή Η/Μ ακτινοβολία = η μετρούμενη από το όργανο ποσότητα.



Σχηματική παρουσίαση της γενικής διαδικασίας μιας ενόργανης μέτρησης

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ – ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΕΣ – ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Ανιχνευτής (detector): συσκευή (μηχανική, ηλεκτρική, χημική) που ταυτοποιεί, καταγράφει ή δείχνει μια αλλαγή σε μία από τις μεταβλητές του περιβάλλοντος της (πίεση, θερμοκρασία φορτίο, ακτινοβολία)

Μεταλλάκτης (transducer): ειδικά ανιχνευτές, οι οποίοι μετατρέπουν πληροφορίες μη ηλεκτρικών περιοχών σε πληροφορίες ηλεκτρικών περιοχών και αντιστρόφως.

(φωτοδιοδοί φωτοπολλαπλασιαστές, φωτοανιχνευτές: ακτινοβολία → τάση)

Η μαθηματική σχέση που συνδέει το ηλεκτρικό σήμα εξόδου με την προσπίπτουσα ακτινοβολία, θερμοκρασία, δύναμη, μαγνητικό πεδίο, αποτελεί την **ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ** του μεταλλάκτη.

Αισθητήρας (sensor) : μεταλλάκτης συζευγμένος μία φάση η οποία αναλαμβάνει την εκλεκτική αναγνώριση (ηλεκτρόδια ιόντων, αισθητήρες οπτικών ινών οξυγόνου κλπ.) Π.χ. ουσία που αποκρίνεται εκλεκτικά σε συγκεκριμένο χημικό ή φυσικό χαρακτηριστικό του υπό μελέτη δείγματος.

ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΑΝΑΓΝΩΣΗΣ

Μεταλλάκτης ο οποίος μετατρέπει την ηλεκτρονική πληροφορία αντιληπτή από τον παραλήπτη.

Μεταλλαγμένο σήμα έχει τη μορφή αλφαριθμητικού στοιχείου , καταγραφήματος σε οθόνη , σειρά αριθμών σε ψηφιακό όργανο ανάγνωσης γράφημα σε καταγραφέα μαύρισμα film, θέση βελόνας.

Μικροεπεξεργαστές και υπολογιστές στα όργανα

Τα σύγχρονα αναλυτικά όργανα περιλαμβάνουν ή συνδέονται με μία ή περισσότερες εξελιγμένες ηλεκτρονικές συσκευές και μετατροπείς περιοχών δεδομένων : τελεστικοί ενισχυτές , ολοκληρωμένα κυκλώματα, A/D, D/A , μετατροπείς απαριθμητές , υπολογιστές .

Αισθητήρας ειδικού ενδιαφέροντος : μικροζυγός κρυστάλλου χαλαζία quartz crystal microbalance, QCM βασίζεται στα πιεζοηλεκτρικά χαρακτηριστικά του χαλαζία:

Μηχανική παραμόρφωση → ηλεκτρικό δυναμικό κατά μήκος της επιφάνειας του.

Ηλεκτρική τάση → παραμόρφωση κρυστάλλου .

Σύνδεση με κατάλληλο κύκλωμα → ταλάντωση κρυστάλλου σε συχνότητα χαρακτηριστική της ΜΑΖΑΣ και του ΣΧΗΜΑΤΟΣ του.

Επικάλυψη κρυστάλλου με πολυμερές που απορροφά επιλεκτικά ορισμένα μόρια → παρουσία μορίων αυτών μειώνει την f συντονισμού.

(κατά την εκκροφήση των μορίων ο κρύσταλλος επιστρέφει στην f)

$$\Delta f = \frac{Cf^2 \Delta M}{A} \Rightarrow \Delta M = \dots$$

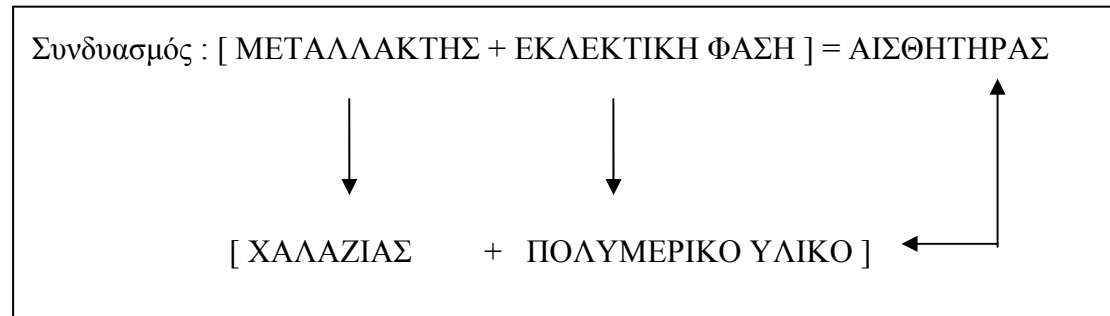
M = μαζα κρυστάλλου , A = επιφάνεια , f = συχνότητα ταλάντωσης,
C = σταθερά

- Μέτρηση πολύ μικρών αλλαγών στην ΜΑΖΑ του κρυστάλλου εάν μετρηθεί με ακρίβεια η Δf ($\sim 10^{-7}$) → Όριο ανίχνευσης $\sim 10^{-12}$ gr

(Ανίχνευση αέριας φάσης αναλυτών)

ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΗΣ (= Μετασχηματίζει την ιδιότητα του αναλύτη (= μάζα) σε μεταβολή ηλεκτρικής ποσότητας (= συχνότητα συντονισμού))

Διαφορά : **Μεταλλάκτη ~ Αισθητήρα**



ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ – ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ – ΜΟΝΑΔΕΣ

Συστήματα (system) : σύνολο μονάδων και εξαρτημάτων που με κατάλληλη φυσική τοποθέτηση επιτρέπουν τη μέτρηση ή τον έλεγχο διαφόρων φυσικών ή χημικών ποσοτήτων .

Διάταξη (configuration) : είναι η συγκεκριμένη φυσική τοποθέτηση και σύνδεση των μονάδων ενός συστήματος.

Μονάδα (unit) : είναι το δομικό τμήμα μιας διατάξεως που εκτελεί μια συγκεκριμένη λειτουργία απαραίτητη για τη συνολική λειτουργία της διατάξεως και χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες ιδιότητες.

ΣΥΝΔΕΣΗ ΜΟΝΑΔΩΝ – ΤΜΗΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Σύνδεση μονάδων σε μία διάταξη : Ωστε να επιτρέπεται η ροή.

1. Πληροφορίας ή συντονισμός των λειτουργιών με τη *μέγιστη δυνατή*
2. Απόδοση και *ελάχιστη παραμόρφωση*

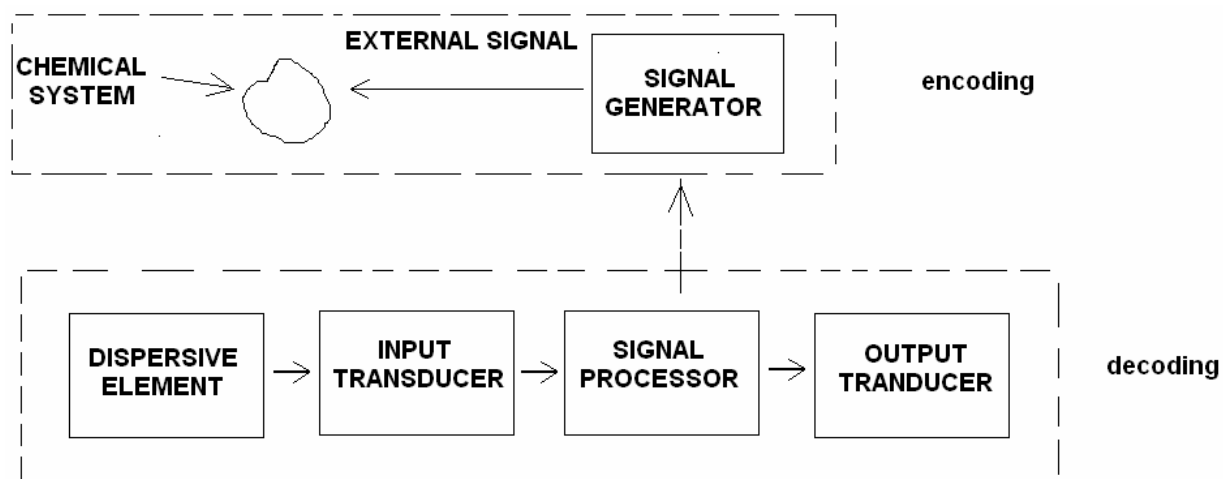
Σύνδεση (connection) : ή ζεύξη (coupling) : ηλεκτρονική,θερμική , μηχανική , επαγωγική κλπ.

- **Μονάδες μαύρα κουτιά** : γνωστές ιδιότητες χαρακτηριστικά λειτουργίας εσωτερική δομή άγνωστη ή αδιάφορη
- **Block diagram**: παραστατικό διάγραμμα με πληροφορίες για το ποιες μονάδες απαρτίζουν την διάταξη, την αλληλουχία τους και την μεταξύτους σύνδεση.

ΣΗΜΑ - ΚΩΔΙΚΟΠΟΙΗΣΗ

Σήμα (signal) είναι η φυσική , χημική , ή ηλεκτρική ποσότητα με τη μορφή της οποίας μεταβιβάζεται η πληροφορία από μονάδα σε μονάδα.

Κωδικοποίηση (encoding) :είναι η διαδικασία μετατροπής της πληροφορίας από το ένα σύστημα στο άλλο .



ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΟΝΑΔΩΝ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΙΣΟΔΟΥ

- **Τύπος σήματος** εισόδου (ακτινοβολία, ένταση μαγνητικού πεδίου, θερμοκρασία, τάση ...)
- **Χρήσιμη περιοχή** (useful range) σήματος εισόδου.
Κατωφλίο σήματος (threshold) θεωρείται το μέγεθος σήματος που δίνει το πρώτο αποτέλεσμα στο σήμα εξόδου του μεταλλάκτη ή της εξόδου.
Ανώτερο όριο θεωρείται το μέγεθος του σήματος εισόδου που πέραν από αυτό δεν ισχύουν πλέον τα χαρακτηριστικά μεταφοράς της μονάδας. Η μονάδα περιέχεται σε κατάσταση κόρου (saturation) αρχίζει η παραμόρφωση (distortion) του σήματος εξόδου, επιταχύνεται η φυσική φθορά της μονάδας ή των συνδεδεμένων με αυτή.
- **Εμπέδηση** εισόδου (input impedance) καθορίζει τις συνθήκες καλύτερης συνδέσεως των μονάδων (ωμική ή συνθέτη αντίσταση εισόδου)

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΞΟΔΟΥ

- Τύπος
- Χρήσιμη περιοχή (κάτω όριο → επίπεδο θορύβου, Άνω όριο → παραμόρφωση)
- Εμπέδηση εξόδου (Ζεύξη με την επόμενη μονάδα ώστε να επιτευχθεί η αποτελεσματικότερη μεταφορά σήματος).

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Τα χαρακτηριστικά μεταφοράς μιας μονάδας αποδίδουν την εξάρτηση του σήματος εξόδου της μονάδας από την τρέχουσα τιμή και τα χρονικά χαρακτηριστικά (π.χ. συχνότητα), του σήματος εισόδου και συνοψίζονται στα εξής:

1. Συνάρτηση μεταφοράς (transfer function). Εάν I_i είναι η τιμή του σήματος εξόδου, τότε η σχέση που συνδέει τις δύο ποσότητες αποτελεί τη συνάρτηση μεταφοράς της μονάδας

$$I_o = f(I_i)$$

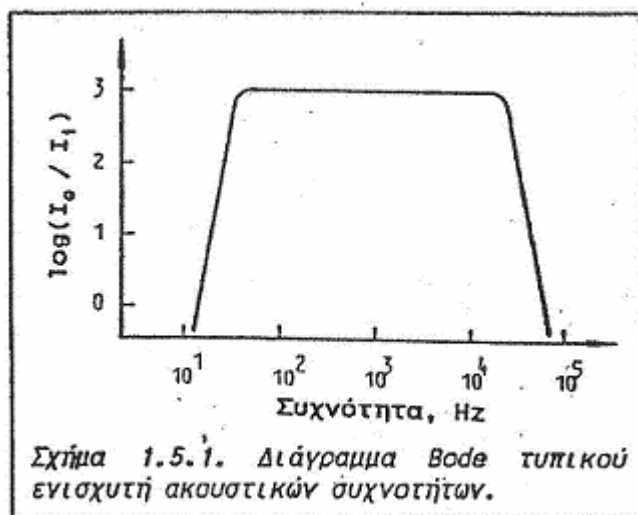
Παράγωγο χαρακτηριστικό είναι η ευαισθησία S (sensitivity) της μονάδας, που ορίζεται από την εξίσωση

$$S = dI_o/dI_i$$

Η ευαισθησία δεν πρέπει να συγχέεται με το όριο ανιχνεύσεως (detection limit), που γενικά ορίζεται ως η ελάχιστη τιμή του σήματος εισόδου, που διαφοροποιεί σε καθορισμένο επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας την τιμή του σήματος εξόδου, από το επίπεδο θορύβου.

Εάν οι ποσότητες εισόδου και εξόδου είναι ίδιες, τότε η μονάδα ονομάζεται ενισχυτής (amplifier). Στους ενισχυτές η ευαισθησία είναι καθαρός αριθμός (δεν έχει διαστάσεις) και ονομάζεται συντελεστής ενισχύσεως ή απολαβή (gain).

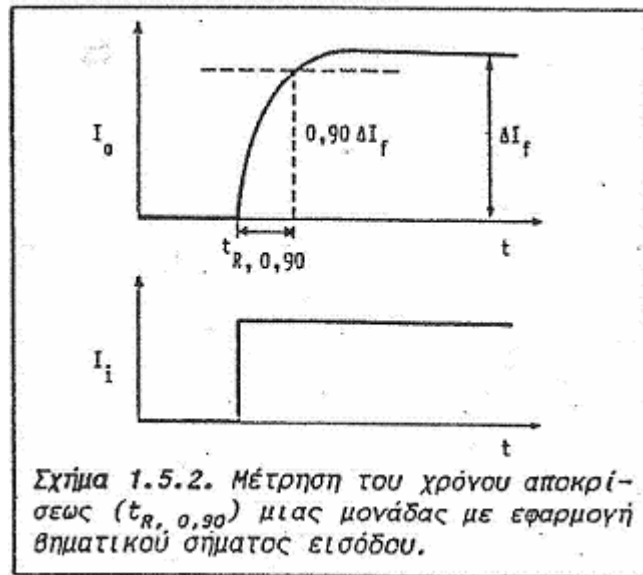
2. Απόκριση συχνότητας (frequency response). Ο προηγούμενος ορισμός της συνάρτησης μεταφοράς υποδηλώνει μονοσήμαντη αντιστοιχία τιμής σήματος εισόδου I_1 και τιμής σήματος εξόδου I_0 (δηλαδή) για μια τιμή I_1 αντιστοιχεί μία τιμή I_0). Τούτο δεν ισχύει σε πολλές περιπτώσεις και αυτό οφείλεται στο ότι ορισμένα χαρακτηριστικά του σήματος εισόδου, όπως η συχνότητα του, επιδρούν σημαντικά στη σχέση των σημάτων εισόδου και εξόδου. Αυστηρότερη μαθηματική διατύπωση της συναρτήσεως μεταφοράς, περιλαμβάνει ως παράμετρο και τη συχνότητα του σήματος εξόδου.



Η εξάρτηση του σήματος εξόδου από τη συχνότητα του σήματος εισόδου αποδίδεται, σε ικανοποιητικό βαθμό με τα διαγράμματα bode, που είναι γραφικές παραστάσεις του λογαρίθμου του λόγου I_0/I_1 , ως προς το λογάριθμο της συχνότητας του σήματος εισόδου f .

Στο σχήμα 1.5.1. δείχνεται ένα τυπικό διάγραμμα bode ενός ενισχυτή. Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι ο ενισχυτής του παραδείγματος, διατηρεί σταθερή την απολαβή στην περιοχή των συχνοτήτων 50-20000 Hz.

3. Χρόνος αποκρίσεως (response time) .Κάθε μονάδα, για κατασκευαστικούς λόγους ή λόγω της αρχής λειτουργίας της, παρουσιάζει σε μικρό ή μεγάλο βαθμό αδράνεια σε ταχείς μεταβολές του συστήματος.



Τα αίτια της αδράνειας στην απόκριση μίας μονάδας μπορούν να είναι πολλά και σύνθετα . Στις μονάδες που χειρίζονται ή παράγουν ηλεκτρικά σήματα, αυτή η αδράνεια οφείλεται σε χωρητικότητες ή επαγωγές που παρεμβάλλονται στην πορεία του σήματος μέσω αυτών αλλά ακόμη και στην ορισμένη ταχύτητα κίνησης των ηλεκτρικών φορτίων στους ηλεκτρικούς αγωγούς.

Σε χημικούς μεταλλάκτες , όπως π.χ. στους ποτενσιομετρικούς ενισχυτές η αδράνεια οφείλεται κυρίως αργή αποκατάσταση ετερογενών ισορροπιών και σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας , που εξελίσσονται με σχετική βραδύτητα .

Σε ηλεκτρομηχανικές μονάδες , όπως π.χ. στους καταγραφείς αναλογικά όργανα μετρήσεων (όργανα βελόνας) , η αδράνεια οφείλεται κυρίως στη μηχανική αδράνεια και στις τριβές των κινούμενων εξαρτημάτων.

Χρόνος αποκρίσεως μιας μονάδας είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε το σήμα εξόδου να διατρέξει κατά ποσοστό 100· α % το διάστημα μεταξύ της αρχικής και τελικής θέσεως ισορροπίας , μετά από μία βηματική μεταβολή του σήματος εισόδου.

Συνήθως οι τιμές του α είναι 0,90 και 0,95 και 0,99 και ο χρόνος αποκρίσεως συμβολίζεται γενικά ως $t_{R, 0,95}$. Στο σχήμα 1.5.2 δείχνεται ο τρόπος μετρήσεως του χρόνου αποκρίσεως μιας μονάδας.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μεταβολή του σήματος εξόδου προσεγγίζεται ικανοποιητικά ή και επακριβώς, από εκθετική εξίσωση της μορφής

$$\Delta i_t = \Delta i_f (1 - e^{-t/\tau})$$

όπου ΔI_f είναι το μέγεθος της μεταβολής του σήματος εξόδου μετά από (θεωρητικά) άπειρο χρόνο . Η σταθερά τα ονομάζεται χρονοσταθερά (time constant) της μονάδας και αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί το 63% ($0,63 = 1 - e^{-1}$) της μεταβολής.

Ο χρόνος απόκρισας εξαρτάται συχνά από το μέγεθος της τελευταίας και από τη φορά της μεταβολής. Τυπικό παράδειγμα αποτελούν τα εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων που ως αμετάλλακτες ενεργότητας ιόντων (σε δυναμικό), κατά κανόνα αποκρίνονται ταχύτερα σε μεταβολές που πραγματοποιούνται σε μεγάλα επίπεδα ενεργοτήτων και όταν η μεταβολή είναι αυξητική.

4. Κρουστική απόκριση (βλ. παρακάτω).

5. Ολίσθηση (drift). Η ολίσθηση είναι μια μονοκατευθυνόμενη μεταβολή του σήματος εξόδου μιας μονάδας, που δεν αντιπροσωπεύει αντίστοιχη μεταβολή του σήματος εισόδου το οποίο μπορεί να είναι σταθερό. Τα περισσότερο συνηθισμένα αίτια της ολίσθησης είναι η έλλειψη θερμικής εξισορρόπησης μονάδας και οι ελαττωματικοί μεταλλάκτες.

Η ολίσθηση είναι ένα εξαιρετικά ανεπιθύμητο φαινόμενο, εισάγει ανεπιθύμητες συνιστώσες στο μετρούμενο σήμα και γενικά οδηγεί σε μέτρηση ελέγχου (out of control). Θεωρείται και αντιμετωπίζεται ως ένας χαμηλόσυχνου θορύβου (θόρυβος $1/f$)

6. Εκλεκτικότητα (selectivity). Η εκλεκτικότητα αφορά κυρίως μεταλλάκτες και εκφράζεται με ποικιλία τρόπων, ανάλογα με το είδος του μεταλλάκτη και τη φύση του σήματος εισόδου. Η εκλεκτικότητα αποτελεί το μέτρο της εξειδίκευσης της απόκρισας του μεταλλάκτη προς τη μετρούμενη ποσότητα.

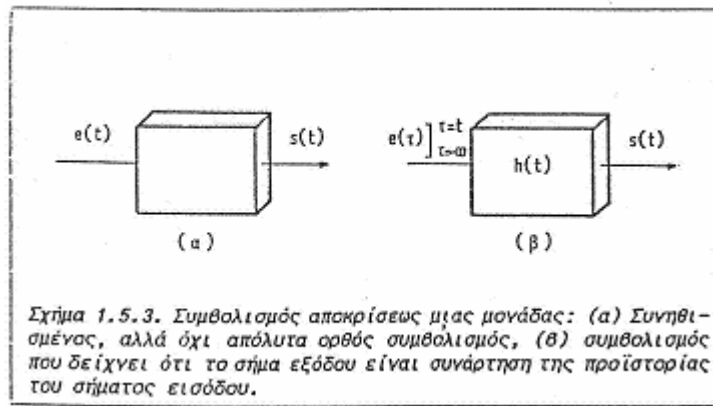
Εάν δεν ορίζεται διαφορετικά, ως συντελεστής εκλεκτικότητας (selectivity coefficient) ενός μεταλλάκτη ως προς την ποσότητα A σε σχέση με ομοειδή ποσότητα B , $K_{A,B}$, θεωρείται ο λόγος των ευαισθησιών του μεταλλάκτη ως προς τις δύο ποσότητες εισόδου, δηλαδή είναι

$$K_{A,B} = S_B / S_A$$

και όσο μικρότερος είναι ο συντελεστής εκλεκτικότητας, τόσο εκλεκτικότερος είναι ο μεταλλάκτης προς την ποσότητα A , σε σχέση με την ποσότητα B .

Κρουστική απόκριση μονάδας

Από τα προηγούμενα προκύπτει ότι η τρέχουσα τιμή του σήματος εξόδου είναι μονοσήμαντη εξάρτηση του σήματος εισόδου και της συχνότητάς του. Αυτή η θεώρηση καλύπτει σχεδόν το σύνολο των περιπτώσεων, αλλά δεν αποδίδει πλήρως την πραγματικότητα ιδιαίτερα σε περιπτώσεις, που το σήμα προβλέπεται να περιέχει απότομες μεταβολές ή ταχύτατες αυξομειώσεις.



Το σήμα εξόδου μιας μονάδας δεν είναι η συνάρτηση της προϊστορίας του σήματος εισόδου. Αυτή η γενική θεώρηση αποδίδεται παραστατικά στο σχήμα 1.5.3

Η χρονική συνάρτηση του σήματος εξόδου ή απλά η συνάρτηση εξόδου (output function), $s(t)$, είναι το αποτέλεσμα συνελίξεως της συναρτήσεως εισόδου (input function) $e(t)$, και της συναρτήσεως κρουστικής αποκρίσεως (impulse response function), $h(t)$, της μονάδας.

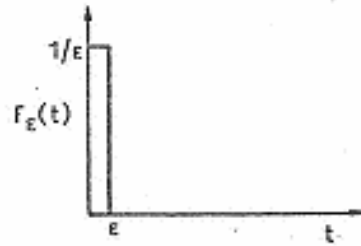
Η μορφή της $h(t)$ εξαρτάται από τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της μονάδας και είναι σημαντικό χαρακτηριστικό μεταφοράς μιας μονάδας, τουλάχιστον για τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν.

Στο παράδειγμα 1-1 περιγράφεται μια γραφική μέθοδος με την οποία μπορεί να εκτιμηθεί και να σχεδιαστεί η μορφή της αναμενόμενης συναρτήσεως εξόδου για δεδομένες μορφές συναρτήσεως εισόδου και κρουστικής αποκρίσεως μιας μονάδας. Η γραφική μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σχετικά απλές μορφές συνελισσομένων συναρτήσεων. Σε αντίθετη περίπτωση πρέπει να ακολουθηθεί αναλυτική τεχνική με βάση την εξίσωση ορισμού της συνελίξεως.

Η συνάρτηση κρουστικής αποκρίσεως της ιδανικής μονάδας είναι χρονικά απεριόριστα στενή και σε πλάτος απεριόριστα υψηλή. Σε κάθε περίπτωση, η ολική επιφάνεια της κρουστικής αποκρίσεως (ολοκλήρωμα από t έως άπειρο) είναι ίση με τη μονάδα.

Η συνάρτηση κρουστικής αποκρίσεως της ιδανικής μονάδας είναι η συνάρτηση δέλτα (delta function), γνωστή και ως συνάρτηση Dirac, που συμβολίζεται ως $\delta(t)$. Η συνάρτηση $\delta(t)$ είναι οριακή κατάσταση συναρτήσεως $f_e(t)$ που ορίζεται ως εξής:

$$F_\epsilon(t) = \begin{cases} 1/\epsilon & 0 \leq t \leq \epsilon \\ 0 & t > \epsilon \end{cases} \quad \text{με μορφή :}$$



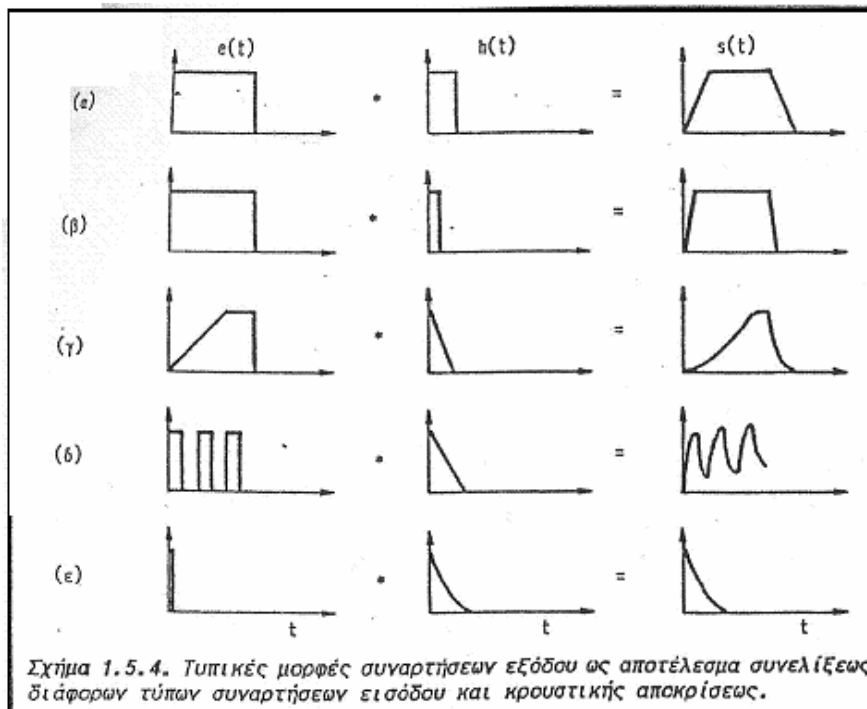
και είναι

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} F_\epsilon(t) = \delta(t)$$

$$\text{Προφανώς ισχύει ότι : } \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t) dt = 1 .$$

Στην περίπτωση που η συνάρτηση κρουστικής αποκρίσεως της μονάδας είναι η συνάρτηση $\delta(t)$ τότε οι συναρτήσεις εισόδου και εξόδου ταυτίζονται , επειδή ισχύει η εξής ιδιότητα της συνελιξέως:

$$S(t) = e(t) * \delta(t) = e(t)$$



Για την προσεγγιστική εξερεύνηση της μορφής της συναρτήσεως κρουστικής αποκρίσεως μίας πραγματικής μονάδας , αρκεί να εισαχθεί σήμα εισόδου , που να προσεγγίζει τη συνάρτηση $\delta(t)$. Στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση εξόδου θα προσεγγίζει τη συνάρτηση κρουστικής αποκρίσεως της μονάδας , επειδή :

$$S(t) = \delta(t) * h(t) = h(t)$$

Στο σχήμα 1.5.4 δείχνονται παραστατικά τα αποτελέσματα της συνελίξεως για διαφόρους τύπους συναρτήσεων εισόδου και κρουστικής αποκρίσεως. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση (δ), όπου αλληλουχία ισοϋψών παλμών στην έσοδο της μονάδας, προκαλεί την εμφάνιση κορυφών με φαινομενικά συνεχώς αυξανόμενο ύψος.

Ενώ η πράξη της συνελίξεως δύο συναρτήσεων είναι πάντοτε εφικτή, δεν ισχύει το ίδιο και για την αντίστροφη πράξη, δηλ. την αποσυνέλιξη (ή αποσυγκερασμό) (deconvolution). Δηλαδή ακόμη και εάν είναι γνωστή η κρουστική απόκριση της μονάδας, για δεδομένη συνάρτηση εξόδου δεν είναι πάντοτε εφικτός ο υπολογισμός της μορφής της συναρτήσεως εισόδου.

Παράδειγμα

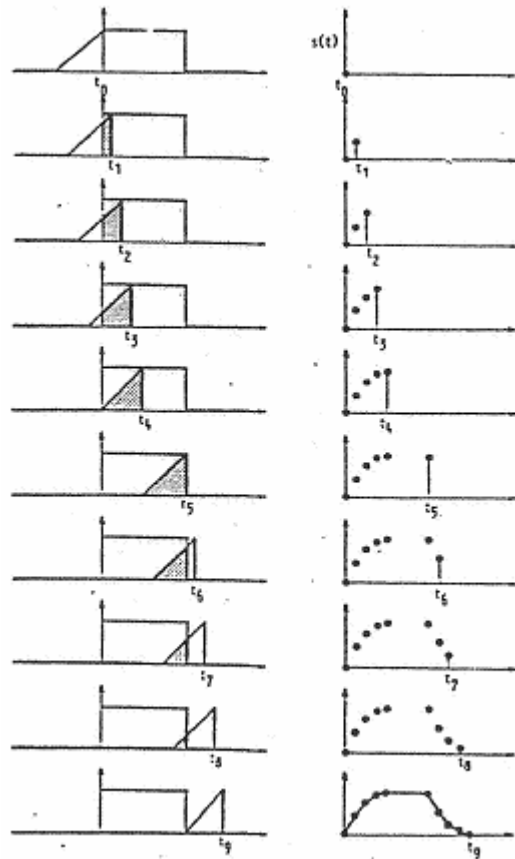
Να σχεδιαστεί η αναμενόμενη μορφή της συναρτήσεως εξόδου μίας μονάδας για τις παρακάτω μορφές συναρτήσεων εισόδου και κρουστικής αποκρίσεως.



Λύση:

Η γραφική μέθοδος προβλέπει αναδίπλωση της γραφικής παραστάσεως μιας από τις δύο συναρτήσεις (εδώ της $h(t)$) και βαθμιαία διείδυση στη παράσταση της άλλης (εδώ της $e(t)$). Σε κάθε στιγμιότυπο υπολογίζεται το συνολικό εμβαδόν του σημείο προς σημείο γινομένου των δύο συναρτήσεων.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, επειδή $e(t)$ έχει τιμές 1 ή 0, το συνολικό εμβαδόν του γινομένου συμπίπτει με το εμβαδόν της κοινής επιφάνειας.



Η χρονική εξέλιξη της συναρτήσεως εξόδου $s(t)$ δείχνεται στα παραπλεύρως δέκα στιγμιότυπα . Τα σημεία της $s(t)$, ορίζονται από τους χρόνους και τα αντίστοιχα εμβαδά των σκιερών επιφανειών, ενώνονται με ομαλές καμπύλες και προκύπτει η αναμενόμενη μορφή της συναρτήσεως εξόδου.

Είναι προφανής η παραμορφωτική δράση της συνελίξεως , που οφείλεται στο σχετικά μεγάλο εύρος της συναρτήσεως κρουστικής αποκρίσεως. Χαρακτηριστική είναι η σχεδόν εκθετική αύξηση και μείωση του σήματος εξόδου (autoranging). ακόμη, για να αυξηθεί η εμπέδηση εισόδου του βολτομέτρου ως μονάδα εισόδου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ενισχυτής οργανολογίας.

ΘΟΡΥΒΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥ

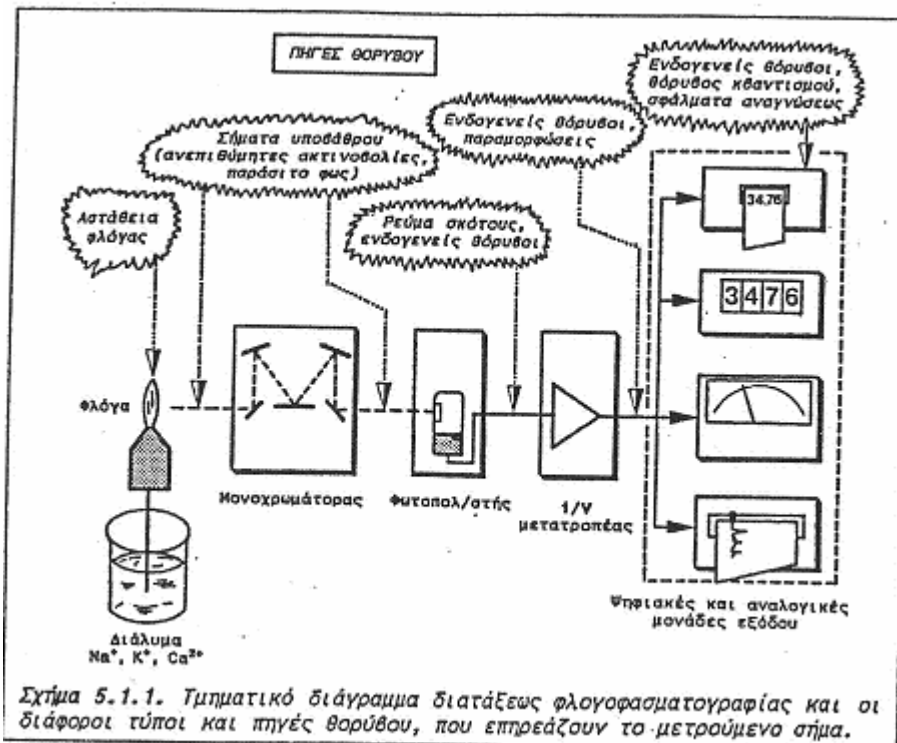
Μια από τις πλέον επιθυμητές ιδιότητες ενός οργάνου μετρήσεων μιας φυσικής ή χημικής ποσότητας, είναι η ικανότητα διακρίσεως της πραγματικής τιμής της ποσότητας μέσα από ανεπιθύμητα σήματα.

Ως σήμα (signal) ορίζεται το επιθυμητό τμήμα του παρατηρούμενου ολικού σήματος, που είναι αναπροσωπευτικό της πραγματικής τιμής της μετρούμενης ποσότητας.

Ως Θόρυβος (noise) ορίζεται το ανεπιθύμητο τμήμα του παρατηρούμενου ολικού σήματος και δεν συνδέεται με κανένα γνωστό τρόπο με τη μετρούμενη ποσότητα.

Σε πολλές περιπτώσεις ο Θόρυβος έχει καθορισμένη προέλευση και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, η γνώση των οποίων μπορεί να συμβάλλει αποτελεσματικά στην αντιμετώπισή του.

Οι μεταλλάκτες μετατρέπουν τις διάφορες φυσικές ή χημικές ποσότητες σε ηλεκτρικά σήματα (τάση ή ρεύμα). Στη συνέχεια η "μεταλλαγμένη" μορφή του σήματος υφίσταται τις απαραίτητες ενισχύσεις, τροποποιήσεις, φιλτραρίσματα με τα εκάστοτε κατάλληλα ηλεκτρονικά κυκλώματα. Ο τελικός Θόρυβος που συνοδεύει τη μετρούμενη ποσότητα κατά την εμφάνισή της στο μεταλλάκτη εξόδου (π.χ. στον καταγραφέα) δεν είναι μόνο ο θόρυβος που "συνυπάρχει" με τη μετρούμενη ποσότητα και συλλαμβάνεται παράλληλα με το σήμα από το μεταλλάκτη-ανιχνευτή. Θόρυβος καθαρά ηλεκτρικής φύσεως παράγεται στις επιμέρους μονάδες κάθε μετρητικής, διατάξεως, που παρεμβάλλονται μεταξύ μεταλλάκτη εισόδου και μεταλλάκτη εξόδου.



Ο Θόρυβος που συνυπάρχει με τη μετρούμενη ποσότητα, γνωστός και ως s σήμα υποβάθρου (background signal) είναι δεδομένος, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά ποιότητας του μεταλλάκτη εισόδου και δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί στα επόμενα στάδια, εκτός εάν έχει διαφορετικά χρονοχαρακτηριστικά από εκείνα του κυρίως σήματος.

Στο σχήμα 5.1.1. δείχνεται παραστατικά μια διάταξη φλογοφασματογραφίας και κατονομάζονται διάφοροι τύποι θορύβου, που παράγονται στις επιμέρους μονάδες και η σύνθεση των οποίων αποτελεί τον ολικό θόρυβο του σήματος.

ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ FOURIER -ΦΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΗΜΑΤΩΝ

Πληρέστερη πληροφόρηση ως προς τα χρονοχαρακτηριστικά ενός σήματος παρέχεται από το φάσμα συχνοτήτων (frequency spectrum) τον. Από τα φάσματα τόσο του σήματος, όσο και του θορύβου, είναι δυνατόν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα, όπως είναι τα ακόλουθα:

1. Σε ποιά περιοχή συχνοτήτων βρίσκονται οι ημιτονικές συνιστώσες του σήματος στο σύνολο ή κατά τα μεγαλύτερο μέρος τους.
2. Το ίδιο σε ό,τι αφορά τις ημιτονικές συνιστώσες του θορύβου.,
3. Ποιός είναι ο τύπος του θορύβου και από που προέρχεται.
4. Ποιές περιοχές συχνοτήτων μπορούν να αποκοπούν, ώστε να περιοριστεί η παρουσία του θορύβου στο ελάχιστο δυνατό επίπεδο, χωρίς να υποστεί σημαντική αλλοίωση η επιθυμητή πληροφορία που εμπεριέχεται στο σήμα.
5. Σε περίπτωση δειγματοληψίας και όχι συνεχούς καταγραφής του ολικού σήματος, ποιά είναι η ελάχιστη δυνατή συχνότητα δειγματοληψίας που δεν εισάγει παράσιτες συνιστώσες στο σήμα (θεώρημα Nyquist).

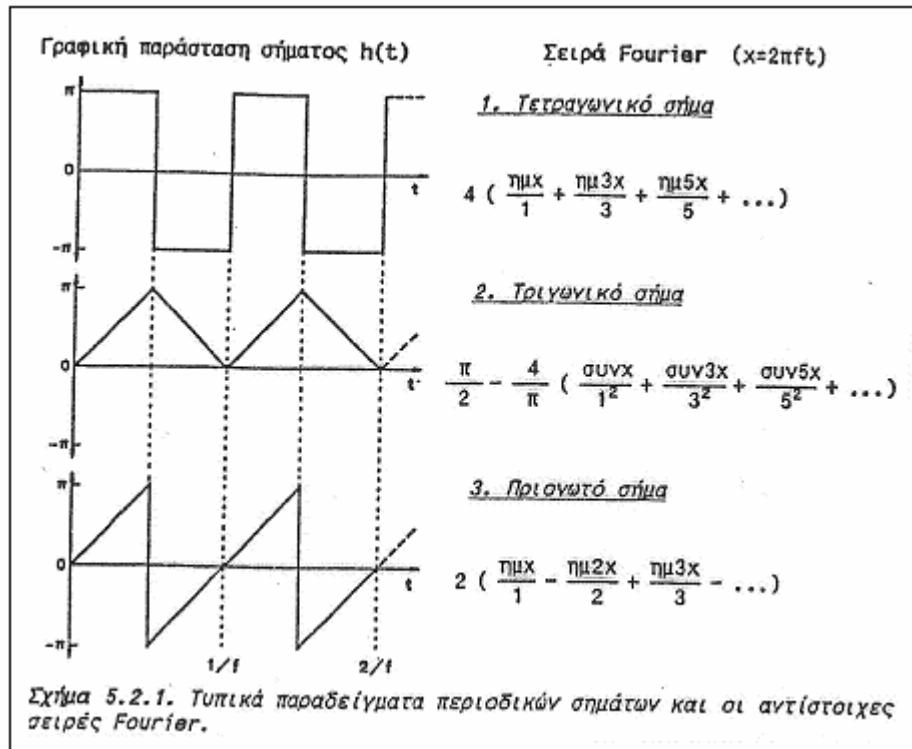
Μετασχηματισμός Fourier

Κάθε φυσική διαδικασία μπορεί να περιγραφεί είτε στην περιοχή του χρόνου (time domain), είτε στην περιοχή των συχνοτήτων (frequency domain). Σύμφωνα με το θεώρημα Σου Fourier κάθε συνάρτηση χρόνου $h(t)$ μπορεί να μετασχηματιστεί σε συνάρτηση συχνότητας $H(f)$ και αντιστρόφως. Οι μετασχηματισμοί πραγματοποιούνται με βάση τις ακόλουθες εξισώσεις'

$$\begin{aligned} H(f) &= \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) [\cos(2\pi ft) - j \sin(2\pi ft)] dt && \text{FORWARD} \\ &&& t \rightarrow f \quad (5.2.1) \\ h(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} H(f) [\cos(2\pi ft) + j \sin(2\pi ft)] df && \text{INVERSE} \\ &&& (5.2.2) \end{aligned}$$

Οι σχέσεις (5.2.1) και (5.2.2) ονομάζονται αντιστοίχως ορθός και αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier (forward και inverse Fourier transform) και η συμβολική τους παράσταση είναι:

$$H(f) = F\{h(t)\} \text{ και } h(t) = F^{-1}\{H(f)\}$$



Με βάση το θεώρημα του Fourier και ανάλυση των προηγούμενων σχέσεων, κάθε σήμα είναι δυνατόν να αποδοθεί από πεπερασμένο ή άπειρο αριθμό ημιτονικών όρων. Διακρίνονται δύο κατηγορίες σημάτων Η πρώτη περιλαμβάνει σήματα περιοδικά και άπειρης διάρκειας και η δεύτερη σήματα περιοδικά πεπερασμένης διάρκειας ή γενικά σήματα μη περιοδικά.

Μη ημιτονικά σήματα που υπάγονται στην πρώτη κατηγορία αναλύονται σε αθροίσματα πεπερασμένων ή άπειρων όρων διάκριτων ημιτονικών όρων, γνωστά ως σειρές Fourier. Οι σειρές Fourier αποδίδονται από τη γενική εξίσωση

$$h(t) = \frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sigma\upsilon\nu(n2\pi ft) + \sum_{m=1}^{\infty} B_m \eta\mu(m2\pi ft) \quad (5.2.3)$$

Ο όρος $A_0 / 2$ αντιπροσωπεύει τη συνεχή συνιστώσα (DC component) του σήματος και οι συντελεστές $A_1, \dots, A, B_1, B_2, B$, αποτελούν τα πλάτη των ημιτονικών όρων¹. Η συχνότητα f ($n = m = 1$) ονομάζεται θεμελιώδης (fundamental), ενώ οι συχνότητες $2f, 3f, \dots$ ($n, m > 1$) ονομάζονται αρμονικές (harmonics).

Παραδείγματα σειρών Fourier τυπικών περιοδικών σημάτων (κυματομορφών) δείχνονται στο σχήμα 5.2.1. Έτσι π.χ., από τη μορφή της αντίστοιχης σειράς, φαίνεται ότι τετραγωνικό σήμα συχνότητας f αποτελείται από ημιτονικό σήμα θεμελιώδους συχνότητας f και αρμονικές (με συνεχώς μειούμενο πλάτος) με συχνότητες $3f, 5f, \dots$ κλπ. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι σε αντίθεση με το τριγωνικό σήμα, τόσο το τετραγωνικό, όσο και το πριονωτό σήμα στερούνται συνεχούς συνιστώσας, λόγω συμμετρίας της κυματομορφής τους ως προς τον άξονα του χρόνου.

Σήματα που υπάγονται στην πολύ γενικότερη δεύτερη κατηγορία και αποτελούν την πραγματική περίπτωση, αναλύονται σε απειρία ημιτονικών όρων μη διάκριτων συχνοτήτων (συνεχόμενων τιμών). Εάν η μορφή της συναρτήσεως $h(t)$ είναι γνωστή, η ανάλυση γίνεται άμεσα με το ολοκλήρωμα Fourier (εξίσωση 5.2.1)².

¹ Επειδή είναι: $\sin(\chi) = \eta\mu(\pi/2 + \chi)$, οι σνημιτονικοί όροι θεωρούνται ημιτονικοί όροι μετατοπισμένοι σε φάση κατά $\pi/2$ ακτίνια (ή 90°).

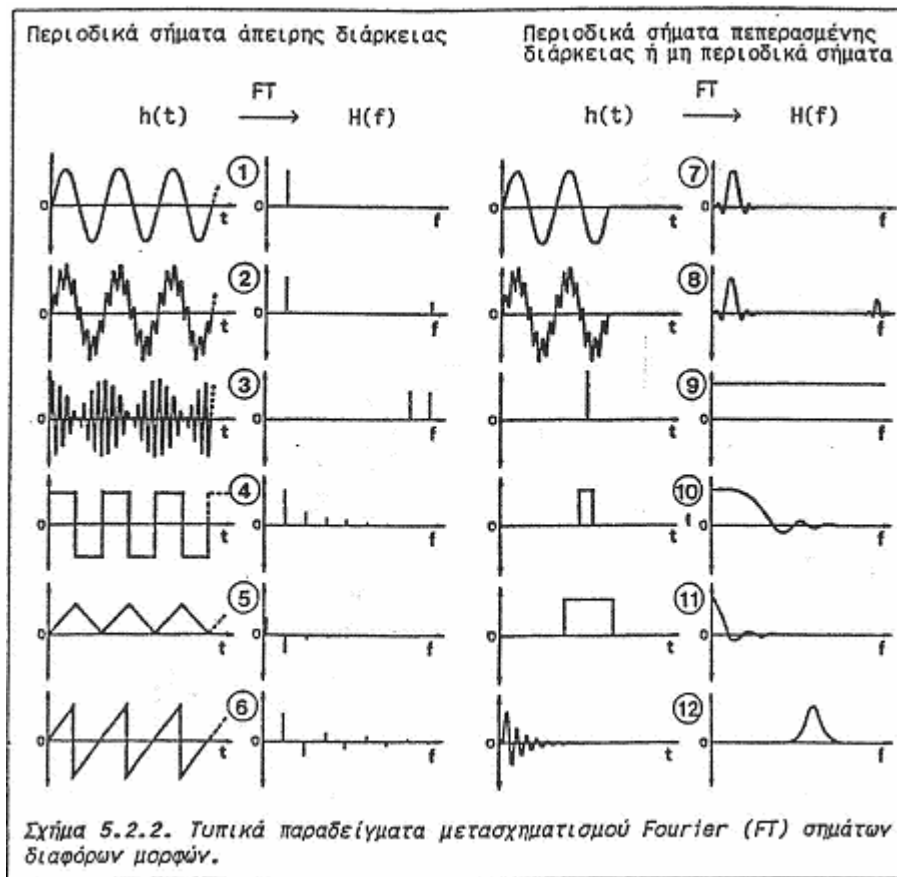
² Τα πραγματικά σήματα δεν έχουν καθαρισμένη μαθηματική έκφραση. N τιμές του σήματος (Χρονικός ισοαπέχουσες, $\Delta t = t_i - t_{i-1} = \text{σταθερά}$) ($h(t_0), h(t_1), \dots, h(t_{N-1})$) δειγματοληπτούνται και εισάγονται σε ψηφιακούς υπολογιστές, όπου ο μετασχηματισμός εκτελείται με βάση όχι το ολοκλήρωμα Fourier, αλλά την αριθμητική του έκφραση, που συνιστά το διάκριτο μετασχηματισμό Fourier (discrete Fourier transform)

$N-1$

$$H(f) = \sum h(t_i) [\sin(2\pi f_k t_i) - i \eta\mu(2\pi f_k t_i)] \Delta t$$

Ο υπολογισμός των διάκριτων τιμών (f), που απαρτίζουν το φάσμα συχνοτήτων του σήματος, γίνεται συνήθως με τη βοήθεια του αλγόριθμου των Cooley-Tukey, που είναι γνωστός ως ταχύς μετασχηματισμός Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) και χρησιμοποιείται ευρύτατα στις Φυσικές επιστήμες και τη σύγχρονη τεχνολογία.

Ο τρόπος υπολογισμού των σειρών, των ολοκληρωμάτων, όπως επίσης η περιγραφή των ιδιοτήτων και οι γενικότερες, εξαιρετικά ενδιαφέρουσες, εφαρμογές των μετασχηματισμών Fourier στην επίλυση μαθηματικών και φυσικών προβλημάτων, ξεφεύγει από τους σκοπούς του βιβλίου αυτού και θα πρέπει να αναζητηθεί σε ειδική Βιβλιογραφία.

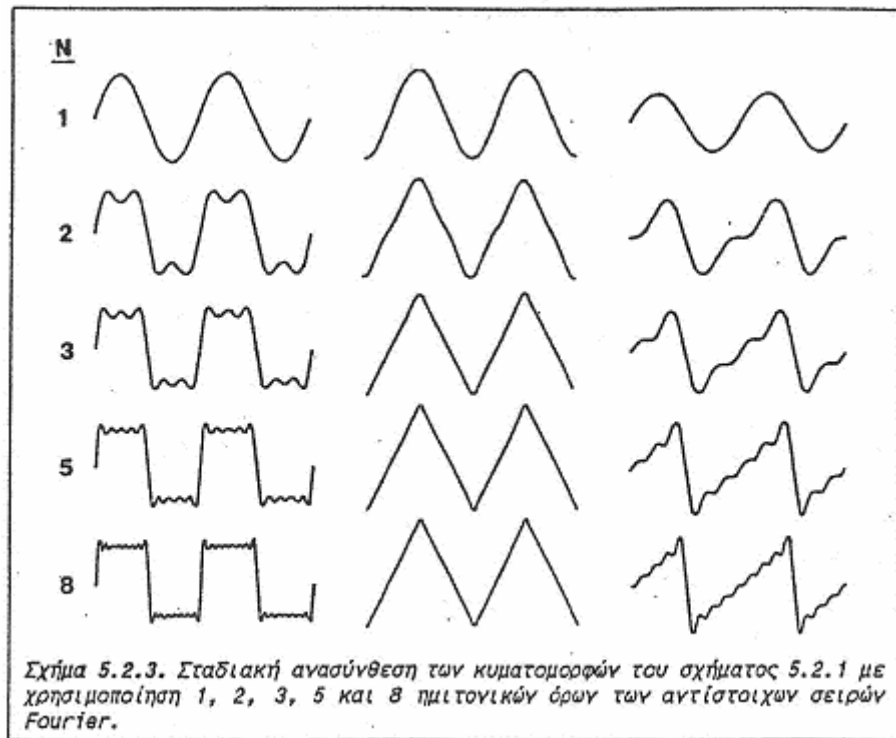


Σχήμα 5.2.2. Τυπικά παραδείγματα μετασχηματισμού Fourier (FT) σημάτων διαφόρων μορφών.

Φάσματα τα πλάτους και ισχύος

Το φάσμα πυκνότητας πλάτους (amplitude density spectrum), ή απλά φάσμα πλάτους, αντιπροσωπεύει τη γραφική παράσταση της πυκνότητας πλάτους (π.χ. σε μονάδες Volt/Hz) ως προς τη συχνότητα (σε μονάδες Hz).

Τυπικά παραδείγματα ζευγών συναρτήσεων $h(t)$ και $H(f)$ σημάτων που ανήκουν και στις δύο κατηγορίες δείχνονται στο σχήμα 5.2.2. Χαρακτηριστική είναι η διαφορά των φασμάτων των σημάτων της πρώτης κατηγορίας, όπου οι επιμέρους συνιστώσες συχνότητες διακρίνονται μεταξύ τους (γραμμικά φάσματα), ενώ τα φάσματα των σημάτων της δεύτερης (γενικότερης) κατηγορίας δεν περιέχουν διάκριτες συχνότητες, αλλά ζώνες συχνοτήτων (συνεχή φάσματα).



Τα ζεύγη συναρτήσεων 1, 2 και 3 αποτελούν περιπτώσεις καθαρού ημιτονικού σήματος και συνθέσας δύο ημιτονικών σημάτων με απέχουσες και παραπλήσιες

συχνότητες. Τα ζεύγη συναρτήσεων 4, 5 και 6 αφορούν τα μη ημιτονικά περιοδικά σήματα του σχήματος 5.2.1 και τα φάσματά τους περιέχουν απειρία γραμμών σε αντίθεση με τα προηγούμενα. Είναι χαρακτηριστική η παρουσία της συνεχούς συνιστώσας ($f=0$) στην περίπτωση του τριγωνικού σήματος και η παρουσία θετικών και αρνητικών τιμών $H(f)$.

Η διεύρυνση των φασματικών γραμμών και η εμφάνιση δορυφορικών λοβών εναλλασσόμενου οροσήμου, είναι χαρακτηριστική στα φάσματα ημιτονικών σημάτων πεπερασμένης διάρκειας (ζεύγη 7 και 8). Εάν το σήμα είναι ένας παλμός απειροστά μικρής διάρκειας (ζεύγος 9), τότε το αντίστοιχο φάσμα είναι λευκό (white spectrum). Τούτο σημαίνει, ότι για να διέλθει ένα τέτοιο σήμα μέσω μιας μονάδας χωρίς καμμία παραμόρφωση, η μονάδα πρέπει να έχει άπειρο εύρος ζώνης διελεύσεως συχνότητων. Όσο ο παλμός διευρύνεται χρονικά (ζεύγη 10 και 11), τόσο το περιεχόμενό του σε υψηλές συχνότητες μειώνεται και το φάσμα συχνότητων τείνει να "συρρικνωθεί" προς την περιοχή της μηδενικής συχνότητας, αφού το σήμα τείνει να γίνει συνεχές.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση ημιτονικού σήματος που σπτοσβέννεται εκθετικά (ζεύγος 12). Το φάσμα συχνότητων του σήματος αυτού αποδίδεται από μια κορυφή Lorentz. Οι κορυφές Lorentz και οι Παρόμοιες με αυτές κορυφές Gauss, αποτελούν (κατά προσέγγιση) τα στοιχειώδη συστατικά κάθε ηλεκτρονικού ή μοριακού φάσματος.

Το φάσμα πυκνότητας ισχύος (power density spectrum), ή απλά φάσμα ισχύος, αντιπροσωπεύει τη γραφική παράσταση της πυκνότητας ισχύος (π.χ. σε μονάδες Watt/Hz) ως προς τη συχνότητα (σε μονάδες Hz). Επειδή η ισχύς είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους του σήματος, τα φάσματα ισχύος δεν περιέχουν αρνητικές κορυφές, όπως τα φάσματα πλάτους' και στην ουσία αποτελούν τη γραφική παράσταση $(H(f))^2 \sim f$.

Όπως προαναφέρθηκε, από το φάσμα συχνοτήτων κάθε σήματος κρίνεται ποιά περιοχή συχνοτήτων φέρει το μεγαλύτερο ποσοστό πληροφοριών. Η σταδιακή ανασύνθεση των περιοδικών σημάτων του σχήματος 5.2.1 δείχνεται στο σχήμα 5.2.3., όπου παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των αντίστοιχων "κολοβωμένων" σειρών Fourier με N ($N=1, 2, 3, 5$ και 8) ημιτονικούς όρους.

Είναι χαρακτηριστικό το ότι η σχεδόν Πλήρης ανασύνθεση του τριγωνικού σήματος πραγματοποιείται με πολυ λιγότερους ημιτονικούς όρους, απ' ό,τι συμβαίνει με το τετραγωνικό και το Πριονωτό σήμα. Η διάφορά αυτή μπορεί να ερμηνευθεί με παρατήρηση των αντίστοιχων φασμάτων συχνοτήτων (σχήμα 5.2.2). Οι υψηλές αρμονικές του τετραγωνικού και του πριονωτού σήματος αποτελούν σημαντικό ποσοστό του φάσματος συχνοτήτων, σε αντίθεση με το τριγωνικό, όπου οι υψηλές αρμονικές είναι ουσιαστικά ανύπαρκτες, έχοντας πολύ μικρό πλάτος.

Η περιεκτικότητα του τετραγωνικού και του πριονωτού σήματος σε υψηλές αρμονικές, οφείλεται στις απότομες μεταπτώσεις τους καθετες πλευρές). Χαρακτηριστικό αποτέλεσμα της αποκοπής των υψηλών συχνοτήτων (ή ισοδύναμα της μη, συμμετοχής τους στην ανασύνθεση) είναι ο κωδωνισμός (ringing), που παρατηρείται στα σημεία απότομων μεταπτώσεων.

Noise

- In general, noise refers to everything other than the desired signal.
 - Random interference
 - Thermal noise
 - 1/F noise
 - Pseudo-random
 - Quantization noise
 - Correlated interference
 - Coupling interference (e.g., digital interference)

Thermal Noise - RMS

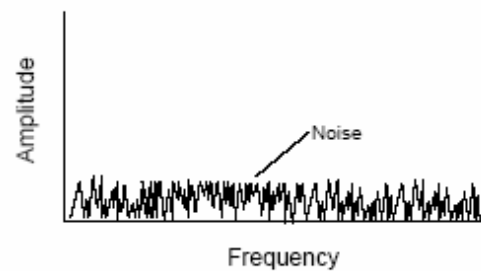
- To get the RMS value of a thermal from noise spectral density, you must multiply by the noise bandwidth.

$$v_{RMS} = \sqrt{v_{noise}^2 \times NBW}$$

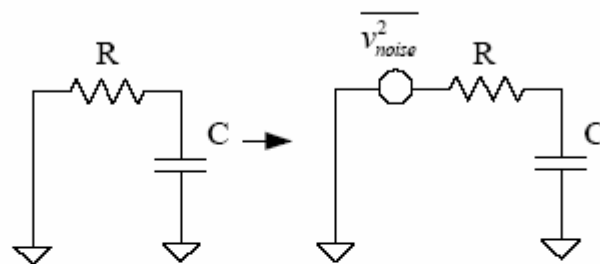
Volts (rms) Volt²/Hz Hz

Thermal Noise

- Thermal noise has a constant spectral density.
- Specified in $\text{nV}/\sqrt{\text{Hz}}$



Thermal Noise of Resistors



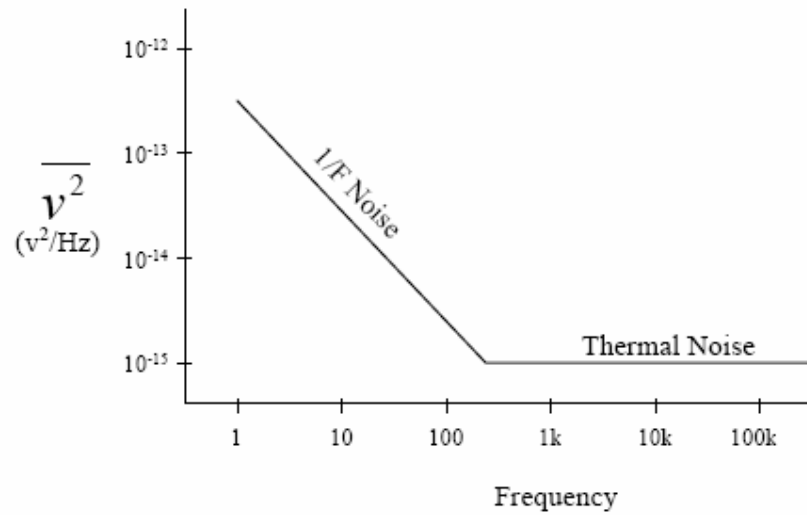
What is the RMS noise voltage across C?

$$v_{RMS} = \sqrt{v_{noise}^2 \times NBW} = \sqrt{4kTR \times NBW}$$

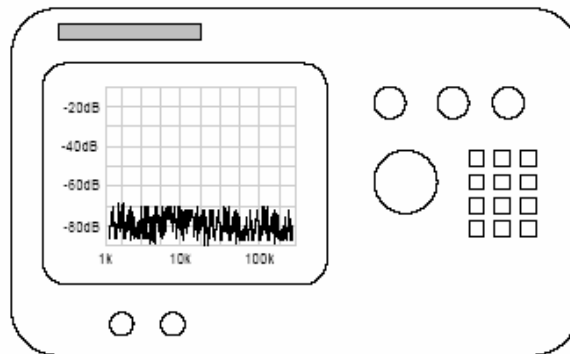
$$NBW = \frac{1}{4RC}$$

$$v_{RMS} = \sqrt{4kTR \times 1/4RC} = \sqrt{\frac{kT}{C}}$$

1/F Noise

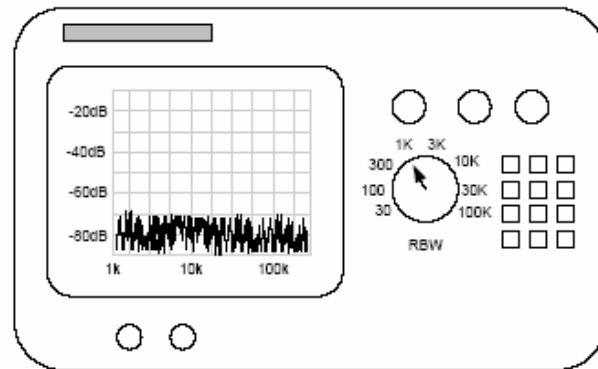


Noise and Spectrum Analyzers



What is the noise spectral density measured here?

Noise and Spectrum Analyzers



$$\frac{(0.1mV)^2}{1000} = \overline{v_{noise}^2} = 10^{-12}$$

$$\overline{v_{noise}} = 3.162 \mu V / \sqrt{Hz}$$

Thermal Noise and Oscilloscopes

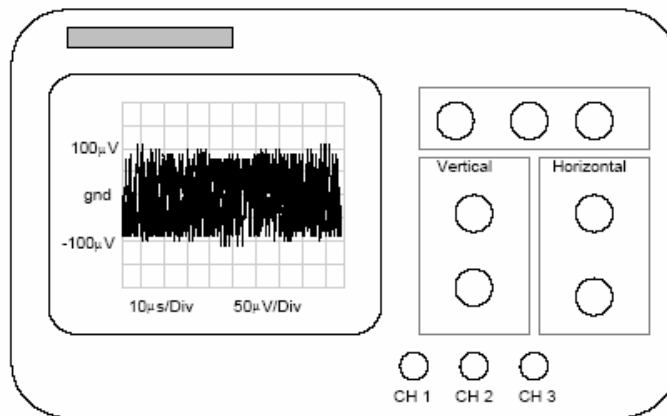


Figure it out

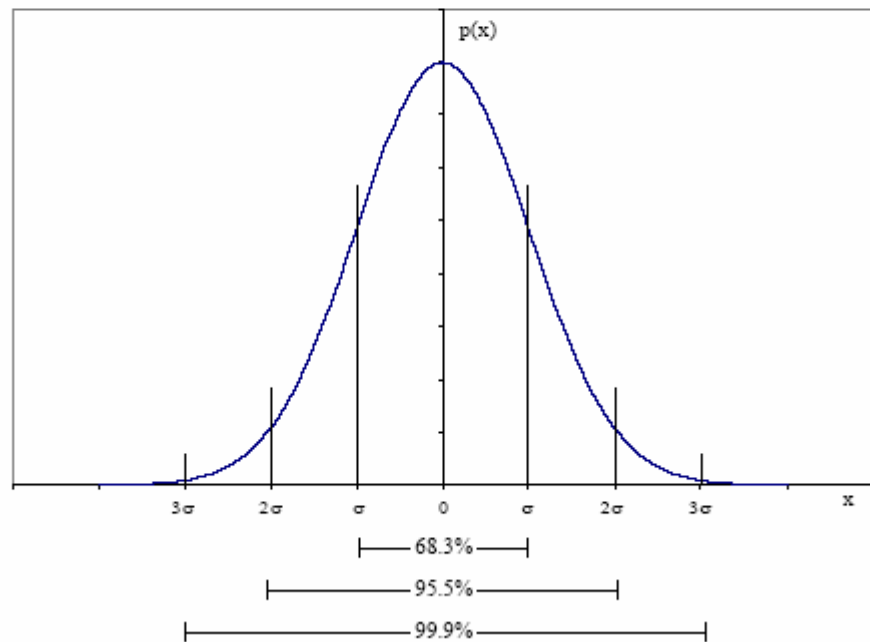
Noise and Spectrum Analyzers

- Assuming that I am measuring the same signal, how does the waveform on the screen change when the RBW is increased from 1k to 3k?

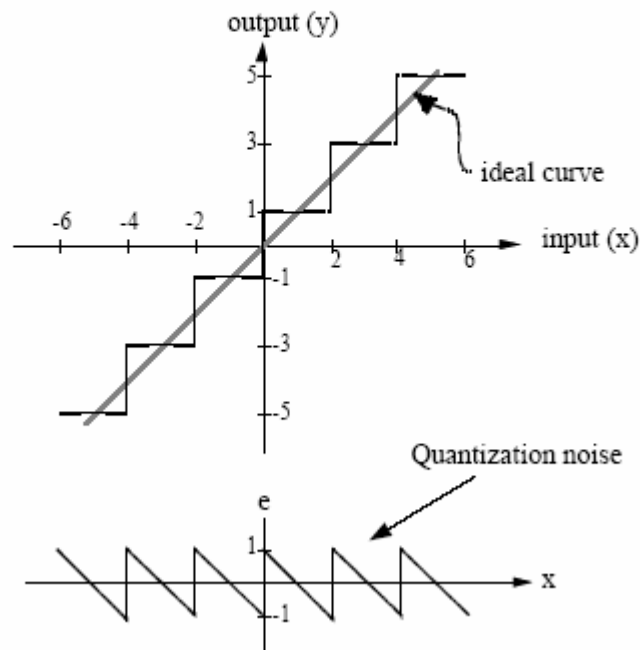
Reducing Noise Effects

- Random noise can be reduced by averaging.
- Averaging N times reduces the noise by \sqrt{N}

Gaussian Distribution



Quantization Noise



Quantization Noise

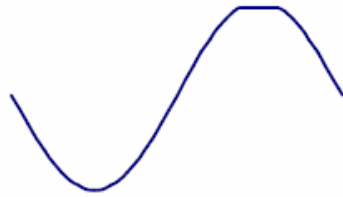
- For an N-bit D/A converter generating a full-scale peak-to-peak sinusoid at its output, what is the ratio of signal to quantization noise?

$$V_{\text{Quantization noise}} = \frac{V_{\text{LSB}}}{\sqrt{12}}$$

$$S / N = 6.02 \times N + 1.76 \quad \text{dB}$$

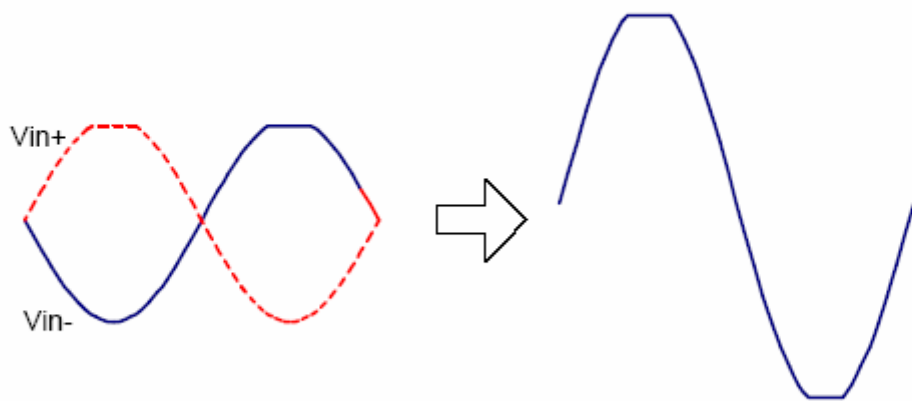
Benefits of Differential Sensing

- Remove common-mode signals
- Eliminate even harmonics



Waveform with even harmonics

Benefits of Differential Sensing



Resulting waveform with only odd harmonics

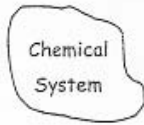
Figure it out!

Quantization Noise

- What is the ideal signal to quantization noise ratio for a 12-bit D/A converter?

The Chemical System

First, we need something to study:



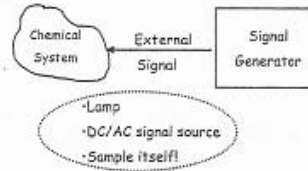
•Can be *anything*:

- Coal
- Blood
- Gas
- Food
- Reaction mixture

3

The Signal Generator

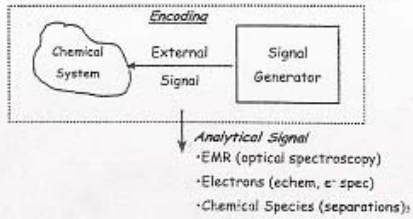
■ Interacts with the *Chemical System* to produce an *Analytical Signal*:



4

The Analytical Signal

■ Produced by the interaction of the *signal generator* with the *chemical system*: **ENCODING**



Decoding the Analytical Signal

■ How do we decipher the *chemical information* encoded in the *analytical signal*?

■ **Four Steps:**

1. *Disperse* the analytical signal (selectivity)
2. *Convert* to an *electrical signal*
3. *Process* the electrical signal
4. *Output* the resultant signal

5

Dispersive Element

- Enables the *selective* measurement of the analytical signal

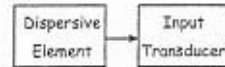
Examples:

- ✓ *Monochromator* (optical spectroscopy)
- ✓ *Magnetic Field* (mass spectrometry)
- ✓ *Chromatographic Column* (separations)

7

Input Transducer

- Converts the *analytical signal* to an *electrical signal*:



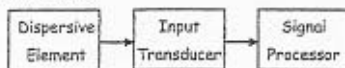
Examples:

- *Photomultiplier tube (PMT)*
(photons → electrons)
- *Electrode*
(chem potential → electrical potential)

8

Signal Processor

- Buffers input and output transducers (*impedance matching*)



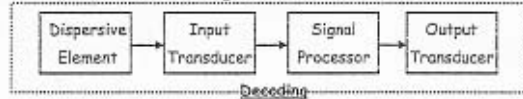
Examples:

- Amplification
- Modulation/waveshaping
- Current-to-voltage conversion
- ADC and/or DAC
- AC-to-DC conversion
- Math (log, FT, integration)

9

Output Transducer

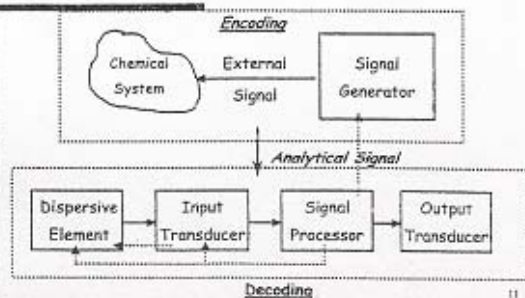
- Converts electrical signal into a "human-understandable" signal



- Most often, a computer

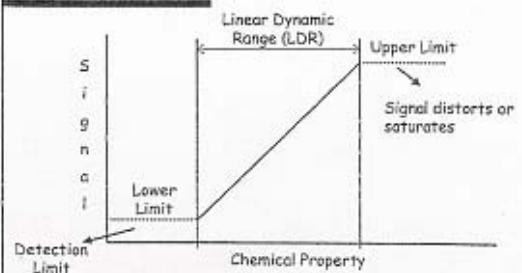
10

The General Instrument



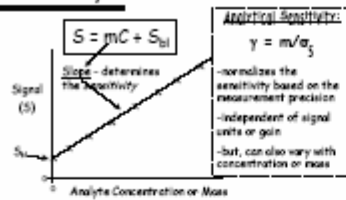
11

Quantitative Properties of Analytical Instrumentation



12

The Analytical Curve



11

Detectability

- Bottom Line Question: Is the analytical signal distinguishable from the blank?
- Example: Pb analysis

Concentration	Signal	NET Signal
0 ppm (blank)	0.136	0.000
10. ppm	0.721	0.585
1.0 ppm	0.195	0.059
0.10 ppm	0.142	0.006
0.010 ppm	0.137	0.001

We need to know the uncertainty of the measurements.
 ↑
 3rd Deviation (σ)
 (NOISE)

Which of these are detectable?

12

Defining the Detection Limit

- We use the **Signal-to-Noise Ratio (S/N)** as the defining figure of merit.
- Most commonly accepted definition: *The detection limit is the concentration of analyte needed to produce a $S/N = 3$*
- Where: S = signal due to analyte
 $N = \sigma_{blank}$
 So, Det. Limit occurs when $S = 3 \sigma_{blank}$

Signal different from blank at about 95% confidence level

13

Finding the Detection Limit

- BUT!** recall that the signal that is measured includes the blank (S_{blank}), so we define:

$$S_{det} = \text{signal measured at the det. Limit}$$

$$S_{det} - S_{blank} = 3 \sigma_{blank}$$

REMEMBER: It is not the magnitude of the blank (S_{blank}) that limits detection -- rather, it is the fluctuation or uncertainty of the blank (σ_{blank}) that limits detectability.

14

Back to our example

Concentration	Signal	NET Signal
0 ppm (blank)	0.136	0.000
10. ppm	0.721	0.585
1.0 ppm	0.195	0.059
0.10 ppm	0.142	0.006
0.010 ppm	0.137	0.001

$S = 3 \sigma_{blank} = 3(0.002) = 0.006$
 $S_{det} = S_{0.10} + S = 0.136 + 0.006 = 0.142$
 (0.10 ppm Pb)

Assume that $\sigma_{blank} = 0.002$

15

Noise

- What is it?**
 - any "unwanted" part of the analytical signal
 - there is *always* some noise in a signal
- How can we reduce it?**
 Simple: -turn down the amplifier gain
- How can we increase S/N?**
Warning! There are *hidden costs* associated with S/N enhancement:
 - decreased resolution (selectivity)
 - increased measurement time
 - NEW sources of noise!

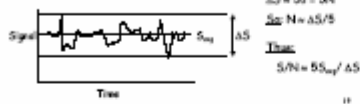
16

Calculating S/N

- For a set of data (replicate measurements):

$$S/N = S_{\text{GM}} / \sigma_s = (\text{RSD})^{-1}$$

- For a temporally-varying signal:



11

Noise Sources

- We'll characterize by their *frequency response*
- White Noise** - amplitude invariant with respect to frequency

Two types:

- Johnson (Thermal) Noise**

-voltage fluctuations due to random e^- motion in resistive devices

$$V_{\text{rms}} = (4kTR\Delta f)^{1/2}$$

Boltzmann's Constant Absolute Temp Resistance Frequency Bandwidth

12

More White Noise

- Shot Noise**
-current fluctuations due to random motion of e^- across a junction

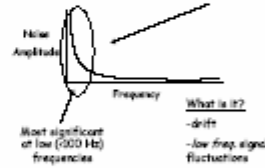
$$i_{\text{rms}} = (2 I_{\text{avg}} e \Delta f)^{1/2}$$

Average Current Charge on an electron Frequency Bandwidth

13

More Noise

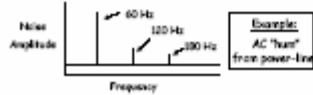
- Flicker (1/f) Noise** - amplitude varies with 1/f



14

Still More Noise!

- Environmental Noise**
Two types:
 - Interference Noise**
-predictable occurs at known discrete frequencies



15

More Environmental Noise

- Impulse Noise**
-erratic and unpredictable
-difficult to find source
-motors
-solar flares
-computers
-temperature variations
-difficult to correct!

16

Composite Noise Spectrum

- In order to understand S/N enhancement, need to look at ALL noise sources together (in frequency domain)

The graph shows Noise Amplitude on the y-axis and Frequency on the x-axis. Several curves represent individual noise sources, each with a different frequency dependence. A single curve labeled 'Composite' shows the sum of all these noise sources, which is the highest of the individual curves at any given frequency.

21

Strategies for Increasing S/N

- White Noise:** reduce Δf , temp, resistance, i_{avg}
- Flicker Noise:** make measurements at frequencies >100 Hz
- BUT:**
- Signal:** -often at or near dc (low freq.)
-often directly proportional to resistance
-often directly proportional to current
-often measured with transducers having very LARGE Δf

22

Hypothetical Instrument

- Let's explore the signal and noise behavior of a simple light measurement instrument:

The block diagram shows a 'Light Source' (Tungsten Filament Lamp) connected to a 'Photomultiplier Tube (PMT)', which is connected to an 'Output Transducer (device)'. Below the diagram, it notes '-strip chart recorder' and '-digital data acquisition system'.

23

Reducing Δf

- Look at frequency response of instrument components

PMT: 10^7 Hz
 SCR: 10^8 Hz
 DDA: $10^2 - 10^7$ Hz (variable)

The graph shows Noise Amplitude vs Frequency. It highlights the frequency ranges for different components: SCR (Signal Recorder) has a very narrow band at high frequency, PMT (Photomultiplier Tube) has a wider band at high frequency, and DDA (Digital Data Acquisition) has a very wide band from low to high frequencies.

24

S/N Enhancement: Impact of Δf

- Output device/transducer limits Δf :

$$\frac{S/N(\Delta f = 10^7)}{S/N(\Delta f = 10^2)} = 10^5$$
- Δf can be easily adjusted using a low-pass frequency filter
- BUT:** remember that Δf also affects ability to measure the signal (at f_s): $f_s > 0$

So, object is to keep Δf to a minimum, without reducing the SIGNAL

25

Reducing 1/f Noise

- We need to move f_s to >100 Hz ... ACW?
- **MODULATE** the source
-analytical signal "encoded" at a freq. where 1/f noise is negligible

The block diagram shows a 'Light Source' connected to a 'Light modulator', which is connected to a 'Photomultiplier Tube (PMT)', which is connected to an 'Output Transducer (device)'.

26

More Signal Averaging

- Signal must be digitized
 - how?
- Digitization frequency?
 - Nyquist Theorem
- Precision of digitization?
 - how many bits?
 - 8-bit = $2^8 = 256$ (0.4%)
 - 12-bit = $2^{12} = 4096$ (0.02%)

Signal Averaging a Spectrum

- Get some S/N enhancement
 - incr. with n^2
- Need good synchronization for each replicate scan

Boxcar Averaging

- Just a single-channel signal average:
 - select a single delay time
 - integrate signal over selected time gate
 - average signal for n-replicates
 - repeat at new delay time
- Gives S/N incr. with n^2 for each data point

Digital Filtering

- Can manipulate digitized signals to improve S/N
 - can do this after data collection
 - don't need a repetitive signal
- Two methods we'll consider:
 - Savitsky-Golay Smoothing (time domain)
 - Fourier Filtering (frequency domain)

Savitsky-Golay Smoothing

- A weighted moving average applied to a series of data. **EXAMPLE: 3-point smooth**

- Select the first 3 data points
- REPLACE the central data point with the weighted average of the first three data points
- Select data points 2-4 and repeat

Fourier Filter/Smooth

- We would have greater control if we were to do this in the frequency domain

Tuned Amplification: Chopper Amplifiers

- If we amplify the signal at the modulation frequency, then we can also increase the signal while we reduce the noise:

Time Time Time Time

A modulate **B** amplify **C** demodulate

Chopper Amplifiers: In the Frequency Domain

Original signal, Amplified signal, Demodulated signal

Amplification to 100 Hz followed by amplification by 10³

10 Hz, 100 Hz, 10 Hz

Frequency, Hz

Lock-In Amplification

- Tuned (chopper) amplification is limited by stability of f_r reference
 - this limits the effective Δf to about 1 Hz
- Lock-in amplification tunes the amplifier to both f_r as well as the phase of the signal
 - results in an effective reduction of Δf to about 0.01 Hz

Signal Averaging

- Need a repeatable signal (time domain method)
- Sum digitally-stored replicate signals
- How does this improve S/N?
 - Signal: increases linearly with number (n) of replicate signals
 - Noise: increases as $(n)^{1/2}$
 - So, S/N increases as $(n)^{1/2}$

Signal Averaging: Example

- Suppose we wish to mass a 10-mg object on an analytical balance ($\sigma = 0.1$ mg)
- For a single ($n=1$) measurement:
 - $S = 10$ mg, $N = 0.1$ mg $\rightarrow S/N = 100$
- For $n = 4$:
 - $S = n \times 10$ mg = 4×10 mg = 40 mg
 - $N = \sigma_n = (n\sigma)^{1/2} = (4(0.1)^2)^{1/2} = 2(0.1) = 0.2$ mg
 - $S/N = 40/0.2 = 200$
- For $n = 16$: $S/N = 400$

Signal Averaging: General

- In general, we can say:

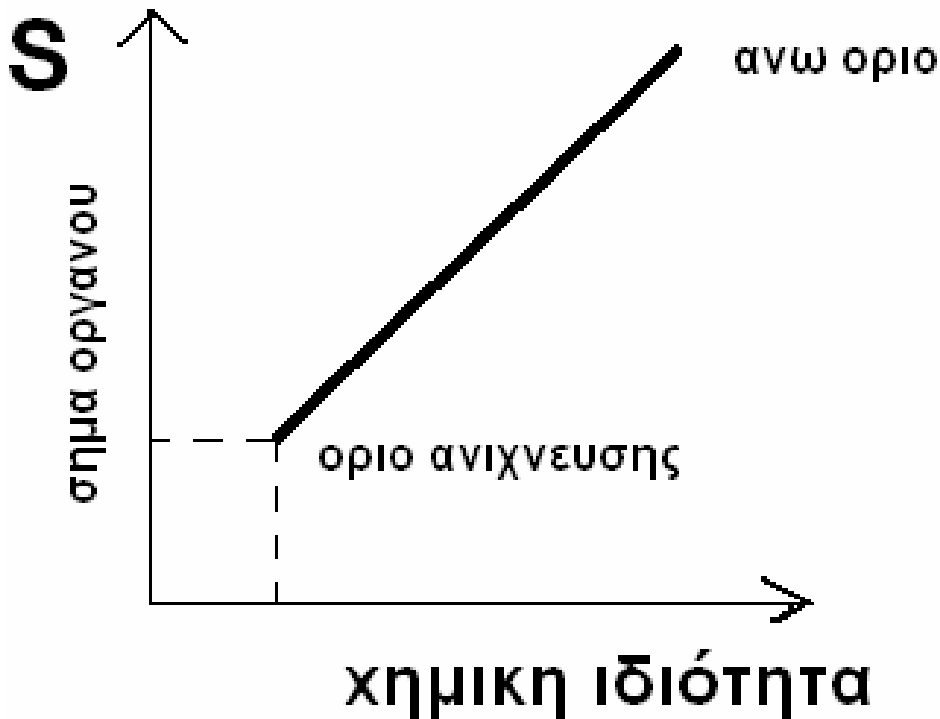
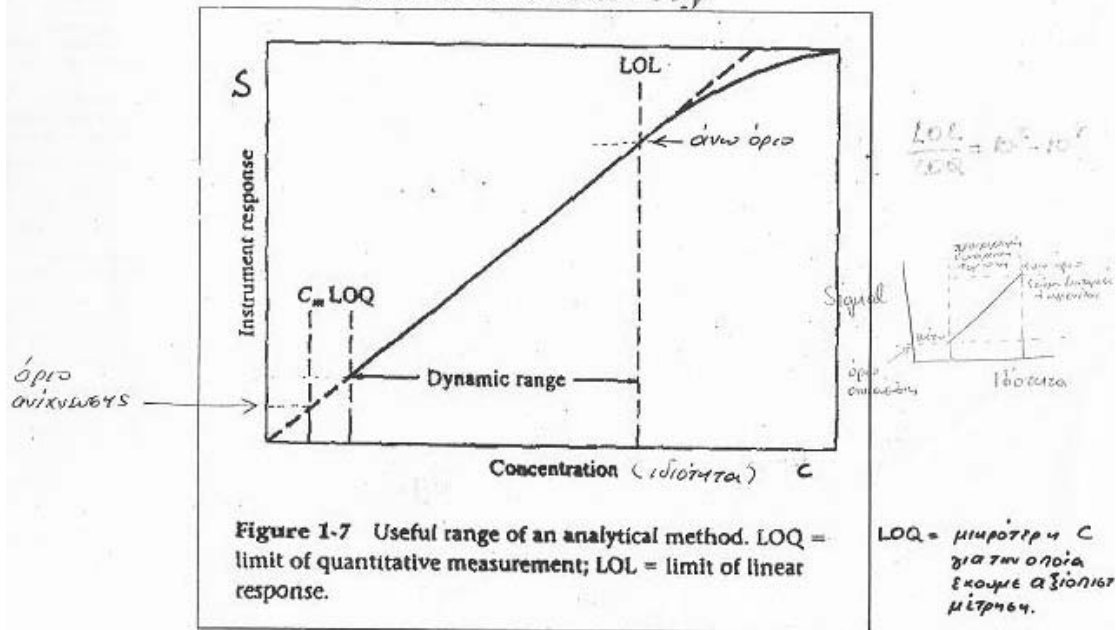
$$(S/N)_n = (n)^{1/2} (S/N)_{\text{int}}$$
- Diminishing returns:

S/N	n	Time
3	1	1 sec
6	4	4 sec
30	100	100 sec
300	10,000	2.9 hours
3000	1,000,000	11.4 days

Beware!

- It is easy to smooth/filter signal as well as noise
 - overlay original and processed waveforms
 - make sure that result is not distorted
- Need high point density
 - trade-off between resolution and noise (high point density = greater Δf)
 - trade-off between resolution and time (lotsa data points = incr. storage and processing time)

Limits of Quantitation and Linearity

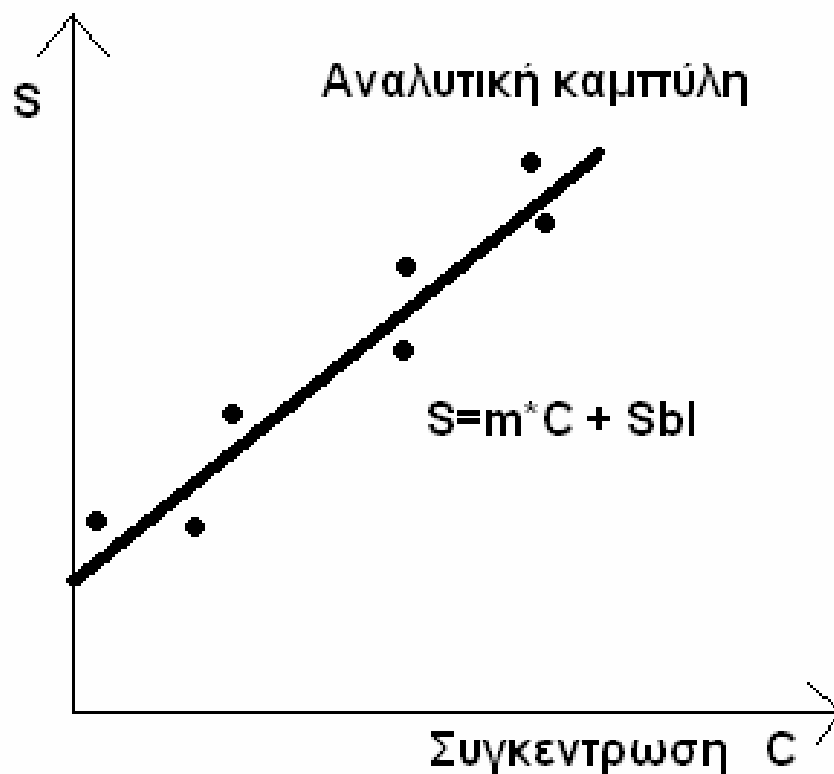


- **Κάτω όριο** = όριο ανίχνευσης
(S_m, c_m : detection limit)
- **Άνω όριο** = το σήμα αλλοιώνεται ή φθάνει στον κόρο

➤ Από την κλίση βρίσκουμε την ευαισθησία : γ

$$\gamma = m / s$$

s = τυπική απόκλιση



Ελάχιστο αναλυτικό σήμα :

Όριο ανίχνευσης

$$S_m = S_{bl} + kS_{bl}$$

$k = 3$ (H.Kaiser, Anal.Chem. 42, 53A, 1987)

❖ Όριο ανίχνευσης : Detection limit (DL) ή Limit of Detection (LOD)

$$C_m = DL = LOD = 3 s_{bl} / m$$

(είναι η μακρότερη συγκέντρωση δείγματος για την οποία είμαστε σίγουροι κατά 95% για την ύπαρξη αναλύτη στο δείγμα).

- ❖ Στάθμη ποιοτικής μέτρησης (LOD) ($\rightarrow K = 10$)
 $LOD = 10 s_{bl} / m$

(είναι η μικρότερη συγκέντρωση για την οποία έχουμε αξιόπιστη μέτρηση)

ΟΡΙΣΜΟΙ – ΕΠΕΞΗΓΗΣΕΙΣ

Analyte – αναλύτης: Ανιχνεύσιμο συστατικό (ποσοτικοποιείται)

Sample – Δείγμα: μίγμα που περιέχει αναλύτη (matrix – μήτρα)

Qualitative-Ποιοτική ανάλυση: Αναγνώριση αναλύτη

Quantitative- ποσοτική ανάλυση: μέτρησης ποσότητας (συγκέντρωσης αναλυτη στο δείγμα)

Signal – Σήμα: Έξοδος συσκευής

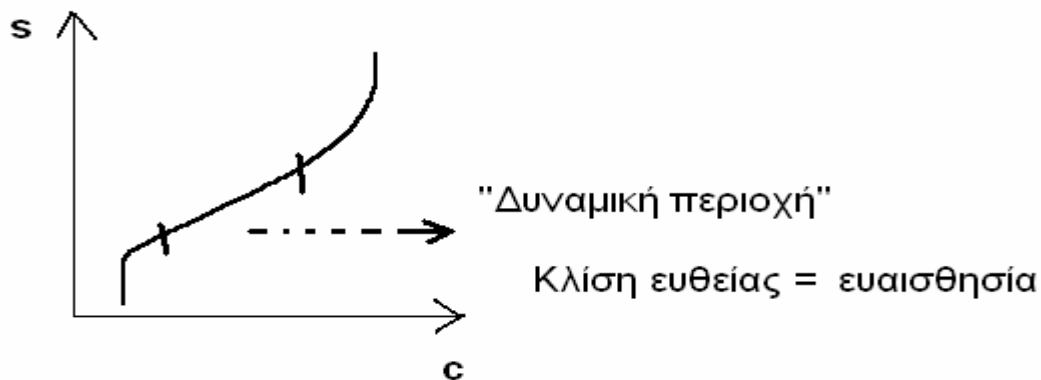
Blank – ουδέτερο: Σήμα για δείγμα που δεν περιέχει αναλυτη

Στις περισσότερες αναλυτικές μεθόδους το σήμα είναι γραμμικό σε σχέση με την συγκέντρωση του αναλυτη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων.

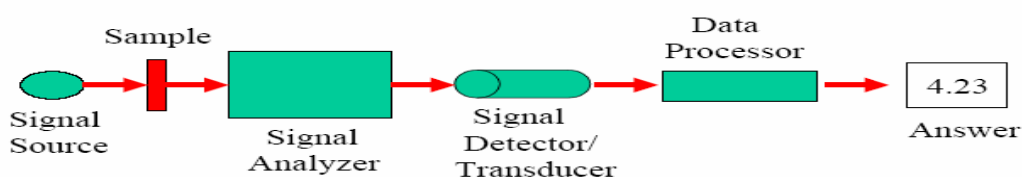
$$S = m \cdot c + S_{bl}$$

Συνηθέστερη μέθοδος ελέγχου της παραπάνω σχέσης και καθορισμού της ευαισθησίας μιας αναλυτικής μεθόδου (ενόργανης instrumental) είναι η εξαγωγή της καμπύλης βαθμονόμησης (calibration curve)

Διάγραμμα του σήματος συναρτήσει δειγμάτων με γνωστή συγκέντρωση αναλυτη (Standards)



Instrument Components



ΑΠΟΚΡΙΣΗ: η φύση και το μέγεθος της υπακούει στους φυσικούς νόμους

Η προκύπτουσα πληροφορία εμπεριέχεται στα φαινόμενα που αποτελούν το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ερεθίσματος – αναλυτή.

Π.χ. διέλευση στενής ζώνης λ ορατού φωτός μέσω δείγματος → απορρόφηση από τον αναλύτη → λόγος εντάσεων – μέτρο συγκέντρωσης

ΕΠΙΛΟΓΗ: από τις διαθέσιμες ενόργανες τεχνικές ως προτιμότερης έναντι άλλων μεθόδων δεν είναι εύκολη.

ΑΚΡΙΒΕΙΑ- ΕΥΚΟΛΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ- ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΣ ΧΡΟΝΟΣ

- Πώς να επιλέξω;
 - Πόσο καλή είναι η μέτρηση;
- Επαναληψιμότητα μέτρησης (precision) ↔ ακρίβεια αξιοπιστία (reliability)
 - Πόσο κοντά είναι η μετρούμενη με την πραγματική; ↔ ακρίβεια (accuracy)
 - Πόσο μικρές διαφορές μπορούν να μετρηθούν; ↔ ευαισθησία (sensitivity)
 - Όρια μέτρησης ↔ δυναμική περιοχή
 - Διακριτική ικανότητα ; ↔ εκλεκτικότητα (selectivity).

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΕΝΟΡΓΑΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Κατά την επιλογή μιάς ενόργανης μεθόδου αναλύσεως (και γενικότερα κάθε αναλυτικής μεθόδου), πρέπει να λαμβάνονται υπόψη ορισμένα χαρακτηριστικά ποιότητας της μεθόδου, τα οποία συνήθως μελετώνται και αναφέρονται είτε από τους ερευνητές, που προτείνουν τη μέθοδο (μέθοδος είναι η εφαρμογή μιάς τεχνικής για τον προσδιορισμό συγκεκριμένου συστατικού), είτε υπό ειδικές επιτροπές επιστημονικά ενώσεων, που πρόκειται να υιοθετήσουν τη μέθοδο επίσημη ή αποδεκτή κλπ. Τα κυριότερα υπό τα χαρακτηριστικά ποιότητας είναι:

(α) Η *ισχύς* της μεθόδου, δηλαδή η δυνατότητα εφαρμογής της για τον προσδιορισμό ενός συστατικού σε ένα συγκεκριμένο δείγμα. Για παράδειγμα, ο προσδιορισμός ενός φαρμάκου με φασματοφωτομετρία υπερύθρου είναι αδύνατος σε υδατικό διάλυμα (γιατί η κυψελίδα απ NaCl διαλύεται).

(β) Η *αξιοπιστία* της μεθόδου, που εκφράζεται με την ακρίβεια και επαναληπτικότητα της.

(γ) Η *ευαισθησία* της μεθόδου, που συνήθως ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής της μετρούμενης αναλυτικής παραμέτρου δια της μεταβολής της συγκεντρώσεως, και συνήθως δίνεται ως η κλίση της καμπύλης αναφοράς.

(δ) Το *όριο ανιχνεύσεως* (limit of detection), που χαρακτηρίζει τη μικρότερη συγκέντρωση ή ποσότητα του μετρούμενου συστατικού, που μπορεί να προσδιορισθεί με αξιοπιστία. Ένας στατιστικός ορισμός δίνεται στη σελίδα 33, ενώ για διάφορες τεχνικές έχουν καθιερωθεί ειδικοί ορισμοί. όπως π.χ. στην απόλυτη ποτενσιομετρία (σελ. 67), φλογοφωτομετρία (σελ. 285), φασματοφωτομετρία ατομικής απορροφήσεως (σελ. 296) κλπ.

(ε) Η *χρήσιμη αναλυτική περιοχή συγκεντρώσεων*, δηλαδή η περιοχή συγκεντρώσεων του συστατικού στην οποία η καμπύλη αναφοράς είναι ευθεία. Έτσι υποβοηθείται ο αναλυτής για την ανάγκη πιθανής αραιώσεως του δείγματός του πριν από τη μέτρηση.

(στ) Η *εκλεκτικότητα* που χαρακτηρίζει τη δυνατότητα εφαρμογής της μ μεθόδου για την ανάλυση ενός συστατικού παρουσία άλλων. Συνήθως εκφράζεται με τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση πιθανά παρεμποδιστών ή το λόγο συγκεντρώσεων παρεμποδιστεί-προσδιοριζόμενου, για την πρόκληση ορισμένου σφάλματος (συνήθως 5%).

Χαρακτηριστικά απόδοσης των οργάνων-μέτρα αξιολόγησης

Στον Πίνακα 1-3 περιλαμβάνονται τα ποσοτικά κριτήρια απόδοσης τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να αποφασισθεί, εάν μια ενόργανη μέθοδος είναι κατάλληλη για την αντιμετώπιση ενός αναλυτικού προβλήματος. Τα χαρακτηριστικά αυτά εκφράζονται σε αριθμητικές τιμές και ονομάζονται μέτρα αξιολόγησης.

Τα μέτρα αξιολόγησης μας επιτρέπουν να περιορίσουμε σε σχετικά μικρό αριθμό τις επιλογές των οργάνων για ένα δεδομένο αναλυτικό πρόβλημα. Στη συνέχεια επιλογή μεταξύ αυτών μπορεί να βασισθεί σε ποιοτικά κριτήρια απόδοσης, που παρουσιάζονται στον πίνακα 1-4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1-3 Μέτρα αξιολόγησης για την επιλογή αναλυτικών μεθόδων

Κριτήριο	Μέτρο αξιολόγησης	ΠΟΣΟΤΙΚΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΔΟΣΗΣ
1. Επαναληψιμότητα	Απόλυτη τυπική απόκλιση, σχετική τυπική απόκλιση, συντελεστής μεταβλητότητας, μεταβλητότητα	
2. Μεροληψία	Απόλυτο συστηματικό σφάλμα, σχετικό συστηματικό σφάλμα	
3. Ευαισθησία	Ευαισθησία βαθμονόμησης, αναλυτική ευαισθησία	
4. Όριο ανίχνευσης	Άθροισμα τυφλού και του τριπλάσιου της τυπικής απόκλισης του τυφλού	
5. Περιοχή συγκεντρώσεων	Από το όριο συγκέντρωσης ποσοτικοποίησης (limit of quantitation, LOQ) έως το όριο συγκέντρωσης γραμμικότητας (limit of linearity, LOL)	
6. Εκλεκτικότητα	Συντελεστής εκλεκτικότητας	

Στο τμήμα αυτό ορίζουμε το καθένα από τα έξι μέτρα αξιολόγησης του Πίνακα 1-3. Τα αριθμητικά αυτά χαρακτηριστικά χρησιμοποιούνται στο υπόλοιπο του κειμένου κατά τη συζήτηση των οργάνων και των αναλυτικών μεθόδων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1-4 Άλλα χαρακτηριστικά του πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή μεθόδου

ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΔΟΣΗΣ	
	1. Ταχύτητα
	2. Ευκολία και καταλληλότητα
	3. Απαιτούμενη επιδεξιότητα χρήστη
	4. Κόστος και διαθεσιμότητα οργάνων
	5. Κόστος ανά δείγμα

ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ

Η επαναληψιμότητα (precision) των αναλυτικών δεδομένων αποτελεί τον βαθμό αμοιβαίας συμφωνίας μεταξύ των δεδομένων τα οποία λαμβάνονται με τον ίδιο τρόπο. Η επαναληψιμότητα αποτελεί μέτρο του τυχαίου η απροσδιόριστου σφάλματος της ανάλυσης. Στα κριτήρια αξιολόγησης της επαναληψιμότητας περιλαμβάνεται η απόλυτη τυπική

απόκλιση, η σχετική τοπική απόκλιση, ο συντελεστής μεταβλητότητας (coefficient of variation, CV) και η μεταβλητότητα ή διακύμανση (variance).

ΜΕΡΟΛΗΨΙΑ

Η μεροληψία (bias) αποτελεί μέτρο του συστηματικού ή καθορισμένου σφάλματος μίας αναλυτικής μεθόδου. Η μεροληψία ορίζεται από την εξίσωση:

$$ΜΕΡΟΛΗΨΙΑ = \mu - \chi_i \quad (1-1)$$

όπου μ είναι η μέση τιμή του πληθυσμού για τη συγκέντρωση ενός αναλύτη σε ένα δείγμα με πραγματική συγκέντρωση χ_i . Ο προσδιορισμός της μεροληψίας πραγματοποιείται με ανάλυση ενός ή περισσότερων προτύπων υλικών αναφοράς, των οποίων η περιεκτικότητα σε αναλύτη είναι γνωστή. Ωστόσο τα αποτελέσματα μίας ανάλυσης αυτού του είδους θα περιλαμβάνουν τυχαία και συστηματικά σφάλματα. Εάν πραγματοποιηθεί ικανός αριθμός αναλύσεων, η μέση τιμή μπορεί να προσδιορισθεί με δεδομένη στάθμη εμπιστοσύνης. Η μέση τιμή 20 ή 30 επαναλαμβανόμενων μετρήσεων μπορεί να θεωρηθεί ως μια καλή εκτίμηση της μέσης τιμής του πληθυσμού για την Εξίσωση 1-1. Κάθε διαφορά μεταξύ αυτής της τιμής και της γνωστής συγκέντρωσης του αναλύτη στο πρότυπο υλικό αναφοράς μπορεί να θεωρηθεί ότι εκφράζει τη μεροληψία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1-5 Μέτρα αξιολόγησης της επαναληψιμότητας των αναλυτικών μεθόδων

Όροι	Ορισμός*
Απόλυτη τυπική απόκλιση, s	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$
Σχετική τυπική απόκλιση (relative standard deviation, RSD)	$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$
Τυπική απόκλιση της μέσης τιμής, s_m	$s_m = s / \sqrt{N}$
Συντελεστής μεταβλητότητας, CV	$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$
Μεταβλητότητα (ή διακύμανση)	s^2

* x_i = αριθμητική τιμή της i μέτρησης

$$\bar{x} = \text{μέση τιμή } N \text{ μετρήσεων} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Κανονικά κατά την ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθόδου γίνεται κάθε προσπάθεια για να εντοπισθεί η πηγή μεροληψίας και στη συνέχεια να εξουδετερωθεί ή να διορθωθεί με τη χρήση (blanks) και με βαθμονόμηση του οργάνου.

ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑ

Έχει συμφωνηθεί ως ευαισθησία (sensitivity) ενός οργάνου ή μιας μεθόδου να προσδιορίζεται το μέτρο της ικανότητας τους να διακρίνουν μικρές διαφορές στη συγκέντρωση του αναλύτη. Δύο παράγοντες καθορίζουν την ευαισθησία: η κλίση της καμπύλης βαθμονομήσεις και η επαναληψιμότητα της συσκευής μέτρησης. μεταξύ δυο μεθόδων που παρουσιάζουν την ίδια επαναληψιμότητα, η πιο ευαίσθητη είναι εκείνη η οποία έχει καμπύλη βαθμονόμησης με τη μεγαλύτερη κλίση. Ανάλογα εάν δυο μέθοδοι έχουν καμπύλες βαθμονόμησης με ίσες κλίσεις η πιο ευαίσθητη είναι εκείνη με την καλύτερη επαναληψιμότητα.

Ο ποσοτικός ορισμός της ευαισθησίας που έχει γίνει δεκτός από τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και εφαρμοσμένης χημείας (international Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), αφορά την *ευαισθησία βαθμονόμησης*, η οποία εκφράζεται από την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης στην περιοχή συγκέντρωσης που μας ενδιαφέρει. Οι περισσότερες καμπύλες βαθμονόμησης στην αναλυτική χημεία είναι γραμμικές και μπορούν να περιγραφούν με την εξίσωση:

$$S = mc + S_{bl}$$

Όπου S είναι το μετρούμενο σήμα, c η συγκέντρωση του αναλύτη, S_{bl} το σήμα του τυφλού (blank) και m η κλίση της ευθείας. Η ποσότητα S_{bl} αντιστοιχεί στην τομή της ευθείας γραμμής στην τεταγμένη. Στις καμπύλες αυτές η ευαισθησία βαθμονόμησης είναι ανεξάρτητη της συγκεντρώσεως c και είναι ίση προς m. Η ευαισθησία βαθμονόμησης ως βάθος αξιολόγησης μειονεκτεί στο ότι δεν εξαρτάται από την επαναληψιμότητα των επιμέρους μετρήσεων.

Οι Mandel και Stiehler αναγνώρισαν την ανάγκη να περιλάβουν την επαναληψιμότητα σε ένα μαθηματικός πλησιέστερο ορισμό της ευαισθησίας και πρότειναν την *αναλυτική ευαισθησία*, γ :

$$\gamma = m / s_s$$

Εδώ m είναι πάλι η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης και s_s είναι η τυπική απόκλιση της μέτρησης. Πλεονέκτημα της αναλυτικής ευαισθησίας είναι η σχετική απουσία εξάρτησης της από διάφορους ενισχυτικούς παράγοντες. Γι παράδειγμα πενταπλασιασμός της απολαβής (συντελεστή ενίσχυσης) ενός οργάνου θα προκαλέσει πενταπλασιασμό του m. Αυτή η αύξηση όμως θα συνοδεύεται και από αντίστοιχη αύξηση του s_s , οπότε η αναλυτική ευαισθησία θα παραμείνει σχεδόν ίδια. Ένα δεύτερο πλεονέκτημα της αναλυτικής ευαισθησίας αποτελεί το γεγονός ότι είναι ανεξάρτητη από τις μονάδες μέτρησης του s. Μειονέκτημα της αναλυτικής ευαισθησίας είναι η συχνή εξάρτηση της από τη συγκέντρωση, επειδή οι τιμές s_s μπορεί να εξαρτώνται από τη συγκέντρωση.

ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

Ο γενικά αποδεκτός ορισμός του ορίου ανίχνευσης (detection limit) είναι ότι αποτελεί την ελάχιστη συγκέντρωση ή μάζα του αναλύτη, η οποία μπορεί να ανιχνευθεί με καθορισμένη στάθμη (ή επίπεδο) εμπιστοσύνης. Το όριο εξαρτάται από το λόγο της τιμής του αναλογικού σήματος προς το μέγεθος των στατιστικών διακυμάνσεων του σήματος του τυφλού. Εάν το αναλυτικό σήμα δεν είναι μεγαλύτερο από το σήμα του τυφλού κατά ένα πολλαπλάσιο της

μεταβλητότητας του τυφλού k , λόγω τυχαίων σφαλμάτων. Είναι αδύνατη η ανίχνευση αναλυτικού σήματος με βεβαιότητα. Επομένως το αναλυτικό σήμα και η τυπική του απόκλιση πλησιάζουν το σήμα του τυφλού s_{bl} και την τυπική του απόκλιση s_{bl} , καθώς προσεγγίζεται το όριο ανίχνευσης. Συνεπώς ως ελάχιστο αναλυτικό σήμα s_m που μπορεί να γίνει αντιληπτό, θεωρείται το άθροισμα του μέσου τυφλού σήματος s_{bl} και του πολλαπλασίου ($* k$) της τυπικής απόκλισης του τυφλού, δηλαδή είναι :

$$S_m = s_{bl} + ks_{bl} \quad , \quad k=3$$

$$S_m = \text{Όριο ανίχνευσης}$$

Καθορισμός ορίων ανιχνεύσεως (detection limits). Η ελάχιστη συγκέντρωση ή ποσότητα ενός συστατικού δείγματος , που μπορεί να ανιχνευθεί "αξιόπιστα" με μία αναλυτική μέθοδο, ονομάζεται *όριο ανιχνεύσεως* της μεθόδου. Σχεδόν σε κάθε αναλυτική μέθοδο μία απόκριση ή σήμα μπορεί να μετρηθεί ακόμα και όταν απουσιάζει το μετρούμενο συστατικό (εννοείται ότι όλα τα άλλα αντιδραστήρια και οι συνθήκες είναι ακριβώς οι ίδιες). Αυτή η απόκριση ονομάζεται *τυφλό ή ση σήμα υποβάθρου* ή *Θόρυβος (blank, back-ground, noise)*. Με πολλαπλή μέτρηση της αποκρίσεως του τυφλού, μπορεί να υπολογισθούν ο μέσος όρος του x_b και η τυπική απόκλιση του μέσου όρου s_b . Ως ,όριο ανιχνεύσεως Θεωρείται εκείνη η συγκέντρωση ή ποσότητα συστατικού, για την οποία η απόκριση της μεθόδου μπορεί να διακριθεί υπό το τυφλό ή το θόρυβο, δηλαδή ο μέσος όρος της αποκρίσεως x για το όριο ανιχνεύσεως να είναι αρκετά μεγαλύτερη του x_b . Θεωρώντας ότι η s_x είναι ίση περίπου με την s_b , μπορεί να χρησιμοποιηθεί η δοκιμασία για τον καθορισμό της ελάχιστης σημαντικής διαφοράς του x από το x_b . Συνήθως χρησιμοποιείται $t = 3$, οπότε $x - x_b = 3s_b$. Έτσι μπορούμε να ορίσουμε ότι όριο ανιχνεύσεως ενός συστατικού με μία μέθοδο είναι κείνη η συγκέντρωση ποσότητα του συστατικού για την οποία η απόκριση της μεθόδου διαφέρει από την απόκριση του τυφλού κατά το τριπλάσιο της τυπική; αποκρίσεως του μέσου όρου του τυφλού.

Η ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΣΤΙΣ ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

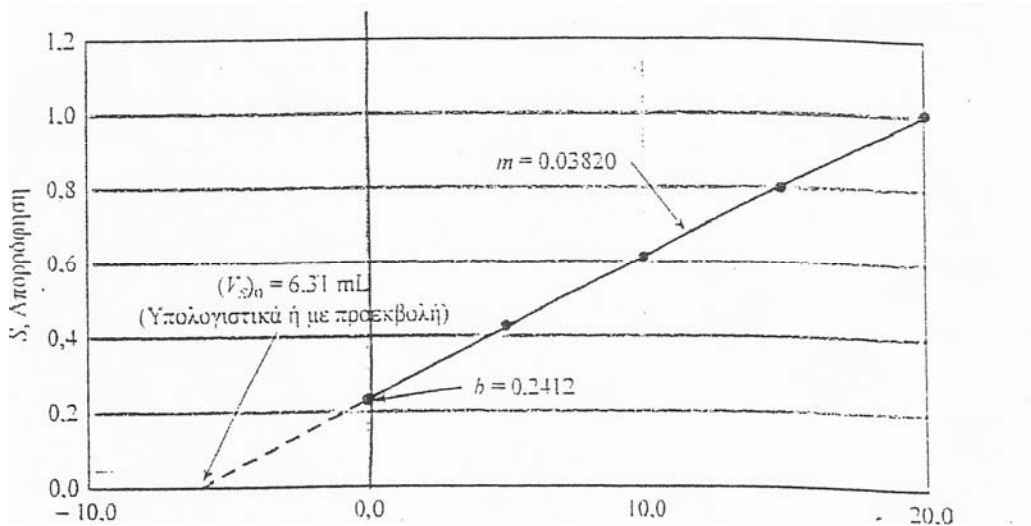
Όλοι οι τύποι αναλυτικών μεθόδων , με δύο εξαιρέσεις , απαιτούν βαθμονόμηση (calibration), μια διαδικασία που συνδέει το μετρούμενο αναλυτικό σήμα με τη συγκέντρωση του αναλύτη. Οι τρεις πιο συνηθισμένες μέθοδοι βαθμονόμησης περιλαμβάνουν τη χάραξη και χρήση καμπύλης βαθμονόμησης τη μέθοδο γνωστής προσθήκης και του εσωτερικού προτύπου.

ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ

Κατά τη χρήση της τελικής καμπύλης βαθμονόμησης (calibration curve), εισάγονται στο όργανο αρκετά πρότυπα διαλύματα με ακριβώς γνωστές συγκεντρώσεις του αναλύτη και καταγράφεται η ένδειξη του οργάνου. Συνήθως ακολουθεί διόρθωση των ενδείξεων αυτών ως προς την ένδειξη του τυφλού. Στην ιδανική περίπτωση το τυφλό περιέχει όλα τα συστατικά του δείγματος εκτός από τον αναλύτη. Με τα προκύπτοντα δεδομένα σχεδιάζεται διάγραμμα της διορθωμένης ένδειξης του οργάνου ως προς τη συγκέντρωση του αναλύτη.

Στο σχήμα παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη βαθμονόμησης (που ονομάζεται επίσης καμπύλη εργασίας ή αναλυτική καμπύλη ή καμπύλη αναφοράς). Συχνά λαμβάνονται διαγράμματα τα οποία είναι γραμμικά σε μια αρκετά ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων (δυναμική περιοχή). Τα διαγράμματα αυτά είναι επιθυμητό να είναι γραμμικά, επειδή υπόκεινται σε μικρότερο βαθμό σε σφάλματα σε σχέση με τις γραμμικές καμπύλες. Δεν είναι όμως ασυνήθιστο να προκύπτουν μη γραμμικά διαγράμματα, τα οποία απαιτούν μεγαλύτερο αριθμό δεδομένων

βαθμονόμησης(περισσότερα πρότυπα διαλύματα) για να εξακριβωθεί ακριβέστερα η σχέση μεταξύ ένδειξης οργάνου και συγκέντρωσης. Συνήθως από την καμπύλη βαθμονόμησης προκύπτει μια εξίσωση με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων , ώστε να είναι δυνατός ο άμεσος υπολογισμός των συγκεντρώσεων των δειγμάτων.



ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΝΟΡΓΑΝΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι μετρήσεις των ενόργανων τεχνικών αναλύσεως (εκτός από ολιγάριθμες περιπτώσεις) είναι σχετικές και απαιτούν τη βαθμονόμηση των οργάνων με πρότυπα ή διαλύματα προτύπων παραπλήσιας συστάσεως με τα δείγματα. Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι:

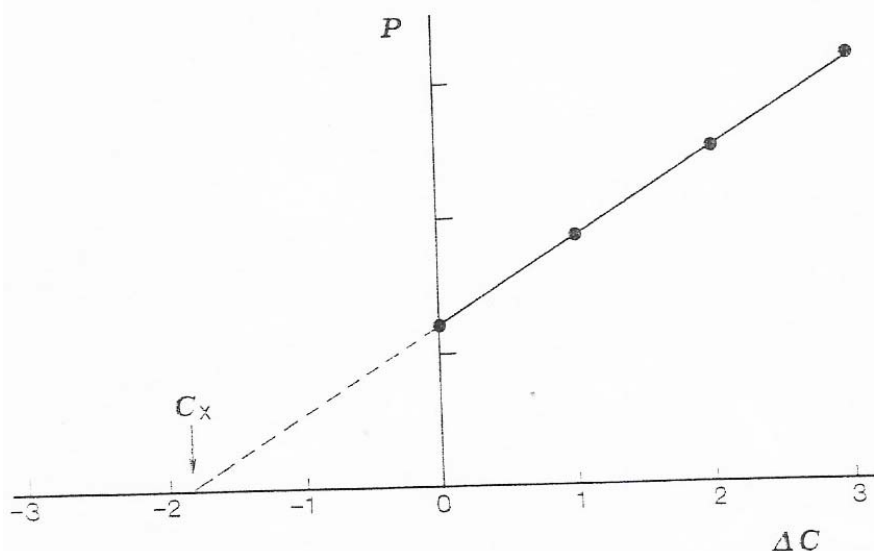
α) *Καμπύλης αναφοράς*, κατά την οποία παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα του μετρούμενου συστατικού, κατά το δυνατόν παρόμοιας

συστάσεως με τα διαλύματα των δειγμάτων (ιονική ισχύς, pH, παρουσία διαφόρων ουσιών, ιξώδες, κλπ.), στη χρησιμη αναλυτική περιοχή, και μετρούνται οι τιμές της αναλυτικής παραμέτρου. Από τις μετρήσεις κατασκευάζεται η καμπύλη αναφοράς, δηλαδή παράσταση της αναλυτικής παραμέτρου (P) ως προς συγκέντρωση ή ποσότητα συστατικού των προτύπων διαλυμάτων, είτε γραφικό σε ειδικούς χάρτες (χιλιοστομετρικούς ή ημιλογαριθμικούς), είτε υπολογιστικά με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Επειδή η ισχύς της καμπύλης αναφοράς είναι συνήθως περιορισμένης χρονικής διάρκειας, η μέτρηση των αγνώστων δεν πρέπει να βραδύνει και μάλιστα είναι καλύτερα τα πρότυπα να μετρούνται ανάμεσα στα άγνωστα. Χρησιμοποίηση καμπυλών αναφοράς που πάρθηκαν σε προηγούμενες μέρες (φαινόμενο συνηθισμένο σε εργαστήρια ρουτίνας), είναι δυνατόν να δώσει λανθασμένα αποτελέσματα.

Όταν η γραμμικότητα της καμπύλης αναφοράς που διέρχεται από το μηδέν έχει ελεγχθεί επανειλημμένα, είναι δυνατή η χρησιμοποίηση ενός μόνο πρότυπου διαλύματος, συγκεντρώσεως C_s , οπότε η συγκέντρωση του αγνώστου C_s υπολογίζεται από τη σχέση $C_s = C_s \cdot P_x / P_s$, όπου P_x και P_s είναι οι τιμές της αναλυτικής παραμέτρου για το άγνωστο και το πρότυπο, αντίστοιχα.

Για όσες ενόργανες τεχνικές απαιτείται ρύθμιση μηδενός της κλίμακας, αυτό πρέπει να γίνεται με *τυφλό διάλυμα*.

β) *Μέθοδος προσθήκης γνωστών ποσοτήτων* (standard addition method). Χρησιμοποιείται όταν είναι αδύνατη η παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων παρόμοιας συστάσεως με τα διαλύματα των αγνώστων, είτε διότι είναι άγνωστη η σύστασή τους ή ποικίλλει από δείγμα σε δείγμα, είτε επειδή υπάρχουν ουσίες που παρεμποδίζουν. Κατά τη μέθοδο αυτή, μετρείται το διάλυμα του αγνώστου δείγματος και στη συνέχεια μετρείται το ίδιο ή άλλο τμήμα του διαλύματος του δείγματος, στο οποίο έχει προστεθεί μικρός όγκος πρότυπου διαλύματος, ώστε να προκαλέσει αύξηση της συγκεντρώσεως του συστατικού κατά ΔC με μικρή ή αμελητέα αύξηση του όγκου. Ο υπολογισμός της συγκεντρώσεως του αγνώστου γίνεται είτε γραφικά, οπότε κατασκευάζεται διάγραμμα της αναλυτικής παραμέτρου P ως προς τη μεταβολή της συγκεντρώσεως ΔC , που προκλήθηκε με την προσθήκη ή προσθήκες (συνήθως γίνονται 2-3) στο διάλυμα του αγνώστου, και βρίσκεται η τομή της προκύπτουσας ευθείας με την προέκταση του άξονα των προσθηκών (σχήμα 1-1), είτε υπολογιστικά από διάφορους τύπους.



Σχήμα 1-1. Γραφική παράσταση της μεθόδου προσθήκης γνωστών ποσοτήτων,

(γ) *Μέθοδος μείωσης κατά γνωστή ποσότητα*. Είναι παρόμοια με την προηγούμενη και διαφέρει μόνο κατά το ότι με την προσθήκη του προτύπου προκαλείται μείωση της συγκεντρώσεως του συστατικού κατά ΔC , λόγω στοιχειομετρικής αντιδράσεως, συμπλοκοποιήσεως ή καθιζήσεως. Χρησιμοποιείται κυρίως στην απόλυτη ποτενσιομετρία με εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων, όπου δίνονται και οι σχετικές εξισώσεις.

δ) *Μέθοδος εσωτερικού προτύπου* (internal standard method). Βασίζεται στο ότι ο λόγος των τιμών της μετρούμενης αναλυτικής παραμέτρου δύο ουσιών ενός διαλύματος είναι πρακτικά ανεξάρτητος από τα χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου οργάνου και τις άλλες πειραματικές μεταβλητές (Θερμοκρασία, συγκέντρωση αντιδραστηρίων κλπ.). Σε κάθε διάλυμα αγνώστου δείγματος (ή και πρότυπων) προστίθεται γνωστή ποσότητα ενός εσωτερικού προτύπου (συστατικό παρόμοιο προς το μετρούμενο) και μετρούνται οι τιμές της αναλυτικής παραμέτρου για το μετρούμενο συστατικό και το εσωτερικό πρότυπο, είτε στο ίδιο στάδιο μετρήσεως (σε τεχνικές όπου προσδιορίζονται συγχρόνως περισσότερα από ένα συστατικά, όπως Πολαρογραφία, αεριοχρωματογραφία, και υγρή χρωματογραφία υψηλής αποδόσεως, είτε μετά από αλλαγή των συνθηκών του οργάνου (π.χ. μεταβολή μήκους κύματος στη

Φλογοφωτομετρία). Ο λόγος των δύο τιμών χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του αγνώστου, είτε υπολογιστικά, είτε με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς, όπως περιγράφεται λεπτομερώς στα οικεία κεφάλαια. Με τη μέθοδο αυτή, οποιαδήποτε μεταβολή των πειραματικών συνθηκών έχει την ίδια επίδραση στη μέτρηση των αναλυτικών παραμέτρων του συστατικού και του εσωτερικού προτύπου, με συνέπεια ο λόγος τους να παραμένει σταθερός.

ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Τα αποτελέσματα μιάς ποσοτικής χημικής αναλύσεως (και γενικότερα κάθε ποσοτικής μετρήσεως) είναι συνήθως υπό τη μορφή σειρών αριθμητικών δεδομένων, που αντιπροσωπεύουν επαναλαμβανόμενους προσδιορισμούς (μετρήσεις), που έγιναν κατά το δυνατόν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Τα δεδομένα αυτά πιθανόν να αντιπροσωπεύουν βάρος μιάς ενώσεως, κανονικότητα ενός διαλύματος, εκατοστιαία περιεκτικότητα διαφόρων τμημάτων ενός δείγματος, απορρόφηση ενός διαλύματος κλπ. Τα ακατέργαστα αυτά δεδομένα πρέπει να τύχουν επεξεργασίας από τον αναλυτή, ώστε να απαντούν στα ερωτήματα: (1) Ποία είναι η καλύτερη εκτίμηση του "αληθινού ή πραγματικού" μεγέθους που μετρείται; (2) Πόσο αξιόπιστος είναι αυτός ο αριθμός, ως μέτρο της αληθινής τιμής; Η επεξεργασία αυτή πετυχαίνεται με τη βοήθεια της στατιστικής και αποτελεί ένα από τα κρισιμότερα στάδια της χημικής αναλύσεως. Συνήθως τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων έχουν ως αποδέκτες άλλους επιστήμονες, για παράδειγμα τους υπεύθυνους παραγωγής της φαρμακοβιομηχανίας, την κρατική υπηρεσία ελέγχου φαρμάκων, θεραπευτές ιατρούς, δικαστικούς κλπ. και επομένως το τελικό αποτέλεσμα της αναλύσεως πρέπει να δίνεται με υπευθυνότητα και με το βαθμό αξιοπιστίας που παρέχουν τα πειραματικά δεδομένα.

Κατά τη διεξαγωγή οποιασδήποτε μετρήσεως οποιουδήποτε μεγέθους υπεισέρχονται αναπόφευκτα σφάλματα, και επομένως τα αποτελέσματα χαρακτηρίζονται από ένα βαθμό αβεβαιότητας, που μπορεί μεν να περιορισθεί σε μία αποδεκτή στάθμη, όχι όμως και να μηδενισθεί. Ο έμπειρος αναλυτής πρέπει να καθορίζει από πριν τα όρια της απαιτούμενης αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων, ώστε να μη σπαταλάται χρόνος για επίτευξη ακρίβειας μεγαλύτερης της απαιτούμενης. Εάν π.χ. η Θεραπευτική περιοχή συγκεντρώσεων του λιθίου στο πλάσμα του αίματος πρέπει να είναι 4-8 ppm, είναι καθαρή ματαιοπονία η λήψη αποτελεσμάτων με ακρίβεια 0,01 ppm.

Παρακάτω μελετώνται τα μέτρα αξιοπιστίας των μετρήσεων, τα διάφορα είδη σφαλμάτων, που υπεισέρχονται στις αναλύσεις, και οι τρόποι αναγνωρίσεως και μειώσεώς τους. Επίσης εξετάζεται η στατιστική ανάλυση μικρού αριθμού πειραματικών δεδομένων και διάφορες στατιστικές δοκιμασίες για τιμές παραμέτρων. Τέλος, αναφέρονται οι κανόνες χρησιμοποίησεως των σημαντικών ψηφίων στα αριθμητικά δεδομένα και η στατιστική διαγραμματικών παραστάσεων.

ΜΕΤΡΑ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ – ΟΡΙΣΜΟΙ

Η "αληθινή ή πραγματική" τιμή (μ) του μετρούμενου μεγέθους σπάνια είναι γνωστή και αντ' 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 , ως αντιπροσωπευτικότερη τιμή της (μ) προτείνεται ο αριθμητικός μέσος όρος ή μέση τιμή (mean) (\bar{x}) των πειραματικών μετρήσεων:

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

Μερικές φορές ως αντιπροσωπευτικότερη τιμή της μ χρησιμοποιείται η *διάμεση* τιμή (ή κεντρική τιμή) (median), (M), που ορίζεται ως η μεσαία κατά μέγεθος τιμή (για N περιπτώ) ή το ημίθροισμα των δύο μεσαίων (για N άρτιο). Για την εύρεσή της αρκεί να καταταγούν οι τιμές κατά αυξανόμενο μέγεθος.

Η *ακρίβεια* (accuracy) ενός αναλυτικού αποτελέσματος χαρακτηρίζει την εγγύτητα της πειραματικής τιμής προς την "αληθινή ή παραδεκτή τιμή" μ και συνήθως εκφράζεται με το *απόλυτο σφάλμα* (E), δηλαδή τη διαφορά μεταξύ της αντιπροσωπευτικής πειραματικής τιμής χ (μεμονωμένης μετρήσεως x , μέσης τιμής χ ή διάμεσης τιμής M) και της μ .

$$E = \chi - \mu$$

Όσο μικρότερο είναι το σφάλμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια. Σε μία ποσοτική ανάλυση η "αληθινή" τιμή της μετρούμενης ποσότητας παραμένει στην πραγματικότητα άγνωστη και δεν υπάρχει τρόπος να προσδιορίσουμε την ακρίβεια του αποτελέσματος της αναλύσεως. Είναι όμως δυνατός ο έλεγχος της *ακρίβειας της μεθόδου* με την ανάλυση "γνωστού" πρότυπου δείγματος, παρόμοιας κατά το δυνατόν συστάσεως με το άγνωστο δείγμα. Ο έλεγχος της ακρίβειας της μεθόδου επιβάλλεται τόσο κατά το στάδιο της αναπτύξεώς της, όσο και περιοδικά κατά την εφαρμογή της.

Η *επαναληπτικότητα* (precision) μιάς σειράς μετρήσεων χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων μεταξύ τους, δηλαδή δείχνει πόσο κοντά μεταξύ τους βρίσκονται τα αποτελέσματα. Η επαναληπτικότητα είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μικρότερη είναι η διασπορά των αποτελεσμάτων. Ως μέτρα επαναληπτικότητας μιάς σειράς μετρήσεων χρησιμοποιούνται κυρίως η μέση απόκλιση, η τυπική απόκλιση και το εύρος. Η *απόκλιση* μιάς τιμής (d_i) ορίζεται ως η διαφορά της μέσης τιμής από την τιμή αυτή:

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (2-3)$$

Η μέση απόκλιση (\bar{d}) ορίζεται από τη σχέση

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i - \bar{x}}{N} \quad (2-4)$$

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

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (2-5)$$

Η ποσότητα $N - 1$ καλείται και βαθμοί ελευθερίας.

Η ποσότητα s^2 καλείται διασπορά (ή μεταβλητότητα ή διακύμανση). Για τον ταχύτερο υπολογισμό της διασποράς (και της s) με τη βοήθεια αριθμομηχανής χρησιμοποιείται η σχέση:

$$s^2 = \frac{\sum x_i^2 - N\bar{x}^2}{N-1} = \frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N-1} \quad (2-6)$$

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

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (2-7)$$

Η τυπική απόκλιση s στην πραγματικότητα είναι η τυπική απόκλιση μίας μεμονωμένης μετρήσεως, και, επειδή αναλυτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέση τιμή (\bar{x}) των μετρήσεων, είναι επιθυμητή η γνώση της επαναληπτικότητας της μέσης τιμής. Αυτή εκφράζεται με την τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ($s_{\bar{x}}$), που δίνεται από τη σχέση:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad (2-8)$$

Τονίζεται ότι πάντοτε είναι $s > s_{\bar{x}}$. Η παράμετρος $s_{\bar{x}}$ καλείται επίσης και τυπικό σφάλμα (standard error).

Ένα χρήσιμο μέτρο επαναληπτικότητας για μικρό αριθμό μετρήσεων είναι το *εύρος* ή *δειγματική διακύμανση* (range). (R), που ορίζεται, ως η διαφορά της ελάχιστης από τη μέγιστη τιμή, δηλαδή

$$R = x_{\text{μεγ}} - x_{\text{ελαχ}} \quad (2-9)$$

Αντί για τις απόλυτες τιμές του σφάλματος, των αποκλίσεων και του εύρους, που δίνονται στις ίδιες μονάδες με το μετρούμενο μέγεθος, πολλές φορές είναι χρησιμότερη η *σχετική* τιμή τους, ως προς το μετρούμενο μέγεθος. "Έτσι έχουμε

Σχετικό σφάλμα	$E = E' \mu$	(2-10)
----------------	--------------	--------

Σχετική μέση απόκλιση	$d = d / \chi$	(2-11)
-----------------------	----------------	--------

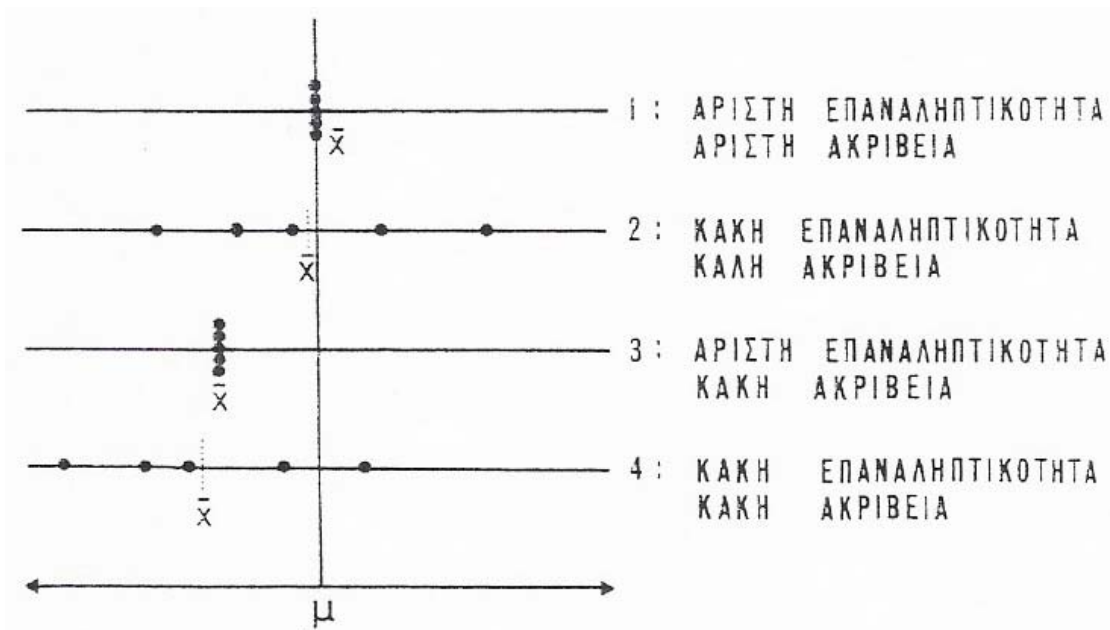
Σχετική τυπική απόκλιση	$s = s /$	(2-12)
-------------------------	-----------	--------

Σχετικό εύρος	$R_r = R / z$	(2-13)
---------------	---------------	--------

Όπως προκύπτει από τον ορισμό τους, τα παραπάνω *σχετικά* μεγέθη είναι καθαροί αριθμοί. Όταν αυτά τα *σχετικά* μεγέθη πολλαπλασιαστούν επί 100, 10^3 ή 10^6 , εκφράζονται στα εκατό (%), στα χίλια (‰ ή μέρη ανά χίλια, ppt) και σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm), αντίστοιχα. Η % σχετική τυπική απόκλιση, ($s / 100$, που συμβολίζεται συνήθως ως RSD%, είναι γνωστή και ως *συντελεστής μεταβλητότητας* (coefficient of variation), CV.

Η ακρίβεια και η επαναληπτικότητά αποτελούν το μέτρο της αξιοπιστίας ενός αναλυτικού αποτελέσματος ή γενικότερα μιάς αναλυτικής μεθόδου. Για μεν την έκφραση της ακρίβειας χρησιμοποιούνται το σφάλμα και το σχετικό σφάλμα, ενώ για την έκφραση της επαναληπτικότητά το εύρος (για πολύ μικρό αριθμό μετρήσεων κυρίως η τυπική απόκλιση (ή διασπορά και σχετική τυπική απόκλιση Καλή επαναληπτικότητα δεν συνεπάγεται αναγκαστικά και καλή ακρίβεια, γιατί είναι δυνατόν να υπεισέρχεται στις μετρήσεις ένα καθορισμένο σφάλμα (σελ. 18)), που να επηρεάζει εξ ίσου όλες τις μετρήσεις, χωρίς να βλάπτει με αυτόν τον τρόπο την επαναληπτικότητά τους. Κακή επαναληπτικότητα συνήθως συνεπάγεται κακή ακρίβεια, που μπορεί να βελτιωθεί με εκτέλεση μεγάλου αριθμού μετρήσεων, με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει καθορισμένο σφάλμα. Καλή ακρίβεια προϋποθέτει συνήθως και καλή επαναληπτικότητα.

Στο σχήμα 2-1 δίνονται οι διάφορες περιπτώσεις, σχετικά με την ακρίβεια και την επαναληπτικότητα. Η περίπτωση 3 είναι σπάνια και συνήθως υποδηλώνει την ύπαρξη καθορισμένου σφάλματος, που δεν έχει διαπιστωθεί, ώστε να μπορεί να γίνει η κατάλληλη διόρθωση.



Σχήμα 2-1. Ακρίβεια και επαναληπτικότητα.

Παράδειγμα 2-1. Κατά τον έλεγχο μιάς αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό ασκορβικού οξέος, ένα "γνωστό" πρότυπο διάλυμα περιεκτικότητας 2,000 mg/mL αναλύθηκε πέντε φορές και πάρθηκαν τα εξής αποτελέσματα (mg/mL): 1,986, 2,013, 2,007, 1,973 και 1,981. Να υπολογισθούν η μέση τιμή, η διάμεση τιμή, το εύρος, το σχετικό εύρος, η μέση απόκλιση, η σχετική μέση απόκλιση (%), η τυπική απόκλιση, η σχετική τυπική απόκλιση (% RSD), το σφάλμα και το σχετικό σφάλμα (%).

Λύση

$$\text{Μέση τιμή: } \bar{x} = \frac{1,986 + 2,013 + 2,007 + 1,973 + 1,981}{5} = 1,992 \text{ mg/mL}$$

$$\text{Διάμεση τιμή: } M = 1,986 \text{ mg/mL}$$

$$\text{Εύρος: } R = 2,013 - 1,973 = 0,040 \text{ mg/mL}$$

$$\text{Σχετικό εύρος (\%): } R_r(\%) = (0,040/1,992) \times 100 = 2,0\%$$

$$\text{Μέση απόκλιση: } \bar{d} = \frac{0,006 + 0,021 + 0,015 + 0,019 + 0,011}{5} = 0,014 \text{ mg/mL}$$

$$\text{Σχετική μέση απόκλιση (\%): } \bar{d}_r(\%) = (0,014/1,992) \times 100 = 0,7\%$$

$$\text{Τυπική απόκλιση: } s = \sqrt{\frac{(0,006)^2 + (0,021)^2 + (0,015)^2 + (0,019)^2 + (0,011)^2}{5-1}} = 0,017 \text{ mg/mL}$$

$$\text{Σχετική τυπική απόκλιση (\%): } RSD(\%) = (0,017/1,992) \times 100 = 0,9\%$$

$$\text{Σφάλμα: } E = 1,992 - 2,000 = -0,008 \text{ mg/mL}$$

$$\text{Σχετικό σφάλμα (\%): } E_r(\%) = (-0,008/2,000) \times 100 = -0,4\%$$

ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα σφάλματα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με την προέλευσή τους: 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.

Καθορισμένα σφάλματα

Τα σφάλματα αυτά είναι μονοκατευθυνόμενα, δηλαδή επιδρούν στο αποτέλεσμα μιάς μετρήσεως πάντοτε κατά την ίδια φορά (μόνο θετικά ή μόνο αρνητικά), όσες φορές και εάν επαναληφθεί η μέτρηση, και παραμένουν σταθερά για μία σειρά μετρήσεων, που διεξάγονται κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Κατά κανόνα, είναι δυνατή η εύρεση των

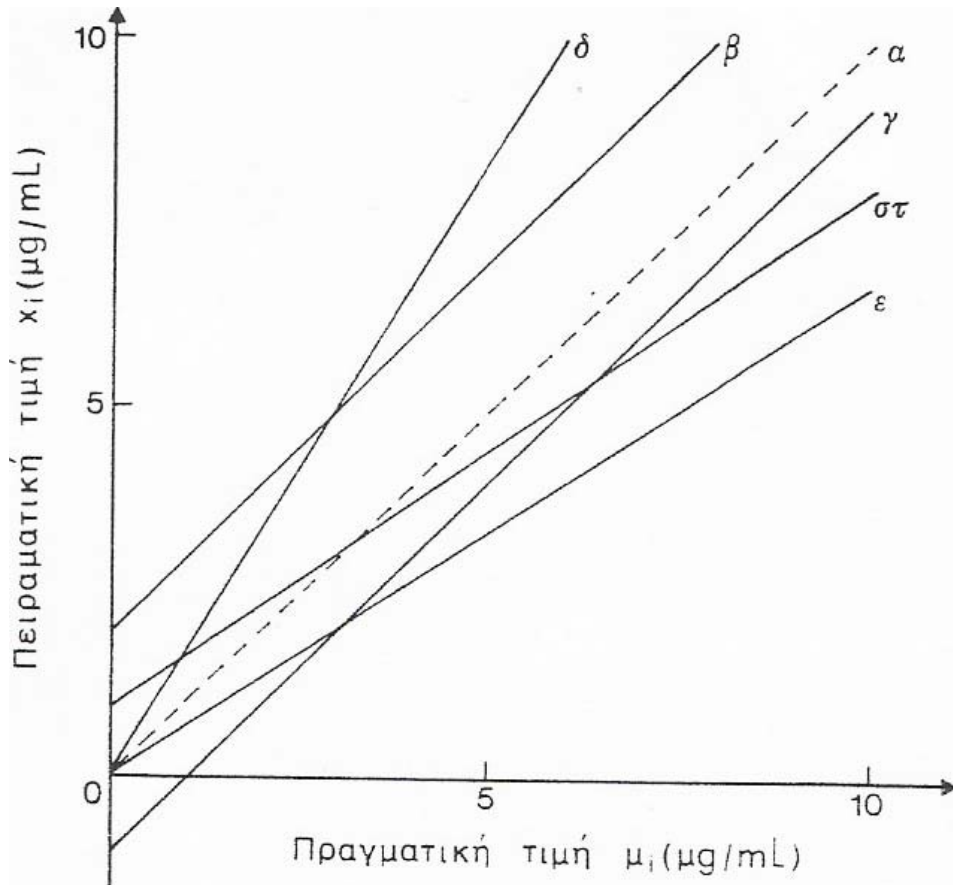
καθορισμένων σφαλμάτων και ο προσδιορισμός τους, και κατά συνέπεια ο παρατηρητής μπορεί να το ελέγχει και να τα εξουδετερώνει μερικώς ή ολικώς. Τα καθορισμένα σφάλματα μπορούν να είναι είτε *σταθερά*, όταν το απόλυτο μέγεθος του σφάλματος Σ είναι το ίδιο σε όλα τα δείγματα ανεξάρτητα από την ποσότητα του προσδιοριζόμενου συστατικού, είτε *αναλογικά*, όταν το απόλυτο σφάλμα είναι ανάλογο προς την ποσότητα του συστατικού, ενώ το σχετικό σφάλμα (E/μ) είναι σταθερό. Υπάρχουν και *σύνθετα* συστηματικά σφάλματα, που είναι συνδυασμός σταθερών και αναλογικών σφαλμάτων.

Ο καθορισμός τον είδους και του μεγέθους ενός πιθανού καθορισμένου σφάλματος μιάς αναλυτικής μεθόδου πετυχαίνεται με τον προσδιορισμό γνωστών πρότυπων δειγμάτων μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας (μ_i). Η γραφική παράσταση των πειραματικών τιμών χ_i ως προς μ_i ή ο υπολογισμός της εξίσωσης

$$\chi_i = \alpha\mu_i + \beta$$

με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων, καθορίζει το είδος και το μέγεθος του καθορισμένου σφάλματος. Ο όρος β της σχέσεως ισούται με το σταθερό καθορισμένο σφάλμα, ενώ το μέγεθος $(\alpha - 1) \times 100$ ισούται με το % σχετικό αναλογικό σφάλμα.

Στο σχήμα 2-2 δίνονται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα των διαφόρων τύπων συστηματικών σφαλμάτων κατά τον έλεγχο έξι διαφορετικών μεθόδων για τον προσδιορισμό ενός συστατικού σε σειρά γνωστών πρότυπων δειγμάτων.



Σχήμα 2-2. Συσχέτιση μεταξύ πειραματικών και πραγματικών τιμών με διάφορους τύπους καθορισμένων σφαλμάτων: α) Ιδανική μέθοδος. απουσία καθορισμένου σφάλματος, β) μέθοδος με σταθερό Θετικό καθορισμένο σφάλμα +2.0μg/mL. γ) μέθοδος με σταθερό αρνητικό καθορισμένο σφάλμα -1.0 μg/mL. δ) μέθοδος με αναλογικό Θετικό σφάλμα +66,7°-ό, ε) μέθοδος με αναλογικό αρνητικό σφάλμα -33.3°ό και στ) μέθοδος με σύνθετο καθορισμένο σφάλμα (σταθερό Θετικό ίσο με +1,0 μg/mL, αναλογικό αρνητικό -30%

Τα συστηματικά σφάλματα, από την άποψη της αιτίας που τα προκαλεί, διακρίνονται σε σφάλματα μεθόδου, σφάλματα οργάνων και προσωπικά σφάλματα.

Σφάλματα μεθόδου. Τα σφάλματα αυτά ενυπάρχουν στη μέθοδο και δεν είναι δυνατόν να μειωθούν, εκτός εάν μεταβληθούν οι πειραματικές συνθήκες. Τυπικά παραδείγματα σφαλμάτων μεθόδου είναι η μη συμπλήρωση της αναλυτικής αντιδράσεως σε ποσοστό 100% (π.χ. ατελής καθίζηση, μη πλήρης σχηματισμός έγχρωμου συμπλόκου), η απώλεια Ιζήματος κατά την πύρωση του, η διάσπαση ενός ιζήματος κατά την πύρωση, η μη αντιστρεπτή προσρόφιση μιάς ουσίας σε χρωματογραφική στήλη, η συγκαθίζηση προσμείξεων με την προσδιοριζόμενη ουσία. η μη σύμπτωση αλλαγής του χρώματος του δείκτη σε μία ογκομετρική ανάλυση με το ισοδύναμο σημείο (σφάλμα δείκτη), η παράλληλη αντίδραση με προσμείξεις των αντιδραστηρίων, διαλυτών και δειγμάτων, κα.

Σφάλματα οργάνων. Η χρησιμοποίηση μη ορθά βαθμονομημένων οργάνων και σκευών (ζυγών, προχοΐδων, φασματοφωτομέτρων, πεχαμέτρων κλπ.) είναι δυνατόν να προκαλέσει συστηματικό σφάλμα. Για παράδειγμα, εάν λόγω φθοράς των κυκλωμάτων ενός κουλομέτρου η ένταση του ρεύματος, που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό στοιχείο, δε συμπίπτει μ' αυτή, που δείχνει ο αντίστοιχος επιλογέας, θα προκληθεί αναλογικό σφάλμα στις κουλομετρικές ογκομετρήσεις, που θα γίνουν με το όργανα αυτό. Επίσης, εάν το ηλεκτρόδιο υάλου ενός πεχαμέτρου έχει κλίση μικρότερη της θεωρητικής και ρυθμίστηκε με ένα μόνο πρότυπο σε pH 4,01, για κάθε μονάδα pH εκατέρωθεν της τιμής 4,01 θα υπάρχει αναλογικό σφάλμα. Λανθασμένα σταθμά ζυγών και βαθμονομημένα υάλινα σκεύη με μόνιμες παραμορφώσεις προκαλούν επίσης συστηματικά σφάλματα.

Προσωπικά σφάλματα. Φυσικές αδυναμίες του αναλυτή, π.χ. αχρωματοψία, αμέλεια να επιφέρει κατάλληλες διορθώσεις (π.χ. λόγω διαφορών Θερμοκρασίας κατά την τιτλοδότηση ενός πρότυπου διαλύματος και τη χρησιμοποίησή του), κακή εκτέλεση του πειράματος (π.χ. απώλεια διαλύματος κατά την εξάτμιση, ζύγιση θερμού χωνευτηρίου, μη προφύλαξη υγροσκοπικών ουσιών, κακή δειγματοληψία), κ.ά. προκαλούν καθορισμένα σφάλματα. Πηγή συστηματικού σφάλματος είναι επίσης η προκατάληψη (bias) του αναλυτή κατά την ανάγνωση διαφόρων μεγεθών, π.χ. Θέσεως βελόνας σ' ένα όργανο, θέσεως μηνίσκου σε μία προχοΐδα, κατά τις επαναλαμβανόμενες μετρήσεις όμοιας Ποσότητας δείγματος.

Καθορισμένα σφάλματα μπορεί να οφείλονται και στα αντιδραστήρια, διότι αυτά είναι δυνατόν, είτε να περιέχουν προσμείξεις παρόμοιες προς τα προσδιοριζόμενα στοιχεία ή ουσίες, είτε να προσβάλλουν τα χρησιμοποιούμενα σκεύη, με αποτέλεσμα τη μόλυνση του δείγματος.

Επίδραση καθορισμένου σφάλματος στα αποτελέσματα μιάς αναλύσεως. Ένα καθορισμένο σφάλμα μειώνει την ακρίβεια και είναι δυνατόν να χειροτερεύσει την επαναληπτικότητα ή να μην την επηρεάσει, ανάλογα με το εάν αυτό είναι σταθερό ή μεταβλητό.

Η επίδραση ενός σταθερού σφάλματος είναι τόσο σοβαρότερη, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του δείγματος. Γι' αυτό σε περιπτώσεις σταθερών σφαλμάτων συνιστάται η χρησιμοποίηση της μέγιστης δυνατής ποσότητας δείγματος. Πολλές φορές συνυπάρχουν σταθερά και αναλογικά σφάλματα (σχ. 2-2, στ).

Εύρεση και διόρθωση συστηματικών σφαλμάτων. Η εύρεση των συστηματικών σφαλμάτων των αναλυτικών μεθόδων γίνεται συνήθως με ανάλυση "πρότυπων δειγμάτων". Τέτοια δείγματα μέγιστης ακρίβειας διατίθενται από τα Εθνικά Γραφεία Προτύπων διαφόρων χωρών. Εάν η διαφορά $\chi - \mu$ (σφάλμα) είναι πολύ μεγαλύτερη από τις παραμέτρους επαναληπτικότητας (d, s ή R , σελ. 15), συμπεραίνεται ότι το σφάλμα είναι κυρίως καθορισμένο. Αντίθετα, εάν το σφάλμα είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με τις παραμέτρους επαναληπτικότητας, απαιτούνται στατιστικές δοκιμασίες για να καθορισθεί εάν το συστηματικό σφάλμα είναι σημαντικό. Το είδος του συστηματικού σφάλματος στη συνέχεια καθορίζεται στη συνέχεια. Αντί των "πρότυπων δειγμάτων", που χρησιμοποιούνται κυρίως κατά την ανάπτυξη νέων αναλυτικών μεθόδων και είναι υψηλού κόστους, στον καθημερινό έλεγχο των αναλυτικών μεθόδων ρουτίνας, κυρίως στα κλινικά εργαστήρια νοσοκομείων και εργαστήρια ελέγχου φαρμάκων, χρησιμοποιούνται εμπορικά "γνωστά δείγματα" (controls), τα οποία έχουν παρόμοια σύσταση με τα δείγματα για τα οποία χρησιμοποιείται η μέθοδος. Τα "γνωστά δείγματα" έχουν αναλυθεί με τις "επίσημες μεθόδους" (official methods) ή με τις καθιερωμένες μεθόδους. Είναι καλή πρακτική να παρεμβάλλεται ένα "γνωστό δε μά' μεταξύ ενός αριθμού άγνωστων δειγμάτων.

Μία άλλη τεχνική καθορισμού του σφάλματος μιάς μεθόδου είναι η ανάλυση "ενισχυμένων δειγμάτων" (spiked samples), δηλαδή δειγμάτων, που περιέχουν ή όχι την προσδιοριζόμενη ουσία. στα οποία έχει προστεθεί γνωστή ποσότητα της ουσίας. Με την τεχνική αυτή μπορούν να καθορισθούν κυρίως τα αναλογικά συστηματικά σφάλματα.

Ο έλεγχος των αναλυτικών μεθόδων, που χρησιμοποιούνται σε ένα εργαστήριο, είναι υποχρέωση των επιστημόνων αναλυτών για τη διασφάλιση ποιότητας (quality assurance) των αναλυτικών αποτελεσμάτων. Σε πολλές χώρες είναι υποχρεωτική η συμμετοχή αναλυτικών εργαστηρίων σε εθνικά προγράμματα ελέγχου ποιότητας (quality control) των αναλυτικών αποτελεσμάτων.

Η διόρθωση των καθορισμένων σφαλμάτων γίνεται ποικιλότροπα, ανάλογα με το αίτιο που τα προκαλούν. Οι κυριότερες μέθοδοι ελαττώσεως των καθορισμένων σφαλμάτων είναι:

Θεωρητικός υπολογισμός σφάλματος. Καθορισμένα σφάλματα, που οφείλονται σε μία μόνο αιτία, είναι δυνατόν να υπολογιστούν Θεωρητικά και να γίνουν οι σχετικές διορθώσεις. Π.χ. σφάλματα, που οφείλονται σε μεταβολές συγκεντρώσεων πρότυπων διαλυμάτων, λόγω μεταβολών Θερμοκρασίας, μπορούν να υπολογισθούν Θεωρητικά και να διορθωθούν.

Βαθμονόμηση. Συστηματικά σφάλματα οργάνων διορθώνονται με τη βαθμονόμησή τους. Αποτελεί απαραίτητο στοιχείο διασφάλισης ποιότητας των αναλυτικών αποτελεσμάτων η καλή συντήρηση και η κατά καιρούς βαθμονόμηση των οργάνων, των οποίων η συμπεριφορά μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου.

Μέτρηση τυφλού. Εάν το καθορισμένο σφάλμα είναι σταθερό και Θετικό, μπορεί να προσδιορισθεί με μέτρηση τυφλού (ή λευκού, blank) δείγματος, δηλαδή διαλύματος, που περιέχει

ό,τι ακριβώς και τα διαλύματα των άγνωστων δειγμάτων εκτός από το προσδιοριζόμενο συστατικό. Η τιμή του σφάλματος αφαιρείται κατά τις μετρήσεις των άγνωστων δειγμάτων. Μέτρηση τυφλού χρησιμοποιείται κυρίως στις ογκομετρικές μεθόδους, όπου μικρός όγκος του πρότυπου διαλύματος καταναλίσκεται για την αλλαγή χρώματος του δείκτη. Επίσης η χρήση τυφλού είναι συνηθισμένη στις ενόργανες μεθόδους αναλύσεως για τη ρύθμιση του μηδενός της κλίμακας των οργάνων μετρήσεως (π.χ. στη φασματοφωτομετρία).

Ανάλυση πρότυπων δειγμάτων. Εάν το καθορισμένο σφάλμα είναι σταθερό και αρνητικό, το μέγεθός του προσδιορίζεται με ανάλυση πρότυπων δειγμάτων και γίνεται η αναγκαία διόρθωση. Επίσης με την ανάλυση πρότυπων δειγμάτων διορθώνονται τα αναλογικά σφάλματα, με την προϋπόθεση ότι το αποτέλεσμα είναι ανάλογο του προσδιοριζόμενου συστατικού. Επειδή οι περισσότερες ενόργανε μέθοδοι αναλύσεως βασίζονται σε σχετικές μετρήσεις, η καμπύλη αναφοράς, που απαιτείται, χρησιμεύει και για τη διόρθωση αναλογικών σφαλμάτων που πιθανόν να υπάρχουν. Όταν το καθορισμένο σφάλμα είναι σύνθετο, αναλύονται πρότυπα δείγματα διαφορετικού βάρους, καθορίζεται το σφάλμα για κάθε δείγμα και το σύνολο των σφαλμάτων απεικονίζεται σε διάγραμμα σφάλματος συναρτήσει του βάρους του δείγματος. Για ένα άγνωστο δείγμα, η απαιτούμενη διόρθωση βρίσκεται από το διάγραμμα αυτό. Τέλος, με ανάλυση άγνωστων δειγμάτων, που το βάρος τους ποικίλλει μέσα σε ευρέα όρια, μπορεί να εντοπισθεί η ύπαρξη σταθερού ή αναλογικού σφάλματος.

Τυχαία σφάλματα

Τα τυχαία σφάλματα συνοδεύουν κάθε μέτρηση, προέρχονται από μη μόνιμες αιτίες (παρασιτικές διαταραχές, που παρενοχλούν τη μέτρηση, διακυμάνσεις εξωτερικών επιδράσεων, ατέλειες των αισθητήριων οργάνων και πλήθος άλλων αστάθμητων και μη ελεγχόμενων παραγόντων) και είναι δικατευθυνόμενα (Θετικά και αρνητικά), γι' αυτό και επιδρούν ακανόνιστα στο αποτέλεσμα. Τα τυχαία σφάλματα εξουδετερώνονται, κατά ένα μέρος, με αύξηση του αριθμού των μετρήσεων, χωρίς όμως να είναι δυνατή η πλήρης εξάλειψή τους, εφόσον γι' αυτό θα χρειαζόντουσαν άπειρες μετρήσεις.

Η κατανομή των τυχαίων σφαλμάτων ακολουθεί το νόμο της κανονικής κατανομής τού Gauss, δηλαδή

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2-15)$$

όπου

y = συχνότητα εμφάνισης μιάς ορισμένης αποκλίσεως

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

σ = τυπική απόκλιση (εξισ. 2-7)

e = 2,7183 (βάση φυσικών λογαρίθμων)

Η αληθινή τιμή μ αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης. Γραφικώς η τυπική απόκλιση μπορεί να παρασταθεί, ως η οριζόντια απόσταση από την τιμή μ προς κάποιο από τα δύο σημεία καμπής (μέγιστης κλίσεως) της καμπύλης. Περίπου 68°

του πλήθους των μετρήσεων x βρίσκονται στην περιοχή $\mu - \sigma$, περίπου 95% στην περιοχή $\mu \pm 2\sigma$ και περίπου 99% στην περιοχή $\mu \pm 3\sigma$.

Selecting an Analytical Method

- ❖ Required Accuracy
- ❖ Amount of sample
- ❖ Concentration range(s) of analyte(s)
- ❖ Possible interferences
- ❖ Chemical and physical properties of matrix
- ❖ Number of samples

Desirable Characteristics for an Analytical Method

- ❖ Speed
- ❖ Ease and Convenience
- ❖ Skill required of operator
- ❖ Cost and availability of equipment
- ❖ Per-samples cost

Numerical Criteria for Selecting an Analytical Method

- ❖ Precision
 - Absolute standard deviation
 - Relative standard deviation
 - Coefficient of variation
 - Variance
- ❖ Bias
 - Absolute systematic error
 - Relative systematic error
- ❖ Sensitivity
 - Calibration
 - Analytical
- ❖ Detection Limit
 - Blank plus three times Std. Dev. of blank
- ❖ Concentration Range
 - Limit of Quantitation (LOQ)
 - Limit of Linearity (LOL)
- ❖ Selectivity
 - Effects of interferences
 - Coefficient of Selectivity

Precision – Figures of Merit

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

Relative standard deviation $RDS = \frac{s}{\bar{x}}$

Coefficient of variation $CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$

Standard deviation of the mean $s_m = s / \sqrt{n}$,

where n = number of times the mean was determined.

Calibration Sensitivity

$$S = mc + S_{bl}$$

where

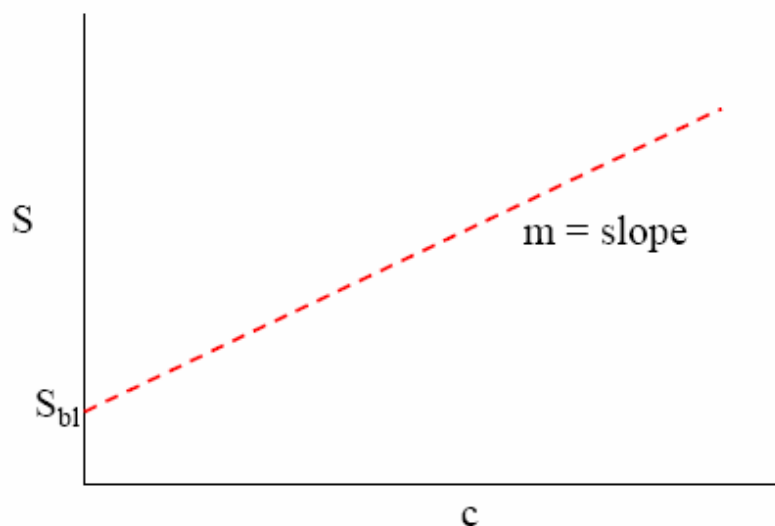
S = signal

c = concentration

S_{bl} = signal of blank

m = slope (Calibration Sensitivity)

Calibration Sensitivity (m)



Analytical Sensitivity

$$\gamma = m / s_s$$

where

$m = \text{slope}$

$s_s = \text{standard deviation}$

of the measurement

Signal Detection Limit

$$S_m = \bar{S}_{bl} + k s_{bl}$$

where,

S_m = minimum distinguishable signal

\bar{S}_{bl} = mean blank signal

s_{bl} = standard deviation of blank signal

k = 3 for Detect. Limit and 10 for LOQ

Concentration Detection Limit

$$S_m = \bar{S}_{bl} + k s_{bl}$$

$$S = mc + S_{bl}$$

$$c = \frac{S - S_{bl}}{m}$$

$$c_m = \frac{S_m - S_{bl}}{m}$$

Selectivity

$$S = m_A c_A + m_B c_B + m_C c_C + S_{bl}$$

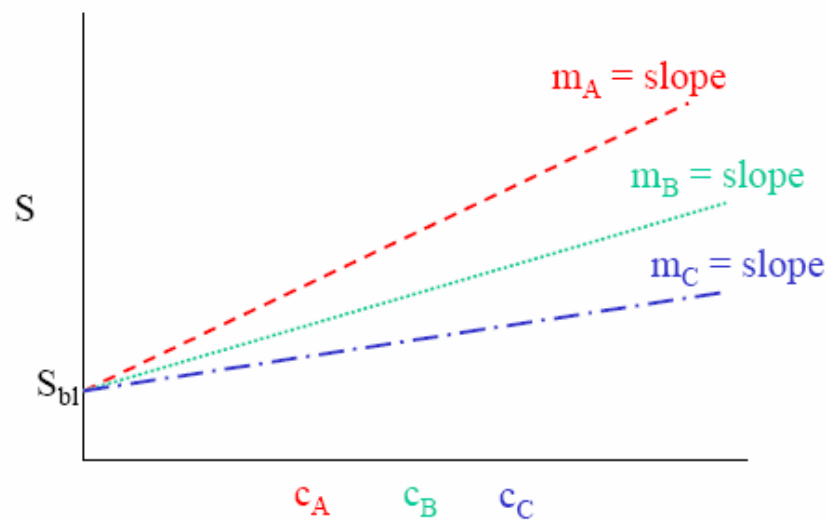
$$k_{B,A} = m_B / m_A$$

$$k_{C,A} = m_C / m_A$$

$$S = m_A (c_A + k_{B,A} c_B + k_{C,A} c_C) + S_{bl}$$

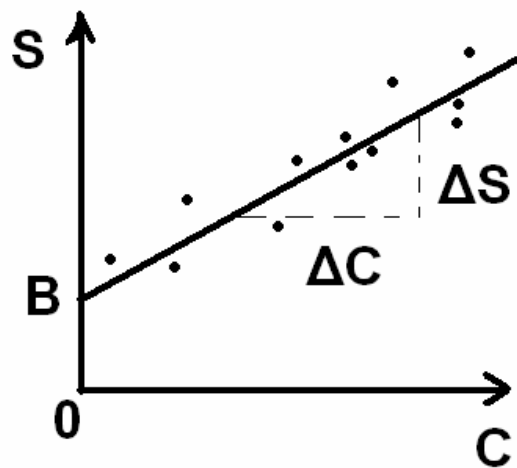
where the k's are the selectivity coefficients

Calibration Selectivity



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Συγκέντρωση αναλύτη	Σήμα
0.0	0.05
2.0	0.15
3.1	0.24
4.1	0.42



$$\text{Κλίση} = \Delta S / \Delta C = 0.0883 \rightarrow m$$

$$B = 0.0596 \rightarrow S = 0.0883 \cdot C + 0.0596$$

ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΟΤΗΤΑ

Παράδειγμα : ανάλυση Pb

Συγκέντρωση (concentration)	Σήμα	Καθαρό Σήμα
0 ppm (blanc)	0.136	0
10	0.721	0.585
1	0.195	0.059
0.10	0.142	0.006
0.010	0.137	0.001

❖ Ερώτηση : Ποιες από τις παραπάνω μετρήσεις είναι ανιχνεύσιμες ;

Πρέπει να βρούμε την τυπική απόκλιση (αβεβαιότητα των μετρήσεων (s), έστω ότι : $s_{bl} = 0.002$)

Εύρεση ΟΡΙΟΥ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ : $S_m = S_{bl} + 3s_{bl} = 0.136 + 3 * 0.002$

$S_m = 0.142 \rightarrow 0.10 \text{ ppm}$

EXAMPLE SENSITIVITY

A least – squares analysis of calibration data for the determination of lead based upon its flame emission spectrum yielded the equation

$$S = 1.12 C_{pb} + 0.312$$

Where C_{pb} is the lead concentration in parts per million and S is a measure of the relative intensity of the lead emission line. The following replicate data were then obtained :

Concen. Ppm Pb	No. of Replications	Mean value of S	s
10.0	10	11.62	0.15
1.00	10	1.12	0.025
0.000	24	0.0296	0.0082

Calculate (a) the calibration sensitivity, (b) the analytical sensitivity at 1 and 10 ppm of Pb, and (c) the detection limit.

- (a) By definition, the calibration sensitivity $m = 1.12$ is the slope of the straight line. Thus $m = 1.12$.
- (b) At 10 ppm Pb, $\gamma = m/s = 1.12/0.15 = 7.5$
 At 1 ppm Pb, $\gamma = m/s = 1.12/0.025 = 45$
- (c) Applying Equation 1-4

$$S_m = 0.0296 + 3 * 0.0082 = 0.054$$

Substituting into Equation 1-5 gives

$$C_m = \frac{0.054 - 0.0296}{1.12} = 0.022 \text{ ppm Pb}$$

$$S = mc + S_{bl}$$

$$S_m = S_{bl} + 3S_{bl}$$

Βιβλιογραφία

1. “Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης” A.Skoog, F.Holler, T.Nieman, εκδόσεις Κωσταράκης, 2005.
2. Φασματομετρικές Μέθοδοι, Μ.Ο.Πετροπούλου, Εκδόσεις Συμμετρία 2006.
3. Ενόργανη Ανάλυση, Θ.Π.Χατζηγιάννου, Μ.Α.Κούπαρης, Εκδόσεις Μαυρομάτη 1990.
4. “Applied Spectroscopy” J.Workman, Art.Springsteen, Academic Press, 1998.
5. “Modern Spectroscopy” J.Hollas, John Wiley, 2004.
6. “Solid State Spectroscopy: An Introduction” H.Kuzmany, Springer, 2006.
7. “Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών ” Π.Πίσσης, Δ.Παπαδημητρίου, εκδόσεις ΕΜΠ, ΣΕΜΦΕ, 2002.
8. “Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής” Β.Πέογλος, Κ.Χριστοδουλίδης, εκδόσεις ΕΜΠ, ΣΕΜΦΕ, 2002.
9. “Ενόργανες Τεχνικές Αναλύσεως” Κ.Ευσταθίου, Θ.Π.Χατζηγιάννου, Πανεπ. Αθηνών, 1992.
10. “Analytical Instrumentation” G.Currell, J.Wiley, 2000.
11. “Analytical Instrumentation Handbook” G.W.Ewing, CRC, 1997.
12. “Biomedical Applications of Spectroscopy” R.Clark, R.Hester, John Wiley & Sons, 1996.
13. “Broadband Dielectric Relaxation Spectroscopy” F.Kremer, A.Schoenhals, Springer, 2002.
14. “Introduction to Spectroscopy” D.Pavia, G.Lampman, G.Kriz, Brook-Cole, 2001.
15. “Ιατρικά Απεικονιστικά Συστήματα” Δ.Κουτσούρης, Κ.Νικήτα, Σ.Παυλόπουλος, εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
16. “Εισαγωγή στην Βιοϊατρική τεχνολογία και ανάλυση βιοϊατρικών σημάτων” Δ.Κουτσούρης, Σ. Παυλόπουλος, Α.Πρέντζα, εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
17. “Βιοϊατρικά - Θεωρία, Εργαστήριο” Δ. Βέντζας, ΤΕΙ Αθήνας, ΤΙΟ, 1990.
18. “Διατάξεις Φασματοσκοπίας” Α.Καναπίτσας, Τμ. Ηλεκτρονικής, ΤΕΙ Λαμίας, www.eln.teilam.gr, τηλεκαίτευση, 2006.
19. “Ενόργανη Ανάλυση” , Δ.Σ.Μαθιουδάκη, ΕΜΠ
20. “Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας” Αθήνα, 1990.
21. “Introduction to Instrumental Analysis” R.D.Braun, McGraw Hill, NY, 1987

Η εκτύπωση αυτή έγινε με δαπάνη του
Έργου «Αναμόρφωση Προπτυχιακών Προγραμμάτων Σπουδών του ΤΕΙ Λαμίας»,
Υποέργο 1 «Αναμόρφωση Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών Τμ. Ηλεκτρονικής»



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΠΑΙΔΕΙΑ ΜΠΡΟΣΤΑ
2^ο Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης