

vyjadřování analytických výsledků - jednotky

- **molární koncentrace** – mol.l^{-1} a odvozené (mmol.l^{-1} , ...); pro vyjádření koncentrace činidel
- **hmotnostní zlomek** – vyjadřování množství analytu v tuhých vzorcích (mg.kg^{-1} , ...), ve vodných roztocích (mg.l^{-1})
- **objemový zlomek** – vyjádření složení plyných vzorků nebo kapalných směsí (ml.l^{-1})

- **nesprávné vyjádření koncentrace** – ppm, ppb, ppt ...

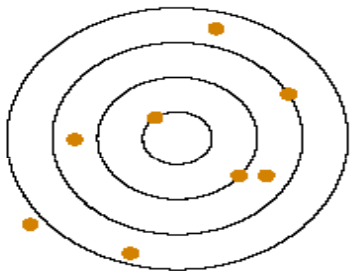
ppm ~ mg.kg^{-1} ; mg.l^{-1}

ppb ~ ug.kg^{-1} ; ug.l^{-1}

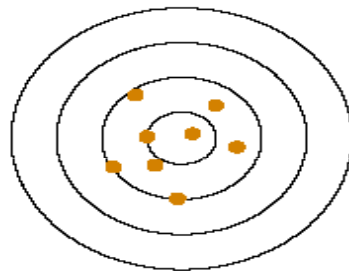
vyjadřování analytických výsledků – chyby

opakováním měření zjistíte, že nedostanete vždy stejné výsledky => každé měření je zatíženo chybou

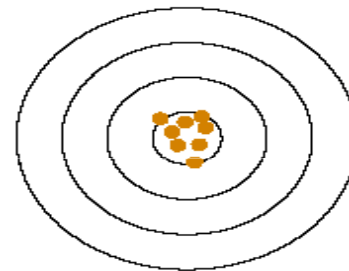
- **chyby náhodné (statistické)** – ovlivňují **přesnost** měření (velikost směrodatné odchylky resp. nejistoty); nedají se eliminovat; jejich příspěvek je dán statistickým charakterem měření; dají se vyhodnotit – směrodatná odchylka (nejistota)
- **chyby soustavné (systematické)** – ovlivňují **správnost** měření (posun výsledku systematicky k vyšší nebo nižší hodnotě); příčiny lze nalézt a eliminovat (špatná kalibrace, interference ...) – (Lordův nebo Studentův test)
- **chyby hrubé** – ovlivňuje správnost i přesnost měření; je způsobena většinou chybou pracovníka; tyto výsledky ze statistického souboru – (test odlehlosti výsledku)



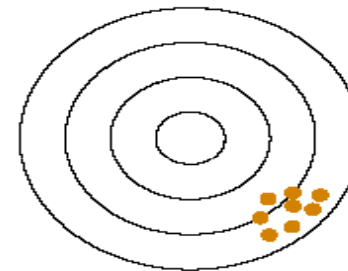
**nepřesná
nesprávná**



**nepřesná
správná**



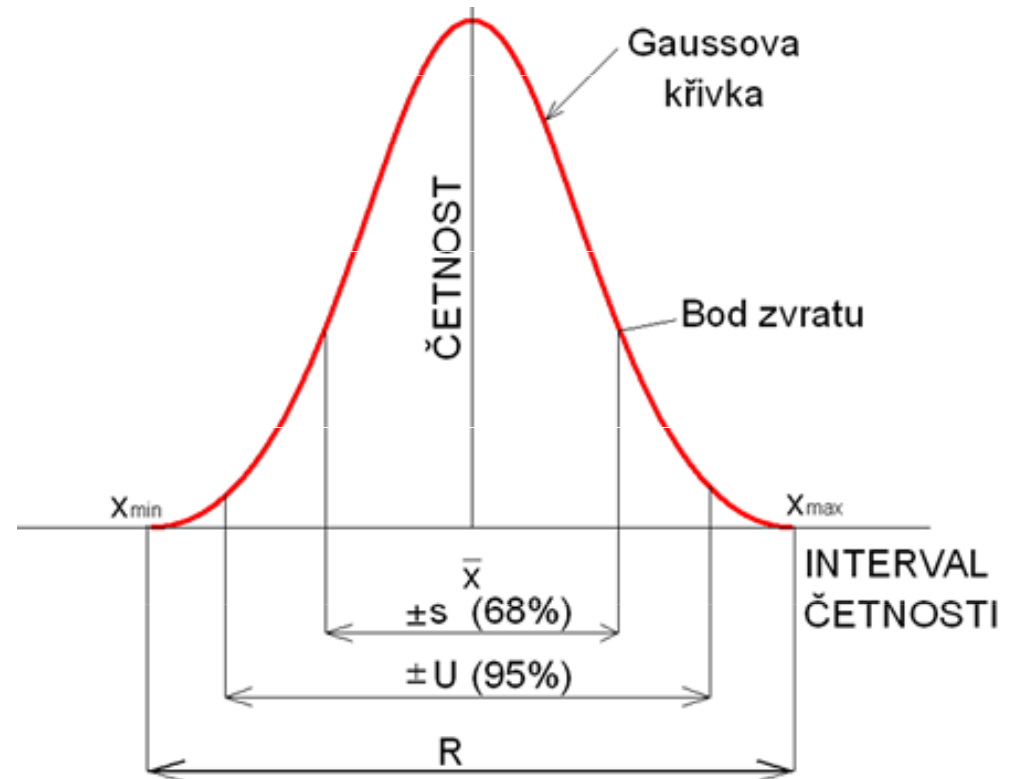
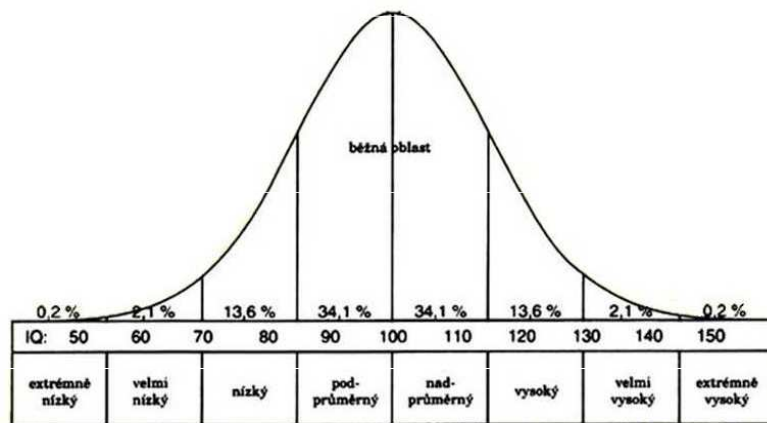
**přesná
správná**



**přesná
nesprávná**

Gaussovo rozdělení výsledků

➤ tzv. Gaussova křivka; normální rozdělení hodnot (pravděpodobnost výskytu stejně velkých kladných a záporných chyb je stejná; pravděpodobnost malých chyb je větší než velkých)



je charakterizována dvěma parametry:

μ – správná hodnota
 σ – směrodatná odchylka

přesná hodnota μ ani σ se nedá zjistit => zjišťuje se odhad těchto hodnot

odhadem μ je např. medián, aritmetický nebo geometrický průměr
 odhadem σ je např. rozpětí, odhad směrodatné odchylky

aritmetický průměr, odhad směrodatné odchylky

- aritmetický průměr – téměř odstraňuje vliv náhodných chyb

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{x=1}^n x_i$$

x_i – naměřená hodnota; n – počet měření

- odhad směrodatné odchylky – pro $n < 7$ počítáme s rozpětím

$$s = k_n \cdot R$$

k_n – tabelované hodnoty; R – rozpětí $R = x_n - x_1$

- odhad směrodatné odchylky – pro $n > 7$

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

x_i – naměřená hodnota; \bar{X} – aritmetický průměr; n – počet měření

test odlehlosti výsledku

➤ Q-test a T- test

zjišťujeme zda se krajní hodnoty souboru statisticky významně liší od ostatních paralelních měření

Dean-Dixonův Q-test – pro $n < 7$

$$Q_1 = \frac{(x_2 - x_1)}{R}$$

$$Q_n = \frac{(x_n - x_{n-1})}{R}$$

x_2, x_1, x_n, x_{n-1} – hodnoty statistického souboru;
R - rozpětí

nalezené hodnoty Q_1 nebo Q_n se srovnají s tabelovanou hodnotou Q_k

když **Q_1 nebo $Q_n < Q_k$** pak výsledek **není** odlehlý a zůstane součástí souboru dat

když **Q_1 nebo $Q_n > Q_k$** pak výsledek **je** odlehlý a výsledek se vyloučí ze souboru dat

test odlehlosti výsledku

➤ Q-test a T- test

zjišťujeme zda se krajní hodnoty souboru statisticky významně liší od ostatních paralelních měření

Grubsův T-test – pro $n > 7$

$$T_1 = \frac{\left(\bar{X} - x_1 \right)}{s}$$

$$T_n = \frac{\left(x_n - \bar{X} \right)}{s}$$

x_1, x_n – krajní hodnoty statistického souboru;
 \bar{X} – průměrná hodnota; odhad směrodatné odchylky

nalezené hodnoty T_1 nebo T_n se srovnají s tabelovanou hodnotou T_k

když **T_1 nebo $T_n < T_k$** pak výsledek **není** odlehlý a zůstane součástí souboru dat

když **T_1 nebo $T_n > T_k$** pak výsledek **je** odlehlý a výsledek se vyloučí ze souboru dat

test odlehlosti výsledku

➤ postup při Q- nebo T-testu

1. výsledky daného stanovení se seřadí podle velikosti hodnot

$$x_1 < x_2 < x_3 < x_4 \dots < x_n$$

2. otestují se pouze krajní hodnoty souboru dat podle Q- nebo T-testu

3. pokud ani jedna z krajních hodnot není odlehlá, tak počítáme se všemi hodnotami souboru dat

4. pokud je alespoň jedna z hodnot odlehlá, vyloučíme ji ze souboru dat a pokračujeme opět krokem 1

Příklad:

Ve vzorku multivitaminového přípravku byl pomocí metody AAS stanovován obsah Zn. Opakovaným měřením byly získány tyto obsahy: 164 mg.l⁻¹, 165 mg.l⁻¹, 167 mg.l⁻¹, 157 mg.l⁻¹, 167 mg.l⁻¹, 163 mg.l⁻¹.
Výsledky otestujte na odlehlost a vypočtete průměrnou hodnotu a směrodatnou odchylku měření.

test správnosti výsledku

➤ Lordův a Studentův test

naměřený výsledek se srovnává se správnou hodnotou (CRM, případně kruhové testy)

Lordův test – založen na vyhodnocení rozpětí; pro $n < 7$

$$u = \frac{|X - \mu|}{R}$$

X – nalezená průměrná hodnota; μ – správná hodnota;
R – rozpětí

nalezená hodnota u se srovnává s tabelovanou hodnotou u_{krit}

když $u > u_{\text{krit}}$, pak je výsledek **nesprávný**

když $u < u_{\text{krit}}$, pak je výsledek **správný**

test správnosti výsledku

➤ Lordův a Studentův test

naměřený výsledek se srovnává se správnou hodnotou (CRM, případně kruhové testy)

Studentův test – založen na odhadu směrodatné odchylky; pro $n > 7$

$$t = \frac{|X - \mu| \cdot \sqrt{n}}{s}$$

n – počet měření; X – nalezená průměrná hodnota;
 μ – správná hodnota; s – odhad směrodatné odchylky

nalezená hodnota t se srovnává s tabelovanou hodnotou t_{krit}

když $t > t_{\text{krit}}$, pak je výsledek **nesprávný**

když $t < t_{\text{krit}}$, pak je výsledek **správný**

Příklad:

Správnost stanovení obsahu Zn ve vzorcích pomocí AAS byla ověřována analýzou certifikovaného referenčního materiálu obsahujícího 101 mg.l^{-1} Zn. Měření byly zjištěny tyto obsahy: 99,6; 100,4; 101,2; 98,4 a $100,2 \text{ mg.l}^{-1}$. Ověřte, zda jsou získané výsledky správné.

test shodnosti výsledků

➤ Lordův a Moorův test

srovnání výsledků získané 2 analýzami (2 různé metody, 2 různí pracovníci, zkoušení nového postupu analýzy ...)

Lordův test – založen na rozpětí, pro $n < 7$

$$u = \frac{|X_A - X_B|}{R_A + R_B}$$

X_A, X_B – průměrné hodnoty obou výsledků
 R_A, R_B – rozpětí obou výsledků

nalezená hodnota u se srovnává s tabelovanou hodnotou u_{krit}

když $u > u_{\text{krit}}$, pak je výsledky **nejsou shodné**

když $u < u_{\text{krit}}$, pak je výsledek **jsou shodné**

test shodnosti výsledků

➤ Lordův a Moorův test

srovnání výsledků získané 2 analýzami (2 různé metody, 2 různí pracovníci, zkoušení nového postupu analýzy ...)

Lordův test – založen na rozpětí, pro $n < 7$

$$u = \frac{|X_A - X_B|}{R_A + R_B}$$

Lordův test správnosti výsledku

$$u = \frac{|X - \mu|}{R}$$

nalezená hodnota u se srovnává s tabelovanou hodnotou u_{krit}

když $u > u_{\text{krit}}$, pak je výsledky **nejsou shodné**

když $u < u_{\text{krit}}$, pak je výsledek **jsou shodné**

test shodnosti výsledků

➤ Lordův a Moorův test

srovnání výsledků získané 2 analýzami (2 různé metody, 2 různí pracovníci, zkoušení nového postupu analýzy ...)

Moorův test – založen na odhadu směrodatné odchylky, pro $n > 7$

$$t = \frac{(X_A - X_B)}{\sqrt{\frac{(S_A^2 + S_B^2)}{(n-1)}}$$

X_A, X_B – průměrné hodnoty obou výsledků
 S_A, S_B – směrodatné odchylky obou výsledků
 n – počet měření; pokud $n_A = n_B$

nalezená hodnota t se srovnává s tabelovanou hodnotou t_{krit}

když $t > t_{\text{krit}}$, pak je výsledky **nejsou shodné**

když $t < t_{\text{krit}}$, pak je výsledek **jsou shodné**

test shodnosti výsledků

➤ Lordův a Moorův test

srovnání výsledků získané 2 analýzami (2 různé metody, 2 různí pracovníci, zkoušení nového postupu analýzy ...)

Moorův test – založen na rozpětí, pro $n > 7$

$$t = \frac{|X_A - X_B|}{\sqrt{\frac{s_A^2}{n_A - 1} + \frac{s_B^2}{n_B - 1}}}$$

X_A, X_B – průměrné hodnoty obou výsledků
 s_A, s_B – směrodatné odchylky obou výsledků
 n – počet měření; pokud $n_A \neq n_B$

nalezená hodnota t se srovnává s tabelovanou hodnotou t_{krit}

když $t > t_{\text{krit}}$, pak je výsledky **nejsou shodné**

když $t < t_{\text{krit}}$, pak je výsledek **jsou shodné**

vyjadřování analytických výsledků – počet desetinných míst

- **volumetrie** – mol. koncentrace – 4 platné číslice (0,1234 mol.l⁻¹, 0,01234 mol.l⁻¹)
objem – počet desetinných míst je dán přesností byrety – 2 desetinná místa (14,60 ml X 14,6 ml)
- **gravimetrie** – hmotnost – počet desetinných míst je dán přesností vah – nejčastěji na desetinu mg (1,2345 g)

➤ zápis výsledku obecně

$$X \pm U$$

U – rozšířená nejistota (směrodatná odchylka, interval spolehlivosti) – udává se na 2 platné číslice (2500; 250; 25; 2,5; 0,25; 0,025 ...)! má stejnou jednotku jako průměr

X – průměr – má stejný počet desetinných míst jako U (45700 ± 2500; 0,457 ± 0,025)

interval spolehlivosti

rozmezí hodnot v němž se s určitou pravděpodobností (nejčastěji 95 %) nachází skutečná hodnota

čím přesněji měříme, tím užší je tato oblast

pro $n < 7$

$$L_{1,2} = \bar{X} \pm K_n R$$

\bar{X} – průměrná hodnota
 K_n – tabelovaná hodnota
 R – rozpětí

pro $n > 7$

$$L_{1,2} = \bar{X} \pm s \frac{t_\alpha}{\sqrt{n}}$$

\bar{X} – průměrná hodnota
 t_α – tabelovaná hodnota
 s – směrodatná odchylka
 n – počet měření

odhad směrodatné odchyly – tabelované hodnoty k_n

$$s = k_n \cdot R$$

n	k_n
2	0,886
3	0,591
4	0,486
5	0,430
6	0,395
7	0,370
8	0,351
9	0,337
10	0,325

test odlehlosti výsledků – tabelované hodnoty Q_k a T_k

n	T_k		Q_k	
	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
3	1,412	1,416	0,941	0,988
4	1,689	1,723	0,765	0,889
5	1,869	1,955	0,642	0,760
6	1,996	2,130	0,560	0,698
7	2,093	2,265	0,507	0,637
8	2,172	2,374	0,468	0,590
9	2,237	2,464	0,437	0,555
10	2,294	2,540	0,412	0,527
11	2,343	2,606		
12	2,387	2,663		

test správnosti výsledků – hodnoty u_{krit} a t_{krit}

n	u_{krit}		t_{krit}	
	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
2	6,353	31,822	12,706	63,657
3	1,304	3,008	4,303	9,925
4	0,717	1,316	3,182	5,841
5	0,507	0,843	2,776	4,604
6	0,399	0,628	2,571	4,032
7	0,333	0,507	2,447	3,707
8	0,288	0,429	2,365	3,499
9	0,255	0,374	2,306	3,355
10	0,230	0,333	2,262	3,250
11			2,228	3,169

test shodnosti výsledků – hodnoty u_a a t_a

n	u_a		t_a	
	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
2	1,714	3,958	12,706	63,657
3	0,636	1,046	4,303	9,925
4	0,406	0,618	3,182	5,841
5	0,306	0,448	2,776	4,604
6	0,250	0,357	2,571	4,032
7	0,213	0,300	2,447	3,707
8	0,186	0,260	2,365	3,499
9	0,167	0,232	2,306	3,355
10	0,152	0,210	2,262	3,250
11			2,228	3,169

interval spolehlivosti – hodnoty K_n a t_{α}

n	K_n		t_{krit}	
	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
2	6,353	31,822	12,706	63,657
3	1,304	3,008	4,303	9,925
4	0,717	1,316	3,182	5,841
5	0,507	0,843	2,776	4,604
6	0,399	0,628	2,571	4,032
7	0,333	0,507	2,447	3,707
8	0,288	0,429	2,365	3,499
9	0,255	0,374	2,306	3,355
10	0,230	0,333	2,262	3,250
11			2,228	3,169

příklady

1. Při analýze obsahu popela v uhlí zjistil dodavatel tyto obsahy ve vzorku: 11,62, 11,84 a 11,75 %. Odběratel zjistil ve stejném vzorku tyto obsahy: 11,83, 11,88, 11,92 % popela. Jsou oba výsledky shodné?
2. Ve vzorku slitiny byl fotometrickou metodou stanovován obsah Mn. Byly získány tyto výsledky: 9,98 %, 9,92 %, 9,96 %, 9,88 %, 9,94 %, 10,02 % Mn. Vypočítejte interval spolehlivosti této analýzy.
3. Fotometrickým stanovením Cu v slitině byly zjištěny tyto výsledky: 1,20 %, 1,19 %, 1,16 %, 1,12 %, 1,10 % a 0,88 %. Standardní metodou byl zjištěn obsah 1,14 % Cu. Poskytuje fotometrické stanovení správné výsledky?
4. Pro stanovení chloridů v moči bylo testováno argentometrické stanovení obsahu chloridů s indikací pomocí 2 různých indikátorů (fluorescein a chroman draselný). Titrací na fluorescein byly získány tyto obsahy chloridů: 4,52 mg, 4,85 mg, 4,63 mg, 4,55 mg, 4,66 mg a 4,74 mg chloridů. Titrací na chroman draselný byly zjištěny tyto obsahy: 4,41 mg, 4,56 mg, 4,48 mg, 4,53 mg, 4,47 mg a 4,53 mg. Standardní metodou byl zjištěn obsah 4,51 mg. Zjistěte zda získané výsledky jsou shodné a zda je některá z metoda zatížena soustavnou chybou.
5. Vypočítejte interval spolehlivosti stanovení β -karotenu extrakční spektrofotometrií, když byly získány tyto výsledky: 258 mg.l⁻¹, 285 mg.l⁻¹, 288 mg.l⁻¹, 264 mg.l⁻¹, 275 mg.l⁻¹, 261 mg.l⁻¹.