➢ podmínky udělení zápočtu

- dílčí testy (každý na jinou látku)
- průměr více než 60 %
- každý z testů více než 40 %

- zápočtová písemka z učiva za celý semestr
- více než 60 %
- 1 opravný pokus

doporučená literatura

I. Jančářová, L. Jančář: Základní chemické výpočty, Brno, MZLU
Z. Holzbecher, J. Churáček: Analytická chemie, Praha, SNTL

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 plynných 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}

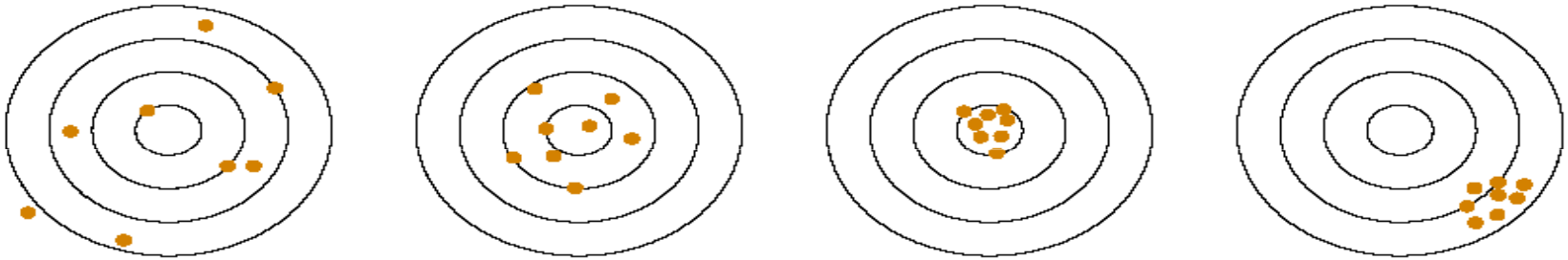
vyjadřování analytických výsledků – chyby

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)

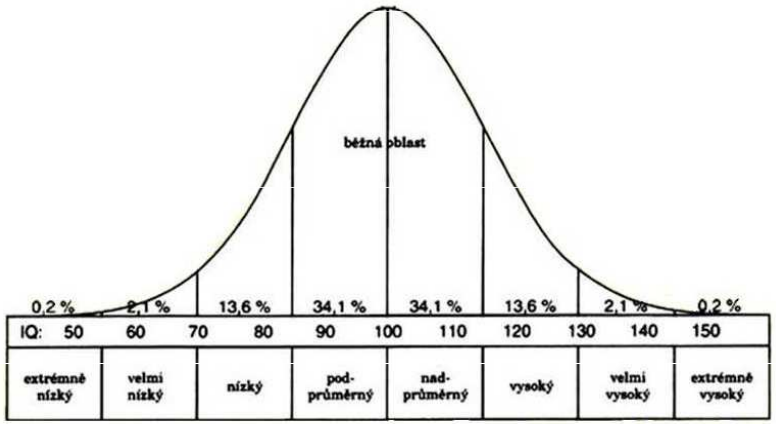
- **chyby hrubé** – ovlivňuje správnost i přesnost měření; je způsobena většinou chybou pracovníka; tyto výsledky ze statistického souboru vyloučí – (test odlehlosti výsledku)

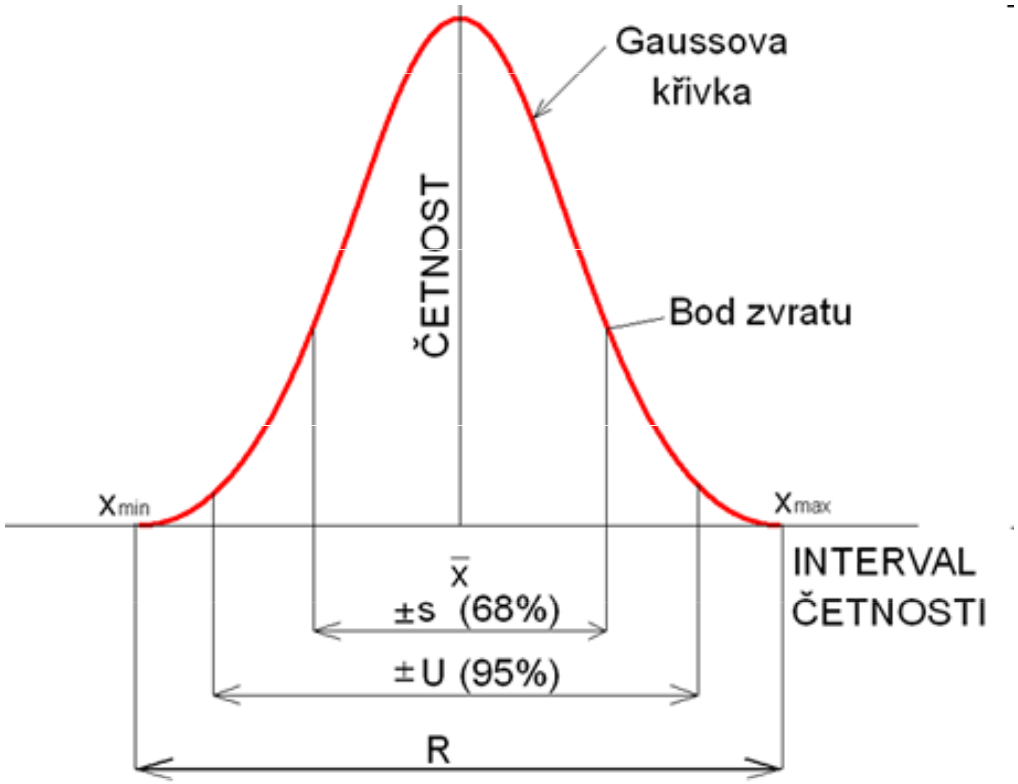


nepřesná nesprávná | **nepřesná správná** | **přesná správná** | **přesná nesprávná**

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

http://www.designtech.cz/c/caq/nejistoty-mereni.htm

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

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

x_i – naměřená hodnota; 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

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

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

x_1, x_n– krajní hodnoty statistického souboru;
X – průměrná hodnota; s - 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

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

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 multivitamínového 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 vypočtěte 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 **$u > u_{krit}$**, pak je výsledek **nesprávný**

když **$u < u_{krit}$**, 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 **$t > t_{krit}$**, pak je výsledek **nesprávný**

když **$t < t_{krit}$**, 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. Měřením byly zjištěny tyto obsahy: 99,6; 100,4; 101,2; 98,4 a 100,2 $mg.l^{-1}$. 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 **$u > u_{krit}$**, pak je výsledky **nejsou shodné**

když **$u < u_{krit}$**, 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

$$t = \frac{\left(X_A - X_B\right)}{\sqrt{\frac{\left(s_A^2 + s_B^2\right)}{\left(n-1\right)}}}$$

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

když **$t < t_{krit}$**, 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

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

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

když **$t < t_{krit}$**, 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 ± 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

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

X – průměrná hodnota
K_n – tabelovaná hodnota
R – rozpětí

pro n > 7

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

X – průměrná hodnota
t_α – tabelovaná hodnota
s – směrodatná odchylka
n – počet měření

odhad směrodatné odchylky – 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

	T_k		Q_k	
n	α=0,05	α=0,01	α=0,05	α=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 a shodnosti výsledků – hodnoty u_{krit} a t_{krit}

	u_{krit}		t_{krit}	
n	α=0,05	α=0,01	α=0,05	α=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

interval spolehlivosti – hodnoty K_n a t_α

	K_n		t_{krit}	
n	α=0,05	α=0,01	α=0,05	α=0,01
2	6,35	31,82	12,706	63,657
3	1,30	3,01	4,303	9,925
4	0,72	1,32	3,182	5,841
5	0,51	0,84	2,776	4,604
6	0,40	0,63	2,571	4,032
7	0,33	0,51	2,447	3,707
8	0,29	0,43	2,365	3,499
9	0,26	0,37	2,306	3,355
10	0,23	0,33	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?

(Qk(6)=0,560; Qk(5)=0,642; Qk(4)=0,765; Qk(3)=0,941)
(kn(6)=0,395; kn(5)=0,430; kn(4)=0,486; kn(3)=0,591)
(Kn(6)=0,40; Kn(5)=0,51; Kn(4)=0,72; Kn(3)=1,30)
(uk(6)=0,399; uk(5)=0,507; uk(4)=0,717; uk(3)=1,304)

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.

(Qk(6)=0,560; Qk(5)=0,642; Qk(4)=0,765; Qk(3)=0,941)
(kn(6)=0,395; kn(5)=0,430; kn(4)=0,486; kn(3)=0,591)
(Kn(6)=0,40; Kn(5)=0,51; Kn(4)=0,72; Kn(3)=1,30)
(uk(6)=0,399; uk(5)=0,507; uk(4)=0,717; uk(3)=1,304)

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?

(Qk(6)=0,560; Qk(5)=0,642; Qk(4)=0,765; Qk(3)=0,941)
(kn(6)=0,395; kn(5)=0,430; kn(4)=0,486; kn(3)=0,591)
(Kn(6)=0,40; Kn(5)=0,51; Kn(4)=0,72; Kn(3)=1,30)
(uk(6)=0,399; uk(5)=0,507; uk(4)=0,717; uk(3)=1,304)

4. Vypočítejte interval spolehlivosti stanovení b-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.

(Qk(6)=0,560; Qk(5)=0,642; Qk(4)=0,765; Qk(3)=0,941)
(kn(6)=0,395; kn(5)=0,430; kn(4)=0,486; kn(3)=0,591)
(Kn(6)=0,40; Kn(5)=0,51; Kn(4)=0,72; Kn(3)=1,30)
(uk(6)=0,399; uk(5)=0,507; uk(4)=0,717; uk(3)=1,304)

5. Při titraci kyseliny šťavelové manganistanem draselným v kyselém prostředí byly získány tyto spotřeby manganistanu draselného v bodě ekvivalence: 12,11 ml; 12,18 ml; 12,05 ml; 12,35 ml; 12,08 ml; 12,14 ml. Zjistěte, zda je některá z titrací zatížena hrubou chybou.

(Qk(6)=0,560; Qk(5)=0,642; Qk(4)=0,765; Qk(3)=0,941)
(kn(6)=0,395; kn(5)=0,430; kn(4)=0,486; kn(3)=0,591)
(Kn(6)=0,40; Kn(5)=0,51; Kn(4)=0,72; Kn(3)=1,30)
(uk(6)=0,399; uk(5)=0,507; uk(4)=0,717; uk(3)=1,304)

6. V pitné vodě byl zjišťován chelatometricky obsah Ca. Zjištěny byly tyto obsahy: 105; 115; 110; 108; 111 a 107 mg/l Ca. Zjistěte zda je některý z výsledků zatížen hrubou chybou. Vypočtěte směrodatnou odchylku a interval spolehlivosti s pravděpodobností 95 % (α= 0,05).

(žádný z výsledků není zatížen hrubou chybou; X= 109,3 mg/l; s= 4,0 mg/l; IS: 109,3 $\pm$ 4,0 mg/l)

7. Ve vzorku půdy byl pomocí metody ICP-OES stanoven hořčík. Jeho obsahy byly: 4525; 4601; 4587; 4551; 4608 a 4572 mg/kg Mg. Vypočtěte směrodatnou odchylku a interval spolehlivosti s pravděpodobností 95 % (a= 0,05).

(X=4574 mg/kg; s= 33 mg/kg; IS: 4574 ± 33 mg/kg)

8. Ve vzorku slivovice byl pomocí plynové chromatografie stanovován obsah methanolu. Analýzou bylo zjištěno, že vzorek obsahuje 1,78; 1,07; 1,66; 1,54; 1,77 a 1,50 % methanolu. Vypočtěte směrodatnou odchylku a interval spolehlivosti s pravděpodobností 95 % (α= 0,05).
(X= 1,65 %; s= 0,12 %; IS: 1,65 ± 0,14 %)

9. Standardní referenční materiál popela byl analyzován pomocí ICP-MS a byl v něm stanovován obsah Mn. Z 6 paralelních měření byly získány tyto obsahy: 71,5; 85,6; 72,1; 87,2; 69,8 a 73,1 mg/kg Mn. Dle certifikátu vzorek popela obsahuje 78,4 mg/kg Mn. Vypočtěte směrodatnou odchylku a interval spolehlivosti s pravděpodobností 95 % (a= 0,05). Je získaný výsledek správný?
(X= 76,6 mg/kg; s= 6,9 mg/kg; IS: 76,6 ± 7,0 mg/kg; výsledek je správný)

10. Pracovník prováděl v laboratoři kontrolu pipety o objemu 1000 ul. Po přepočtu z hmotnosti odpipetovaného množství získal těchto 6 hodnot objemů: 1000,19 ul; 1000,74 ul; 1000,43 ul; 1000,24 ul; 1000,25 ul a 1000,38 ul. Vypočtěte průměrný objem pipety a směrodatnou odchylku získané pracovníkem. Je získaný výsledek správný?
(X=1000,30 ul; s= 0,10 ul; získaný výsledek není správný)

11. Pro stanovení Hg ve vzorcích půd byla použita nová metoda využívající AAS. Analýzami referenčního vzorku půdy byly zjištěny tyto obsahy: 250,93; 245,02; 286,52; 259,36; 262,08 a 244,12 mg.kg-1 Hg. Z certifikátu k referenčnímu materiálu vyplývá, že vzorek obsahuje 258 mg.kg-1 Hg. Vypočítejte průměrnou hodnotu a směrodatnou odchylku tohoto stanovení. Poskytuje nová metoda správné výsledky?
(X= 252,3 mg/kg; s= 7,7 mg/kg; výsledek je správný)

12. V neznámém vzorku listu slunečnice byl pomocí ICP-MS stanoven obsah Pd. Analýzou tohoto vzorku byly získány tyto výsledky: 1.256, 1,215, 1,339, 1,243, 1,262 a 1,212 mg.kg-1 Pd. Vypočtěte interval spolehlivosti této analýzy.
(IS: 1,238 ± 0,026 mg/kg)

13. V neznámém vzorku odpadní vody byly stanovovány dusitany reakcí s kyselinou sulfanilovou a a-naftylem. Intenzita vzniklého červenofialového zabarvení je přímoúměrná koncentraci dusitanů ve vzorku. Pro toto stanovení byla využita metoda kalibrační závislosti. Pro 6 opakovaných měření byly získány tyto výsledky: 0,02249; 0,03130; 0,01925; 0,02802; 0,03689 a 0,02753 mg.l-1. Vypočítejte interval spolehlivosti této analýzy.
(IS: 0,02758 ± 0,0071 mg/l)

14. Dva pracovníci laboratoře byli zkoušeni zda provádí správně analýzy. Ve vzorku vody stanovovali extrahovatelné látky. První z nich dospěl k těmto výsledkům: 0,5309; 0,7174; 0,6513; 0,7132; 0,6698 a 0,7021 mg.l-1 extrahovatelných látek. Druhý pracovník získal tyto výsledky: 0,5958; 0,4611; 0,6136; 0,6458; 0,6379 a 0,6375 mg.l-1. Správná hodnota získaná nezávislou metodou je 0,64 mg.l-1. Vypočítejte průměrné hodnoty a směrodatné odchylky analýz obou pracovníků. Zjistěte, zda jsou jejich výsledky shodné a správné.
(X(a)= 0,691 mg/l; s= 0,028 mg/l; X(b)= 0,626 mg/l; s= 0,022 mg/l; výsledek A není správný; výsledek B je správný; výsledky nejsou shodné)

15. 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.

(X(a)= 4,66 mg, s= 0,13 mg; X(b)= 4,497 mg; s= 0,059 mg; výsledek A je zatížen soustavnou chybou; výsledek B není zatížen soustavnou chybou; výsledky jsou shodné)

16. V rudě byl chelatometricky a jodometricky stanoven vápník. Výsledky analýz jsou následující:
iodometrie: 40,25; 40,81; 41,21; 40,46; 41,00; 40,13 % Ca
chelatometrie: 42,01; 41,55; 40,98; 42,08; 41,85; 41,00 % Ca
Standardní metodou (elektroanalytické stanovení) byl jeho obsah stanoven na 40,85 % Ca. Zjistěte zda výsledky získané chelatometrickou a iodometrickou analýzou jsou shodné a poskytují správné výsledky.

(X(a)= 40,64 %; s(a)= 0,43 %; X(b)= 41,58 %; s(b)= 0,43 %; výsledek A je správný; výsledek B není správný; výsledky nejsou shodné)