

➤ **podmínky udělení zápočtu**

- dílčí testy (každý na jinou látku)
 - průměr více než 60 %
 - každý z testů více než 40 %
 - 1 omluvená absence
-
- zápočtová písemka z učiva za celý semestr
 - více než 60 %
 - 1 opravný pokus

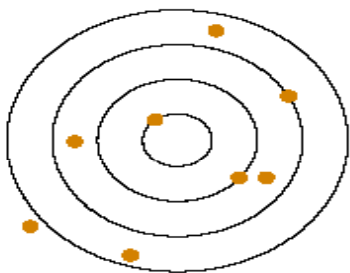
doporučená literatura

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

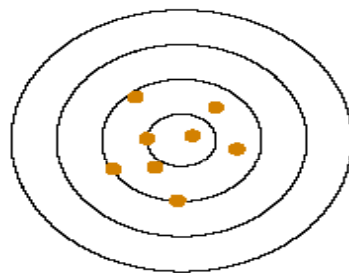
vyjadřování analytických výsledků – dle EURACHEM

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

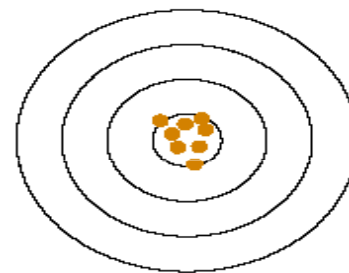
- **chyby náhodné (statistické)** – ovlivňují **preciznost** měření (velikost směrodatné odchylky, nejistoty); nedají se eliminovat; jejich příspěvek je dán statistickým charakterem měření; dají se vyhodnotit – směrodatná odchylka, interval spolehlivosti (nejistota)
- **chyby soustavné (systematické)**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



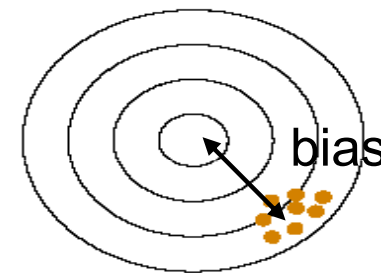
**nepravdivá
neprecizní**



**pravdivá
neprecizní**



**pravdivá
precizní**

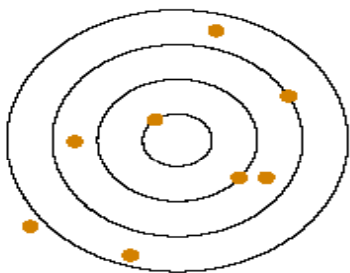


**nepravdivá
precizní**

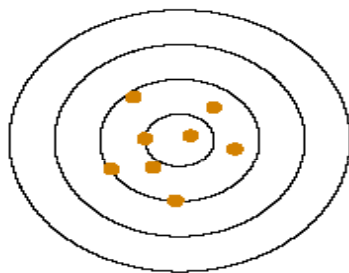
vyjadřování analytických výsledků – dle statistiky

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

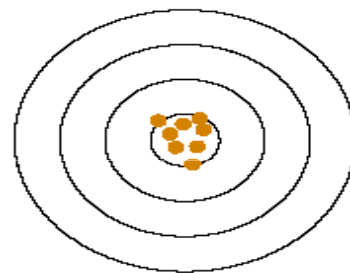
- **chyby náhodné (statistické)** – ovlivňují **přesnost** měření (velikost směrodatné odchylky, nejistoty); nedají se eliminovat; jejich příspěvek je dán statistickým charakterem měření; dají se vyhodnotit – směrodatná odchylka, interval spolehlivosti (nejistota)
- **chyby soustavné (systematické)**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



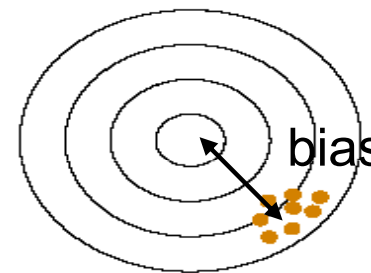
**nepravdivá
nepřesné**



**pravdivá
nepřesné**



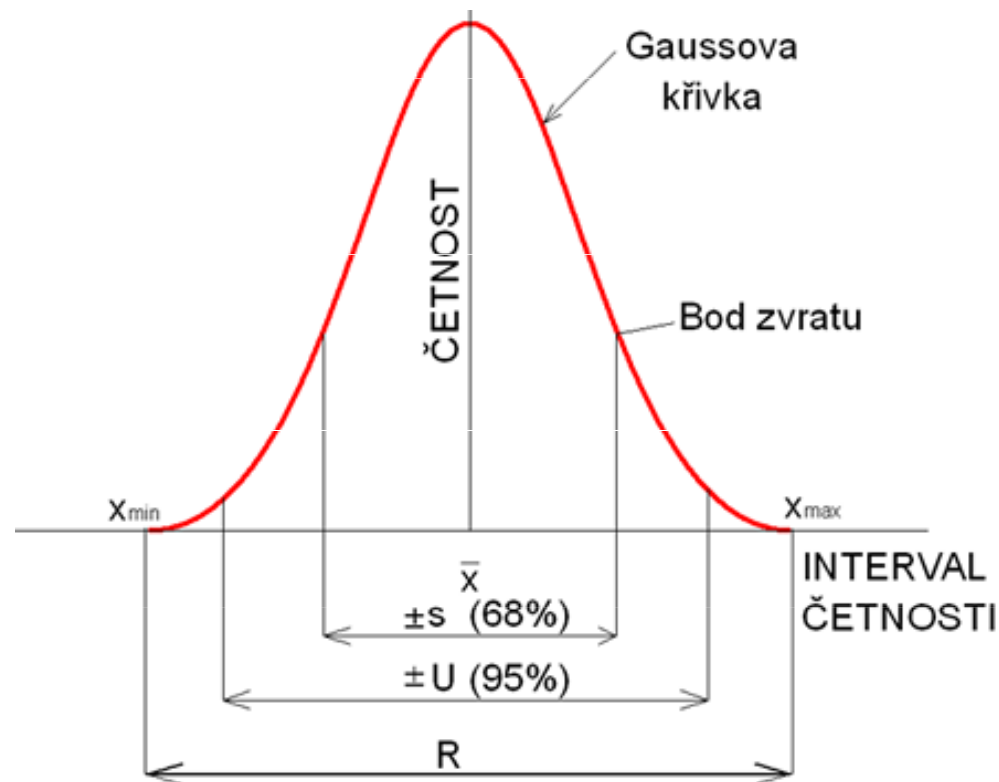
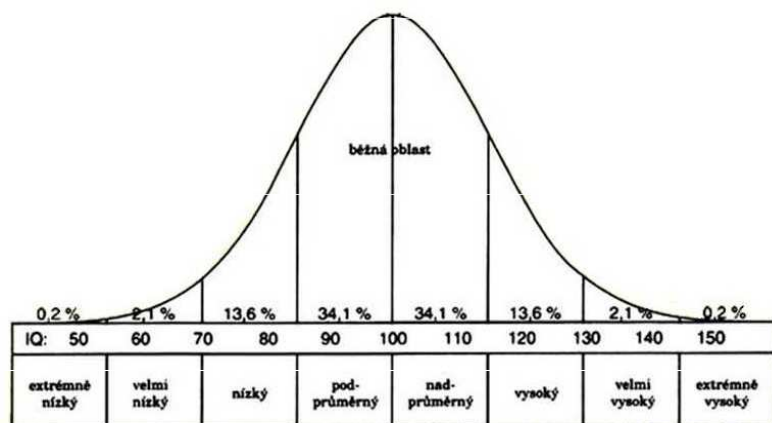
**pravdivá
přesné**



**nepravdivá
přesné**

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) – $n > 30$



je charakterizována dvěma parametry:

μ – pravdivá hodnota

σ – směrodatná odchylka

pravdivá 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

Studentovo rozdělení výsledků

(Student = W.S.Gosset)

- použití pro malý soubor dat
- normální rozdělení hodnot (pravděpodobnost výskytu stejně velkých kladných a záporných chyb je stejná; pravděpodobnost malých chyb je větší než velkých)

VOLUME VI MARCH, 1908 No. 1

BIOMETRIKA.

THE PROBABLE ERROR OF A MEAN.

By STUDENT.

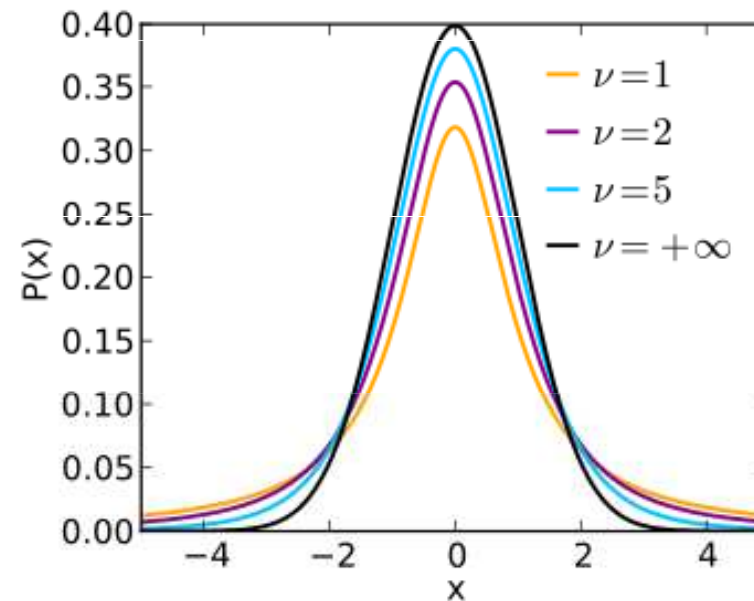
Introduction.

ANY experiment may be regarded as forming an individual of a "population" of experiments which might be performed under the same conditions. A series of experiments is a sample drawn from this population.

Now any series of experiments is only of value in so far as it enables us to form a judgment as to the statistical constants of the population to which the experiments belong. In a great number of cases the question finally turns on the value of a mean, either directly, or as the mean difference between the two quantities.

If the number of experiments be very large, we may have precise information as to the value of the mean, but if our sample be small, we have two sources of uncertainty:—(1) owing to the "error of random sampling" the mean of our series of experiments deviates more or less widely from the mean of the population, and (2) the sample is not sufficiently large to determine what is the law of distribution of individuals. It is usual, however, to assume a normal distribution, because, in a very large number of cases, this gives an approximation so close that a small sample will give no real information as to the manner in which the population deviates from normality: since some law of distribution must be assumed it is better to work with a curve whose area and ordinates are tabled, and whose properties are well known. This assumption is accordingly made in the present paper, so that its conclusions are not strictly applicable to populations known not to be normally distributed; yet it appears probable that the deviation from normality must be very extreme to lead to serious error. We are concerned here solely with the first of these two sources of uncertainty.

The usual method of determining the probability that the mean of the population lies within a given distance of the mean of the sample, is to assume a normal distribution about the mean of the sample with a standard deviation equal to s/\sqrt{n} , where s is the standard deviation of the sample, and to use the tables of the probability integral.



aritmetický průměr, odhad směrodatné odchylky

- aritmetický průměr – téměř odstraňuje vliv náhodných chyb, použití jen v případě normálního rozdělení

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

x_i – naměřená hodnota; n – počet měření

- odhad směrodatné odchylky výběru – 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 výběru – pro $n > 7$

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

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 $n < 7$ a pro soubor dat s neznámým rozdělením

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

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

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; s - odhad směrodatné odchylky výběru

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 pravdivosti výsledku

➤ Lordův a Studentův test

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

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

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

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 **nepravdivý**

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

test pravdivosti výsledku

➤ Lordův a Studentův test

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

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

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

n – počet měření; \bar{X} – nalezená průměrná hodnota;
 μ – správná hodnota; s – odhad směrodatné odchylky
výběru

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

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

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

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 pravdivé.

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 $n < 7$

$$u = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{R_A + R_B}$$

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

➤ Studentův test

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

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

$$t = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{\frac{(s_A^2 + s_B^2)}{(n-1)}}}$$

\bar{X}_A, \bar{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

➤ Studentův test

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

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

$$t = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{\frac{s_A^2}{n_A - 1} + \frac{s_B^2}{n_B - 1}}}$$

\bar{X}_A, \bar{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 náhodné chyby analytických výsledků - nejistota

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

čím precizněji měříme, tím užší je tato oblast

směrodatná odchylka

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

$$s = k_n \cdot R \quad k_n - \text{tabelované hodnoty; } R - \text{rozpětí} \quad R = x_n - x_1$$

- odhad směrodatné odchylky výběru – pro $n > 7$

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

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

vyjadřování náhodné chyby analytických výsledků - nejistota

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

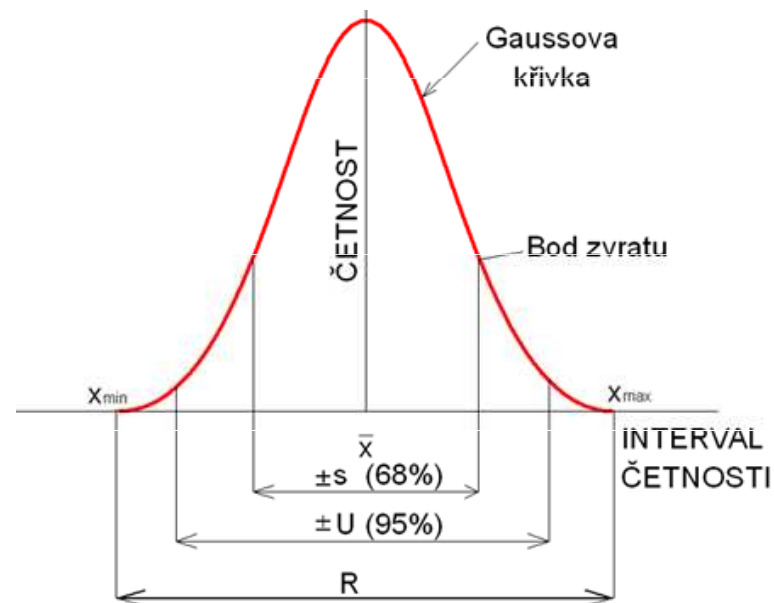
čím precizněji měříme, tím užší je tato oblast

interval spolehlivosti

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 výběru
 n – počet měření

propagace nejistot

V případě, že je výsledek analýzy kombinací několika kroků se svou vlastní nejistotou, počítá se tzv. **kombinovaná nejistota** - u_c . Pro slučování nejistot platí dvě jednoduchá pravidla vycházející z Taylorova rozvoje chyb:

1. sčítání a odčítání - např. $y=A+B-C$;

$$u_c(y(A, B, C)) = \sqrt{SD(A)^2 + SD(B)^2 + SD(C)^2}$$

2. násobení a dělení – např. $y = A \cdot C / B$

$$\frac{u_c(y(A, B, C))}{y} = \sqrt{\left(\frac{SD(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{SD(B)}{B}\right)^2 + \left(\frac{SD(C)}{C}\right)^2}$$

$$u_c(y(A, B, C)) = y \sqrt{RSD(A)^2 + RSD(B)^2 + RSD(C)^2}$$

vyjadřování náhodné chyby analytických výsledků - nejistota

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

čím precizněji měříme, tím užší je tato oblast

rozšířená nejistota – U

$$U = u_c \cdot k$$

U – rozšířená nejistota

u_c – kombinovaná nejistota

k – koeficient rozšíření; pro hladinu
spolehlivosti 95 % platí: $k = 2$

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 – nejistota (směrodatná odchylka, interval spolehlivosti, rozšířená nejistota ...) – 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)

vyjadřování analytických výsledků – počet desetinných míst – operace s různým počtem desetinných míst

➤ **sčítání a odčítání** – výsledek má tolik desetinných míst jako sčítanec s nejmenším počtem desetinných míst

$$83,5 + 23,28 = 106,78 = \mathbf{106,8}$$

$$83,50 + 23,28 = \mathbf{106,78}$$

$$865,9 - 2,8121 = 863,0879 = \mathbf{863,1}$$

➤ **násobení a dělení** – výsledek má tolik platných číslic jako čísel nebo jmenovatel s nejnižším počtem platných číslic

$$9,2 * 6,8 * 0,3744 = 23,42246 = \mathbf{23}$$

$$9,20 * 6,80 * 0,3744 = 23,42246 = \mathbf{23,4}$$

$$9 * 7 * 0,37 = 23,31 = \mathbf{20}$$

odhad směrodatné odchytky – 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 a shodnosti 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	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 spoehlivosti – hodnoty K_n a t_{α}

n	K_n		t_{krit}	
	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
2	6,35	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?

$(Q_k(6)=0,560; Q_k(5)=0,642; Q_k(4)=0,765; Q_k(3)=0,941)$
 $(k_n(6)=0,395; k_n(5)=0,430; k_n(4)=0,486; k_n(3)=0,591)$
 $(K_n(6)=0,40; K_n(5)=0,51; K_n(4)=0,72; K_n(3)=1,30)$
 $(u_k(6)=0,250; u_k(5)=0,306; u_k(4)=0,406; u_k(3)=0,636)$

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.

$(Q_k(6)=0,560; Q_k(5)=0,642; Q_k(4)=0,765; Q_k(3)=0,941)$
 $(k_n(6)=0,395; k_n(5)=0,430; k_n(4)=0,486; k_n(3)=0,591)$
 $(K_n(6)=0,40; K_n(5)=0,51; K_n(4)=0,72; K_n(3)=1,30)$
 $(u_k(6)=0,250; u_k(5)=0,306; u_k(4)=0,406; u_k(3)=0,636)$

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. Zjistěte zda je stanovení zatíženo systematickou chybou. Je některý z výsledků ovlivněn hrubou chybou?

$(Q_k(6)=0,560; Q_k(5)=0,642; Q_k(4)=0,765; Q_k(3)=0,941)$
 $(k_n(6)=0,395; k_n(5)=0,430; k_n(4)=0,486; k_n(3)=0,591)$
 $(K_n(6)=0,40; K_n(5)=0,51; K_n(4)=0,72; K_n(3)=1,30)$
 $(u_k(6)=0,250; u_k(5)=0,306; u_k(4)=0,406; u_k(3)=0,636)$

4. V rozloženém vzorku vitamínového preparátu bylo stanoveno extrakční spektrofotometrií, když 258 mg.l^{-1} , 285 mg.l^{-1} , 288 mg.l^{-1} , 264 mg.l^{-1} , 275 mg.l^{-1} , 261 mg.l^{-1} β -karotenu. Stanovením β -karotenu ve slepém vzorku (blanku) byly zjištěny tyto koncentrace β -karotenu: 1,3; 1,8; 1,6; 1,2; 1,2 a $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Vypočtěte koncentraci β -karotenu odpovídající vzorku vitamínového preparátu a nejistotu tohoto stanovení vyjádřete jak rozšířenou nejistotu.

($Q_k(6)=0,560$; $Q_k(5)=0,642$; $Q_k(4)=0,765$; $Q_k(3)=0,941$)

($k_n(6)=0,395$; $k_n(5)=0,430$; $k_n(4)=0,486$; $k_n(3)=0,591$)

($K_n(6)=0,40$; $K_n(5)=0,51$; $K_n(4)=0,72$; $K_n(3)=1,30$)

($u_k(6)=0,250$; $u_k(5)=0,306$; $u_k(4)=0,406$; $u_k(3)=0,636$)

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.

($Q_k(6)=0,560$; $Q_k(5)=0,642$; $Q_k(4)=0,765$; $Q_k(3)=0,941$)

($k_n(6)=0,395$; $k_n(5)=0,430$; $k_n(4)=0,486$; $k_n(3)=0,591$)

($K_n(6)=0,40$; $K_n(5)=0,51$; $K_n(4)=0,72$; $K_n(3)=1,30$)

($u_k(6)=0,250$; $u_k(5)=0,306$; $u_k(4)=0,406$; $u_k(3)=0,636$)

6. V pitné vodě byla zjišťována chelatometricky koncentrace Ca. Zjištěny byly tyto koncentrace: 105; 115; 110; 108; 111 a 107 mg/l Ca. Slepým stanovením byly zjištěny tyto koncentrace: 4,5; 5,8; 6,3; 4,9; 6,3 a 6,0. Zjistěte zda je některá z analýz zatížena hrubou chybou. Vypočtete koncentraci Ca ve vzorku a nejistotu vyjádřete ji jako rozšířenou nejistotu na hladině pravděpodobnosti 95 % ($\alpha = 0,05$).

(žádný z výsledků není zatížen hrubou chybou; $c = 103,7 \pm 8,2 \text{ mg.l}^{-1}$)

7. Ve vzorku půdy byl pomocí metody ICP-OES stanoven hořčík. Jeho obsahy byly: 4525; 4601; 4587; 4551; 4608 a 4572 mg/kg Mg. Vypočtete interval spolehlivosti na hladině pravděpodobnosti 95 % ($\alpha = 0,05$).

($\bar{X} = 4574 \text{ mg/kg}$; IS: $4574 \pm 33 \text{ mg/kg}$)

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. Vypočtete interval spolehlivosti na hladině pravděpodobnosti 95 % ($\alpha = 0,05$).
($\bar{X} = 1,65$ %; IS: $1,65 \pm 0,14$ %)

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. Vypočtete interval spolehlivosti na hladině pravděpodobnosti 95 % ($\alpha = 0,05$). Je získaný výsledek zatížen systematickou chybou?
($\bar{X} = 76,6$ mg/kg; IS: $76,6 \pm 7,0$ mg/kg; výsledek není zatížen systematickou chybou)

10. Pracovník prováděl v laboratoři kontrolu pipety o objemu 1000,00 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. Vypočtete průměrný objem pipety a směrodatnou odchylku získané pracovníkem. Je dávkování touto pipetou zatíženo systematickou chybou?
($\bar{X} = 1000,30$ ul; $s = 0,10$ ul; výsledek je zatížen systematickou chybou)

11. Pro stanovení Pb ve vzorcích půd byla použita nová metoda využívající AAS. Analýzami referenčního vzorku půdy byly zjištěny tyto obsahy: 2509,3; 2420,2; 2865,2; 2593,6; 2620,8 a 2401,2 mg.kg⁻¹ Pb. Z certifikátu k referenčnímu materiálu vyplývá, že vzorek obsahuje 2583 mg.kg⁻¹ Pb. Vypočítejte průměrnou hodnotu a směrodatnou odchylku tohoto stanovení. Je nová metoda zatížena systematickou chybou?
(\bar{X} = 2570 mg/kg; s = 180 mg/kg; není zatížena systematickou chybou)

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. Vypočtete 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 α -naftylem. Intenzita vzniklého červenofialového zbarvení 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. Analýzou blanku byly získány tyto koncentrace: 0,00155; 0,00196; 0,0165; 0,00108 a 0,00173 mg.l⁻¹ Vypočítejte interval spolehlivosti této analýzy.
(IS: 0,0260 ± 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. Pravdivá hodnota získaná nezávislou metodou je 0,640 mg.l-1. Vypočítejte průměrné hodnoty a směrodatné odchylky analýz obou pracovníků. Zjistěte, zda jsou jejich výsledky shodné a zda jsou zatíženy systematickou chybou. (X(a)= 0,691 mg/l; s= 0,028 mg/l; X(b)= 0,626 mg/l; s= 0,022 mg/l; výsledek A je zatížen systematickou chybou; výsledek B není zatížen systematickou chybou; 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 (systematickou) chybou. (X(a)= 4,66 mg, s= 0,13 mg; X(b)= 4,497 mg; s= 0,059 mg; výsledek A je zatížen systematickou chybou; výsledek B není zatížen systematickou chybou; výsledky nejsou 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 jsou zatíženy systematickou chybou. (X(a)= 40,64 %; s(a)= 0,43 %; X(b)= 41,58 %; s(b)= 0,43 %; výsledek A není zatížen systematickou chybou; výsledek B je zatížen systematickou chybou; výsledky nejsou shodné)