

Analytická chemie II

Patrik Kania

Analytická chemie II

seminář

<http://web.vscht.cz/kaniap>

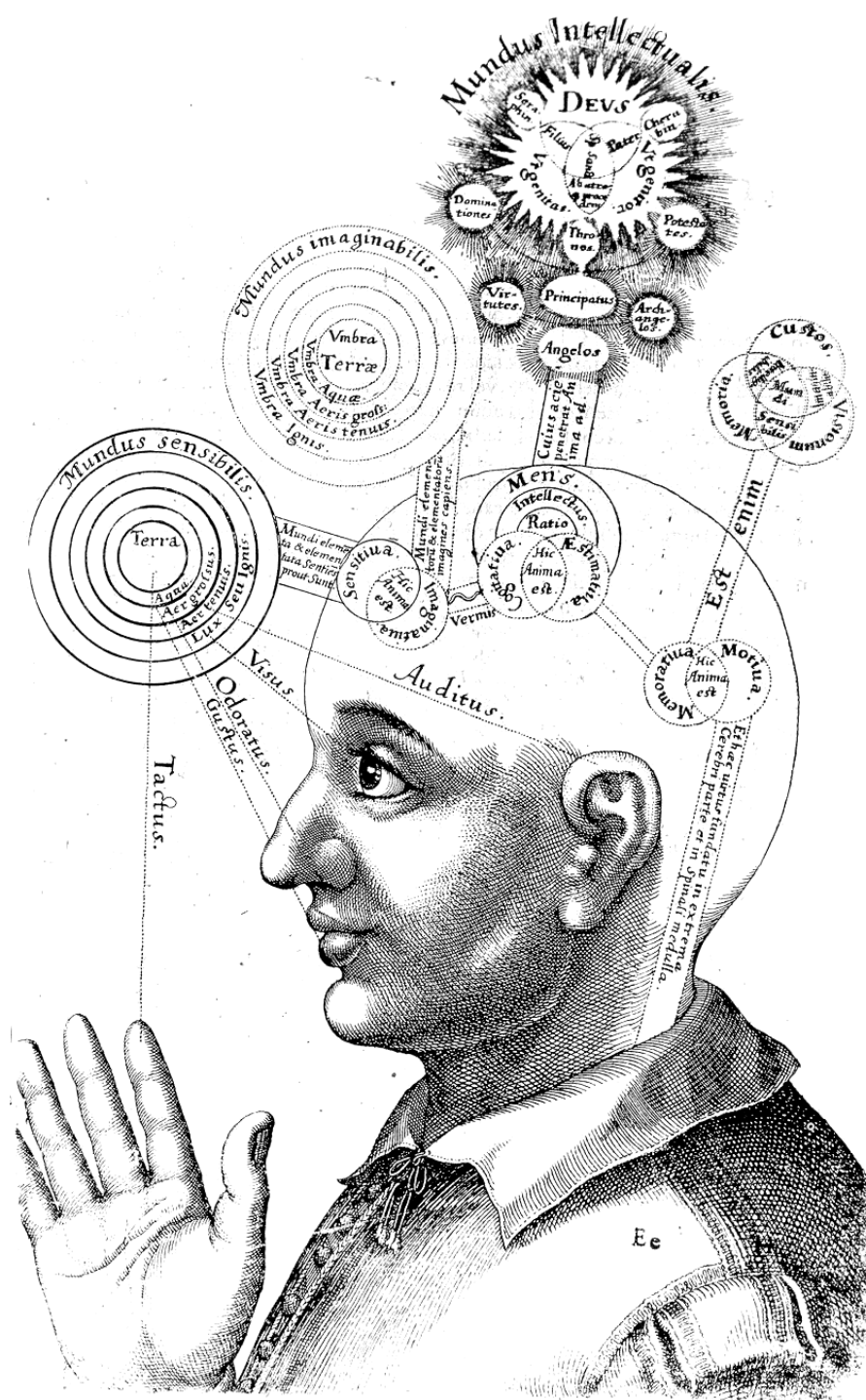
Patrik Kania

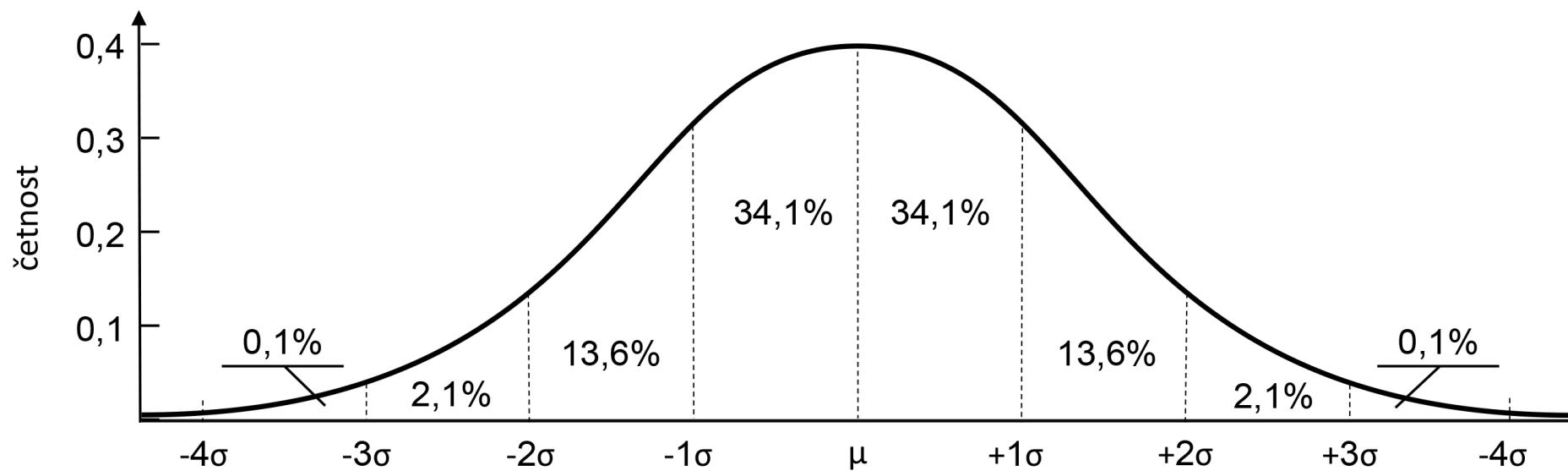
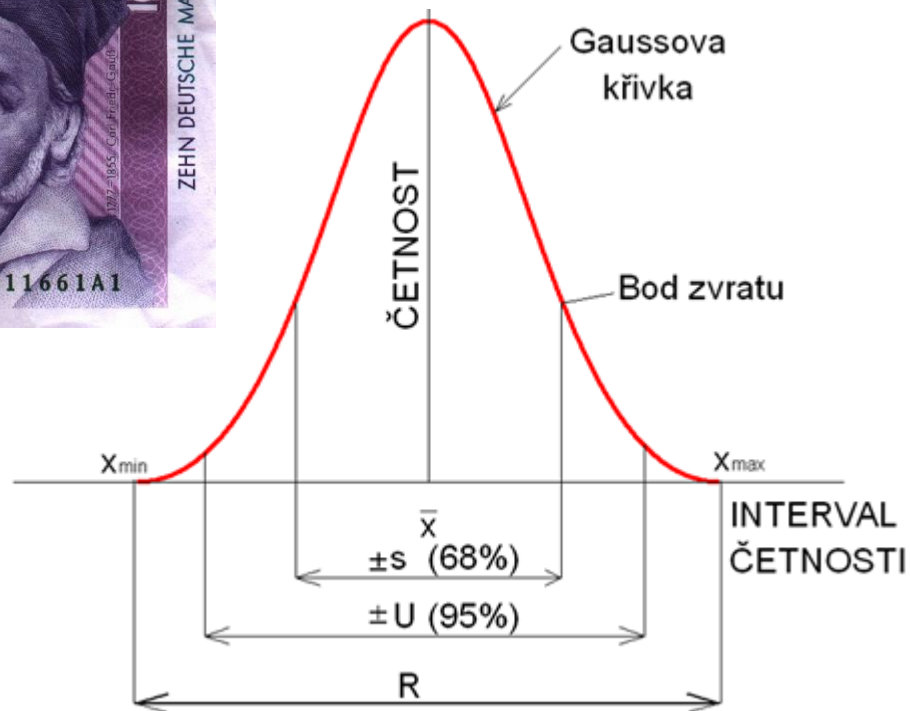
Zápočet

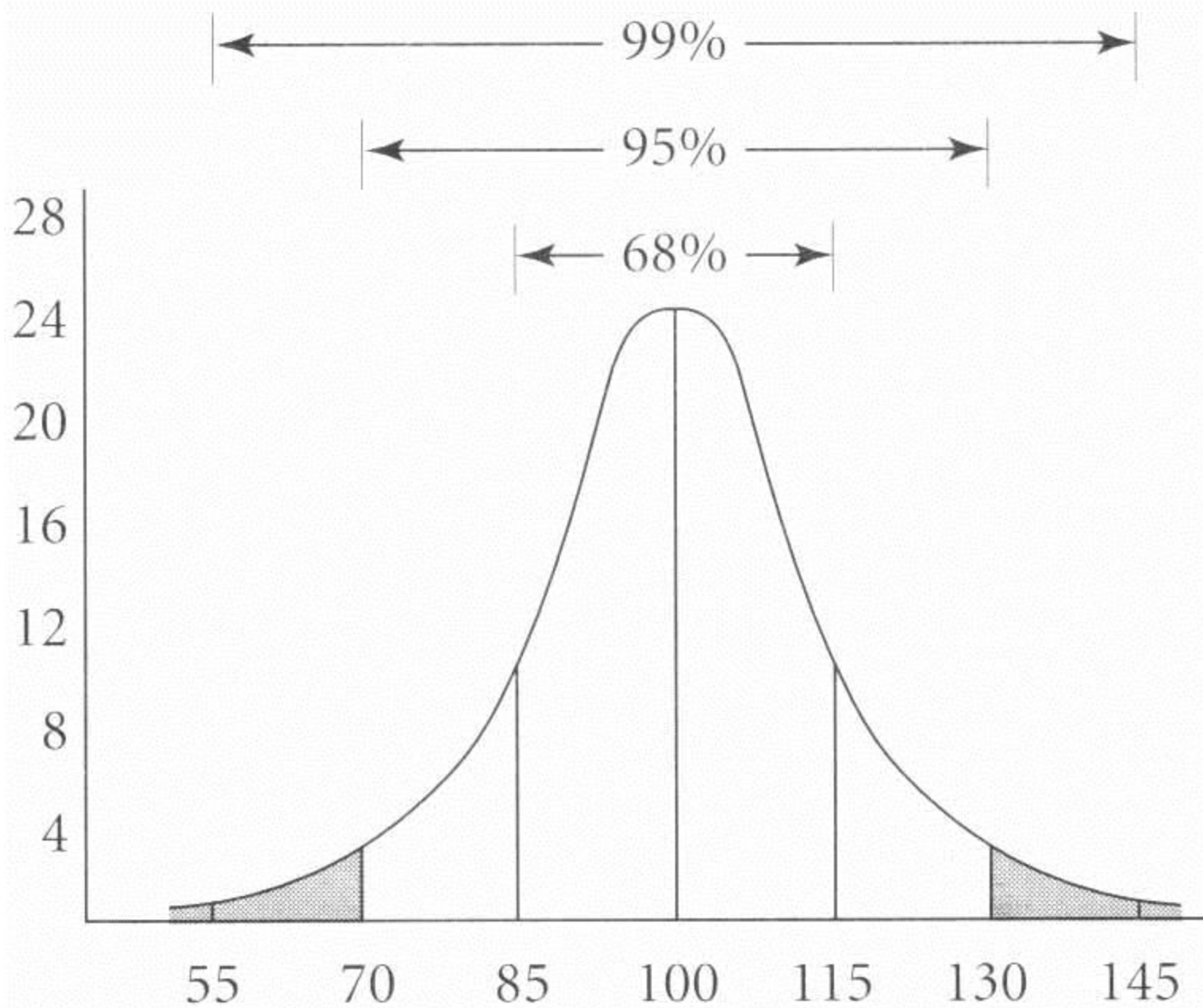
V obou průběžných testech lze získat maximálně 100 bodů, celkově tedy 200 bodů. Zápočet bude udělen studujícím, kteří

- 1) získají celkově alespoň 100 bodů
- 2) a zároveň v každém testu získají alespoň 25 bodů.

Svůj neúspěch popř. nepřítomnost na průběžném testu lze napravit souhrnným testem (100 min.), jehož náplní budou oba průběžné testy. Tedy i kdyby student získal z prvního testu např. 85 bodů a ze druhého 20 bodů, bude v souhrnném testu opět řešit obě části (ačkoliv je součet vyšší než 100 bodů, nebyla splněna druhá podmínka).



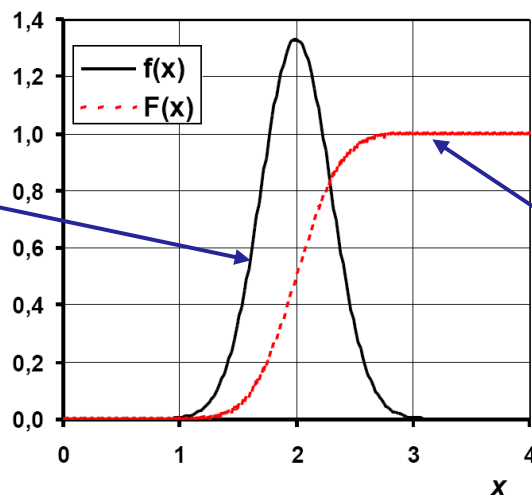




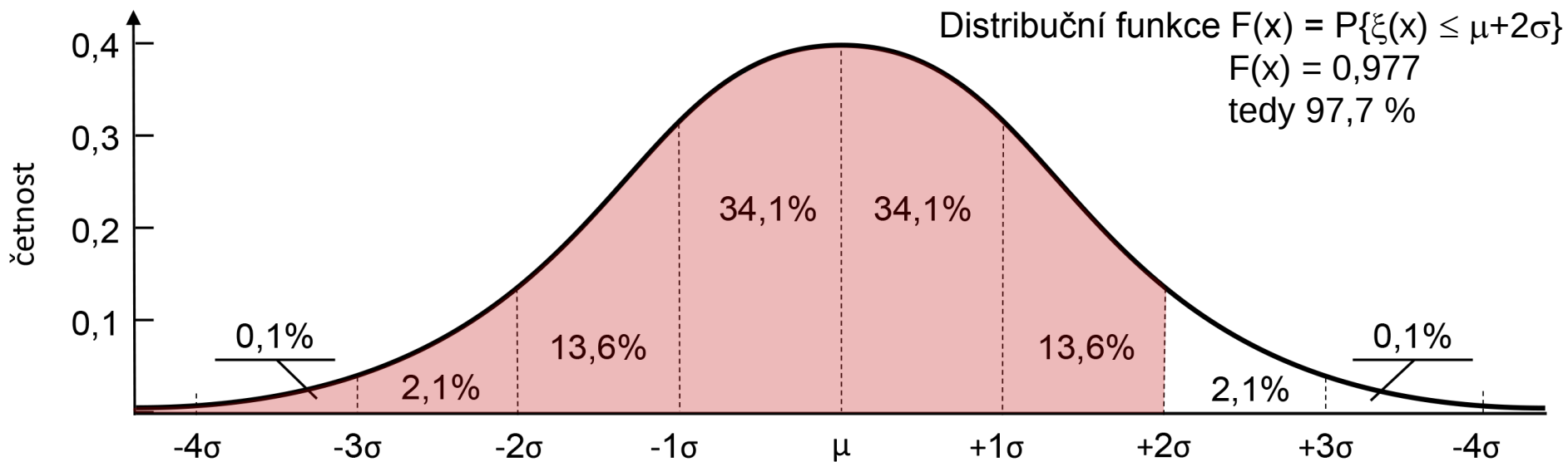
Základy teorie pravděpodobnosti

hustota pravděpodobnosti

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$



distribuční funkce



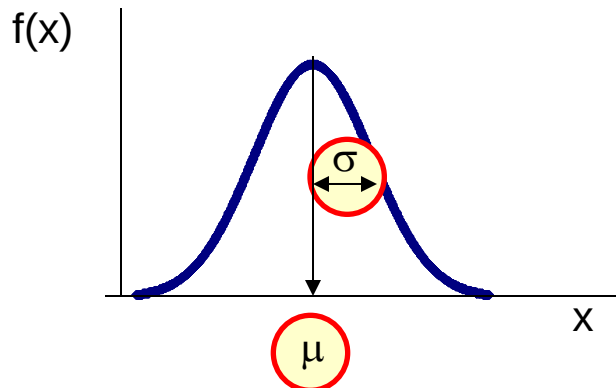
Základy teorie pravděpodobnosti

Náhodná veličina $\xi(x)$

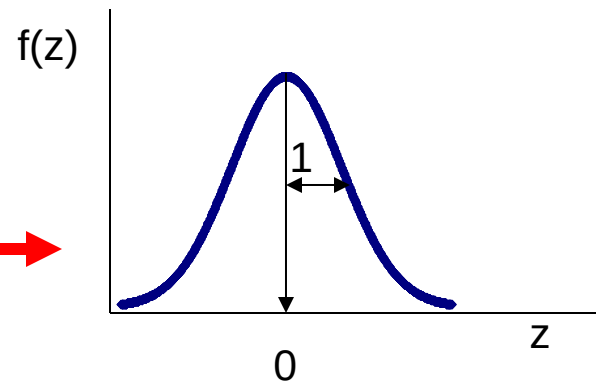
Normovaná náhodná veličina $\zeta(z)$

Normální rozdělení $N(\mu; \sigma^2)$

Normální rozdělení $N(0; 1)$



$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$



Distribuční funkce $F(x) = P\{\xi(x) \leq x\}$

Distribuční funkce $F(z) = P\{\zeta(z) \leq z\}$

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(t) dt$$

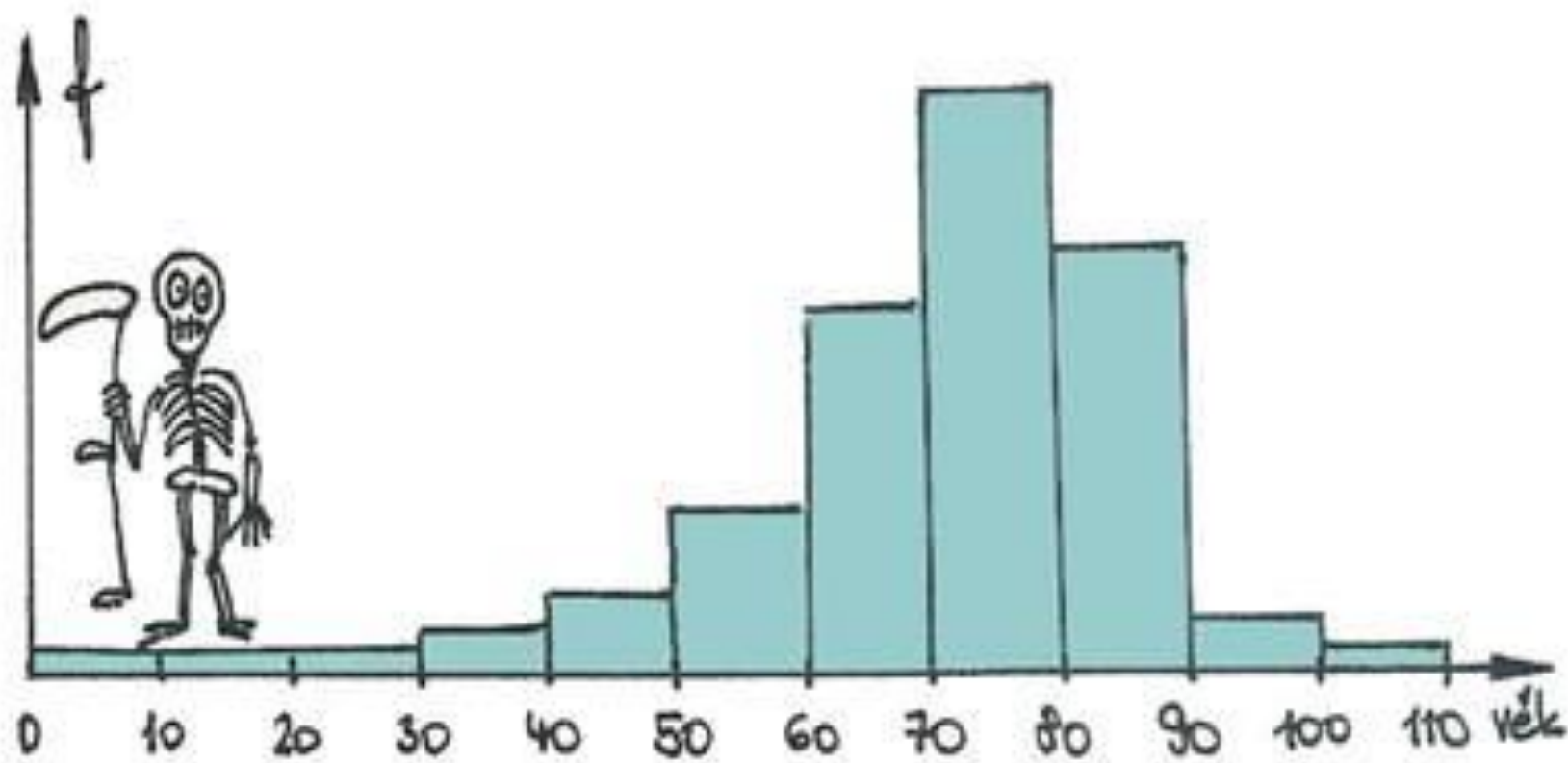
Excel: **NORMDIST(x, μ, σ, 1)**

Excel: **NORMSDIST(z)**

Vlastnosti $F(x)$:

$$P\{x_1 \leq \xi(x) \leq x_2\} = F(x_2) - F(x_1)$$

$$F(-x) = 1 - F(x)$$



Některé důležité excelovské funkce

aritmetický průměr - $\bar{x}$

=PRŮMĚR

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

výběrová směrodatná odchylka - s_{n-1}

=SMODCH.VÝBĚR

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

počet hodnot množiny - n

=POČET

minimální hodnota množiny

=MIN

maximální hodnota množiny

=MAX

relativní výběrová odchylka - rsd nebo s_r

$$rsd \text{ či } s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

směrodatná odchylka průměru - s_p

$$s_p = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Opakovatelnost dávkování vzorku a integrace píků chromatografu

Při analýze metodou GC je nutné znát opakovatelnost dávkování a integrace píků, neboť oba analytické úkony tvoří významnou část rozpočtu nejistot jakéhokoli chromatografického stanovení.

Opakovaný nástřik standardu poskytl experimentální údaje o plochách píků (viz tabulka). Vypočítejte aritmetický průměr, výběrovou směrodatnou odchylku, relativní směrodatnou odchylku a směrodatnou odchylku průměru. Rovněž zjistěte rozmezí naměřených dat.

č. měření	plocha píku								
1	2957398								
2	3733127								
3	2900811								
4	3010190								
5	2810196								
6	2084063								
průměr									
sd									
rsd									
sd_prum									
R									

příklad_1 příklad_2 příklad_3 příklad_4 příklad_5 příklad_6 příklad_7

Preciznost výsledku je dána mírou proměnlivosti mezi hodnotami náhodné veličiny získanými několikanásobnou aplikací experimentálního postupu za předem stanovených podmínek. Dělí se na:

Opakovatelnost výsledku se získá opakovanou analýzou zkušebního materiálu jedním pracovníkem v dané laboratoři v určitém krátkém čase.

Reprodukovatelnost výsledku se získá opakovanou analýzou zkušebního materiálu různými pracovníky v různých laboratořích v delším časovém období.

Opakovatelnost dávkování vzorku a integrace píků chromatografu

Při analýze metodou GC je nutné znát opakovatelnost dávkování a integrace píků, neboť oba analytické úkony tvoří významnou část rozpočtu nejistot jakéhokoli chromatografického stanovení.

Opakovaný nástřik standardu poskytl experimentální údaje o plochách píků (viz tabulka). Vypočtete aritmetický průměr, výběrovou směrodatnou odchylku, relativní směrodatnou odchylku a směrodatnou odchylku průměru. Rovněž zjistěte rozmezí naměřených dat.

č. měření	plocha píku								
1	2957398								
2	3733127								
3	2900811								
4	3010190								
5	2810196								
6	2084063								
průměr									
sd									
rsd									
sd_prum									
R									

příklad_1příklad 2příklad 3příklad 4příklad_5příklad_6příklad_7

Mírou preciznosti (opakovatelnosti a reprodukovatelnosti) je odhad příslušné **směrodatné odchylky**. Jinou mírou preciznosti je tzv. **rozpětí R**, definované jako rozdíl mezi nejvyšší ($x_{\max}$) a nejnižší ($x_{\min}$) hodnotou jednotlivých výsledků v sérii $R = x_{\max} - x_{\min}$

Statistické testy

- jsou založeny na stanovení **nulové hypotézy H_0** , tedy určitého předpokladu, který učiníme *a priori* a na základě předepsaného postupu tuto hypotézu na dané hladině významnosti buď potvrdíme, nebo vyvrátíme. Často se k nulové hypotéze definuje ještě **alternativní hypotéza H_1**
- každý test se provádí na určité **hladině významnosti (α)**
- chyba I. druhu (zamítneme testovanou hypotézu (H_0) a ona ve skutečnosti platí). Tato chyba je obvykle malá, odpovídá právě hladině významnosti testu.
- chyba II. druhu (testovanou hypotézu (H_0) potvrdíme a ona neplatí). Velikost chyby II. druhu obvykle neznáme, často může být vyšší než je hladina významnosti testu.

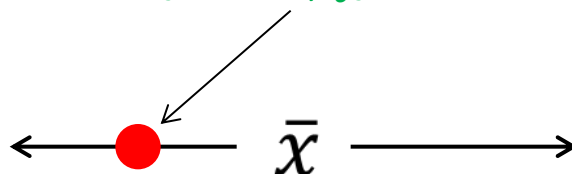
Statistické testy

Statistické testy opakovaných měření - neznáme nejistotu měření

Testování hypotézy $\mu = \mu_0$ (zda se střední hodnota testovaného souboru μ významně liší od referenční hodnoty μ_0)

$$\bar{x} - t_{(n-1);0,05} \cdot s / \sqrt{n} \leq \mu_0 \leq \bar{x} + t_{(n-1);0,05} \cdot s / \sqrt{n}$$

hypotéza platí, jestliže μ_0 je uvnitř intervalu



vstupní hodnoty:

aritmetický průměr = **PRŮMĚR**(řada)

výběrová směrodatná odchylka = **SMODCH.VÝBĚR**(řada)

počet experimentálních bodů = **POČET**(řada)

testovaná hodnota μ_0

kritická hodnota t pro $(n-1)$ stupňů volnosti = **TINV**(0,05;(n-1))

Statistické testy

α hladina významnosti

$1 - \alpha$ hladina spolehlivosti

V přírodních vědách všechny hypotézy jsou ověřovány na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ (5%), tedy na hladině spolehlivosti 95%.

Co je kvantil?

Číslo z_p nazýváme $P \cdot 100\%$ kvantilem, jestliže pro něj platí, že

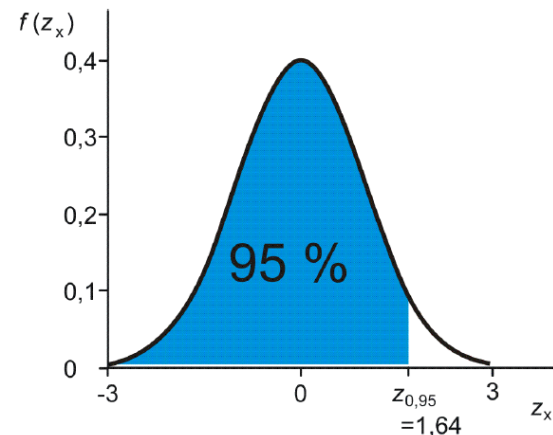
$$F(z_p) = P$$

95% kvantil:

$$F(z_{0,95}) = 0,95$$

$$z_{0,95} = \text{NORMSINV}(0,95) = 1,64$$

95 procentní kvantil ($P = 0,95$) je tedy hodnota, kterou 95 % (normovaných) výsledků analýzy **nepřekročí**.

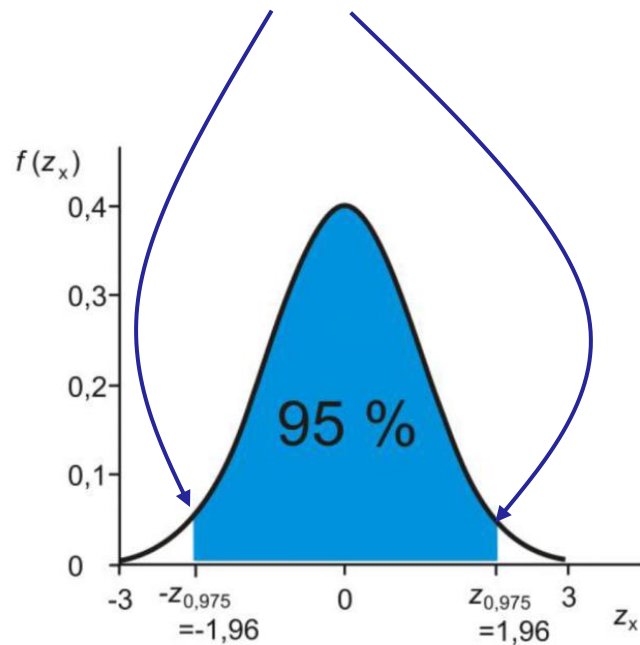


Statistické testy

Př. Veličina $\xi(x)$ má rozdělení $N(\mu; \sigma^2)$. Jaké jsou hodnoty kvantilů, aby byla splněna rovnice :

$$P\{\mu - k \cdot \sigma \leq \xi(x) \leq \mu + k \cdot \sigma\} = 1 - \alpha = 0,95$$

$$P\{-k \leq \zeta(z) \leq k\} = 0,95 \Rightarrow F(k) = 0,975; k = 1,96$$



Existuje tedy 95% pravděpodobnost, že normované hodnoty z budou ležet v intervalu od $-1,96$ do $+1,96$