

Program CACHII ZS 2019/2020

Týden	Program
1.	Základní statistika (opakování); kvantily; vyhodnocení opakovaných měření; testování pravdivosti hypotézy (výpočet intervalů spolehlivosti)
2.	Standardní a kombinovaná nejistota – aditivní a multiplikační model; Kragtenův algoritmus
3. + 4.	Nejistoty základních operací a nejistoty instrumentálního signálu
5. + 6.	Nejistota lineární regrese
7.	1. průběžný test: nejistoty
8. + 9.	Interpretace ^1H , ^{13}C -NMR
10. + 11.	Interpretace IČ; kombinace IČ + NMR
12. + 13.	Interpretace MS; kombinace
14.	2. průběžný test: interpretace spekter

Studijní materiály

1. Příklady z analytické chemie pro bakaláře, Volka a kol., kapitoly 11–17
2. Analytická chemie, Záruba a kol., 1. díl: kapitoly 3 a 8; 2. díl: 9.5, 13.6 a 14.3
3. Excelovské pracovní listy

Zápočet

V každém z průběžných testů lze získat maximálně 100 bodů, celkově tedy 200 bodů. Zápočet bude udělen studentovi, který

- 1) získá celkově alespoň 100 bodů
- 2) a zároveň v každém z obou průběžných testů získá alespoň 25 bodů.

Svůj neúspěch popř. nepřítomnost na testu lze napravit souhrnným testem, jehož naplní 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).

Tereza Uhlíková

lab. A 235

tel. 4274

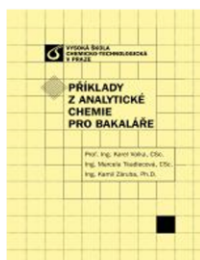
e-mail: uhlikovt@vscht.cz

Studijní materiály

<http://uanlch.vscht.cz/studium/bakalarske/cach2>

S:\CACH2\ uhlikova

Volka K. a kol.: Příklady z analytické chemie pro bakaláře
Opravenka!



- skripta Příklady z analytické chemie pro bakaláře, Volka a kol., 2010
 - [skripta na stránkách vydavatelství](#)
 - [opravenka](#)
- další příklady k procvičování - přechod na e-learning.vscht.cz
- příklady na procvičení interpretace spekter: [¹H-NMR spektra](#)
[IČ spektra](#)
[MS spektra](#)

Vzorové testy (dostupné jen z domény VŠCHT):

[1. test](#)

(povoleny jsou všechny materiály, které si student na test donese)

[2. test \(řešení\)](#)

(jedinou povolenou pomůckou je [tabulka charakteristických vibrací](#))

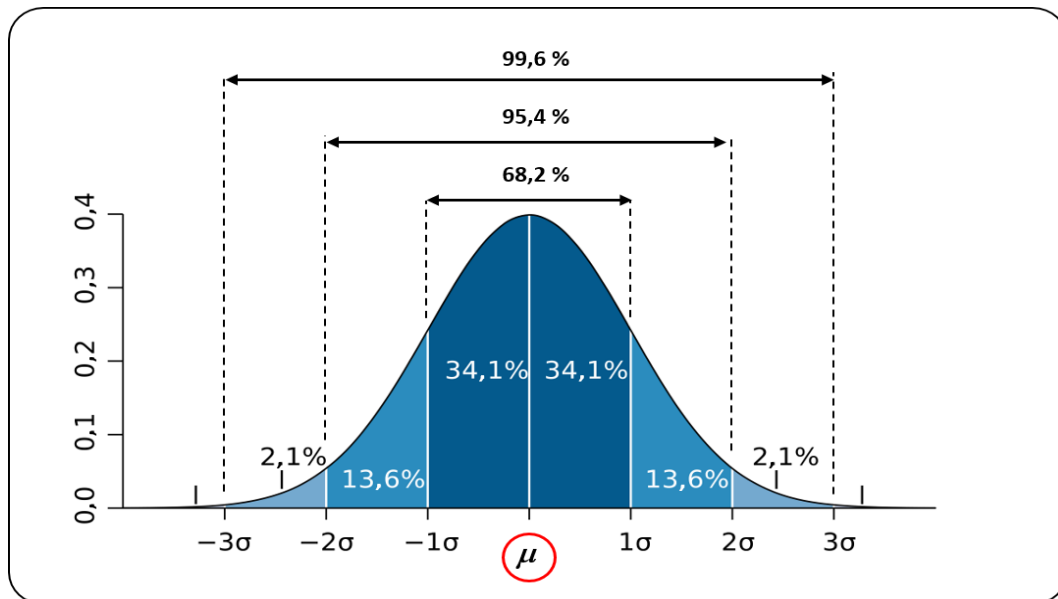
Náhodná veličina $\xi(x)$

Normální rozdělení $N(\mu, \sigma^2)$

μ ... střední hodnota

σ^2 ... rozptyl

σ ... směrodatná odchylka



Odhadem střední hodnoty je **aritmetický průměr**

Odhadem směrodatné odchylky je **výběrová směrodatná odchylka**

Aritmetický průměr $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ =PRŮMĚR

Výběrová směrodatná odchylka $s_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$ =SMODCH.VÝBĚR

Relativní výběrová odchylka (rsd) $s_r = \frac{s_{n-1}}{\bar{x}}$

Počet hodnot množiny n =POČET

Minimální/maximální hodnota množiny =MIN/=MAX

Směrodatná odchylka průměru $s_p = \frac{s_{n-1}}{\sqrt{n}}$

Rozpětí $R = x_{\max} - x_{\min}$

Jednovýběrový t-test o střední hodnotě

- V případě, že neznáme nejistotu měření
- Např. zda se střední hodnota testovaného souboru výrazně liší od referenční hodnoty

Testování hypotézy $\mu = \mu_0$

➡ Hypotéza platí, pokud μ_0 leží uvnitř intervalu spolehlivosti

$$\bar{x} - t_{0,05;n-1} \cdot \frac{s_{n-1}}{\sqrt{n}} \leq \mu_0 \leq \bar{x} + t_{0,05;n-1} \cdot \frac{s_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

Kritická hodnota (t) Studentova rozdělení pro $n-1$ stupňů volnosti

=TINV(0,05;(n-1))

STATISTIKA OPAKOVANÝCH POKUSŮ

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

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

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

průměr		
sd		výběrová směrodatná odchylka
rsd		relativní směrodatná odchylka
sd_prum		směrodatná odchylka průměru
R		rozpětí

$$S_r = \frac{S_{n-1}}{\bar{x}}$$

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

$$S_p = \frac{S_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

STATISTIKA OPAKOVANÝCH POKUSŮ

Pro stanovení opakovatelnosti metody stanovení Se v rýži bylo provedeno 9 měření jednoho vzorku hnědé rýže (viz tabulka). Vypočtěte průměr a směrodatnou odchylku opakovatelnosti.

č. měření	obsah Se, mg/g
1	0.07
2	0.07
3	0.08
4	0.07
5	0.07
6	0.08
7	0.08
8	0.09
9	0.08

Vypočítané hodnoty

průměr	<input type="text"/>
sd	<input type="text"/>
rsd	<input type="text"/>
n	<input type="text"/>

STATISTIKA OPAKOVANÝCH POKUSŮ

Stanovením dusíku Kjeldahlovou metodou bylo v acetanilidu nalezeno: 10,38%, 10,34%, 10,33, 10,31% a 10,26% N. Teoretický obsah v acetanilidu je 10,36%. Na základě statistického testu pro opakované pokusy zjistěte, zda je metoda zatížena systematickou odchylkou na hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

Testujeme hypotézu $H_0: \mu = \mu_0$ na hladině významnosti $\alpha = 0,05$
Jestliže $\mu_0 = 10,36$ je v intervalu:

$$\bar{x} - t_{0,05;n-1} \cdot \frac{s_{n-1}}{\sqrt{n}} \leq \mu_0 \leq \bar{x} + t_{0,05;n-1} \cdot \frac{s_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

potom metoda není zatížena systematickou odchylkou.

Naměřené výsledky:

měření č.	%N
1	10.38
2	10.34
3	10.33
4	10.31
5	10.26

Vypočítejte jednotlivé parametry potřebné pro provedení výše uvedeného testu

Definujte interval pro provedení testu

	±	
--	---	--

Výsledek testu

Metoda **je** zatížena systematickou chybou
Metoda **není** zatížena systematickou chybou

STATISTIKA OPAKOVANÝCH POKUSŮ

SPRÁVNOST

0,6490 g CRM kyseliny borité bylo rozpuštěno ve vodě a doplněno v odměrné baňce na 100 mL. Alikvotní podíl 10 ml byl titrován alkalimetry roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 0,1000 mol/L. Při 5x opakované titraci stejného alikvotního podílu zásobního roztoku byly získány následující spotřeby titračního činidla: 9,88; 10,18; 10,23; 10,39; 10,25 mL. Vypočítejte a do tabulky naměřených hodnot doplňte látkové množství NaOH v jednotlivých pokusech, výběrovou směrodatnou odchylku a na základě opakovaných pokusů rozhodněte, zda zvolená titrační metoda vykazuje systematickou odchylku.

M(H ₃ BO ₃)	61.83	g/mol
hmotnost H ₃ BO ₃	0.6490	g
látková koncentrace NaOH	0.1000	mol/l

Naměřené hodnoty:

pokus č.	V _{NaOH} (l)	n _{NaOH} (mol)
1	0.00988	
2	0.01018	
3	0.01023	
4	0.01039	
5	0.01025	

Vypočítejte teoretickou hodnotu látkového množství NaOH v jedné titraci, která vyplývá z použitého množství CRM

n(NaOH) mol

Jak je definován interval, pomocí kterého budete testovat hypotézu, že metoda nevykazuje systematickou chybu?

Z tabulky naměřených hodnot vypočítejte pro látkové množství NaOH jednotlivé parametry potřebné k výpočtu tohoto intervalu

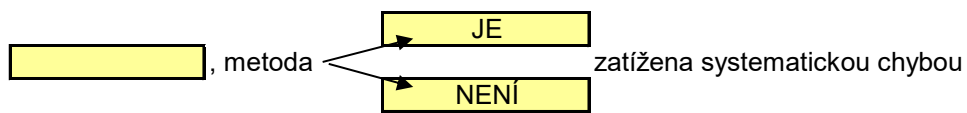
Vypočítaný interval tedy bude

±

Vaše tvrzení o systematické chybě tohoto stanovení:

protože interval obsahuje hodnotu

NEODHODNĚNE



STATISTIKA OPAKOVANÝCH POKUSŮ

Titračním stanovením manganu ve vzorku bylo při opakovaných analýzách nalezeno 0,69 %, 0,68 %, 0,70 %, 0,67 %, 0,67 %, 0,69 % a 0,66 % Mn. Vypočítejte aritmetický průměr, výběrovou směrodatnou odchylku a relativní v. směrodatnou odchylku.

STATISTIKA OPAKOVANÝCH POKUSŮ

Byl-li v příkladu 5 analyzován referenční materiál s obsahem manganu 0,67 %, rozhodněte na základě intervalu spolehlivosti, zda je metoda zatížena systematickou odchylkou na hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

STATISTIKA OPAKOVANÝCH POKUSŮ

Správná funkce náplně spalovací trubice Dumasovy aparatury pro mikrostanovení N se kontroluje tak, že se provede analýza testovací látky a určí se, zda se výsledky neliší od skutečného obsahu N v testovací látce. V benzanilidu Phe-NH-CO-Phe ($C_{13}H_{11}ON$) byl při šesti paralelních stanoveních nalezen obsah dusíku: 7,17 %, 7,15 %, 7,16 %, 7,16 %, 7,18 %, 7,21 %. Shodují se tyto výsledky na hladině spolehlivosti $1-\alpha = 0,95$ se skutečným obsahem N v testovací látce?

Nápověda: skutečný obsah dusíku (správnou hodnotu) zjistíte pomocí atomových hmotností a sumárního vzorce benzanilidu (www.webelements.com).