

Jednobodová kalibrace s CRM

Jednobodovou kalibrací s CRM byl stanoven obsah analytu v neznámém vzorku. Obsah analytu v hmotnostních procentech v CRM včetně standardní nejistoty byl $(3,50 \pm 0,07) \%$. Hodnota signálu při analýze CRM, při analýze vzorku a při analýzách srovnávacího roztoku neobsahujícího analyt (blank) byla: $y_{\text{CRM}}=0,293$; $y_{\text{Vz}}=0,186$; $y_{\text{blank}}=0,007$. Kombinovaná nejistota signálu byla $u(y)=0,005$. Vypočítejte obsah manganu ve vzorku včetně rozšířené nejistoty ($k=2$).

Předpoklad: matrice vzorku a CRM jsou podobné

Vstupní veličiny

- obsah (koncentrace) CRM se známou nejistotou
- signál odpovídající CRM
- signál odpovídající vzorku
- signál blanku

Napište rovnici měření:

$$w = w_{\text{CRM}} \cdot (y_{\text{Vz}} - y_{\text{blank}}) / (y_{\text{CRM}} - y_{\text{blank}})$$

Vypočítejte výsledek včetně rozšířené nejistoty ($k=2$) a její relativní rozšířené nejistoty

w_{CRM}	u_{CRM}	3,5	0,07	3,57	3,5	3,5	3,5
y_{CRM}	$u_{y(\text{CRM})}$	0,293	0,005	0,293	0,298	0,293	0,293
y_{Vz}	u_{Vz}	0,186	0,005	0,186	0,186	0,191	0,186
y_{blank}	u_{blank}	0,007	0,005	0,007	0,007	0,007	0,012
		2,19056	0,08731	2,23437	2,15292	2,25175	2,16726
				0,04381	-0,03764	0,06119	-0,0233
				0,00192	0,00142	0,00374	0,000543
							0,007623
	index			25%	19%	49%	7%

Výsledky:

w_{Vz}	2,19	±	0,17	%	(k=2)
rsu	7,97%				

Při polarografickém stanovení Zn ve slitině hořčíku byla použita metoda přidavku standardu s jedním roztokem. Vzorek slitiny o hmotnosti 1,0000 g byl rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové a roztok byl upraven a doplněn na 250 mL. K 10 mL roztoku, pokytujícího vlnu výšky 37,0 mm, byly přidány 2,00 mL standardního roztoku síranu zinečnatého, $c(\text{Zn}) = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ a po provedení elektrolyzy byla naměřena výška vlny 63,0 mm. Vypočítejte hmotnostní obsah Zn včetně rozšířené nejistoty.

Při validaci polarografické metody byly zjištěny tyto standardní nejistoty, resp. relativní standardní nejistoty vstupních veličin:

Objemové operace: $R_{su} = 0,2\%$; analytický signál (výška píku): $R_{su} = 2\%$; hmotnost: $u = 0,1 \text{ mg}$, koncentrace standardu = $0,5\%$

Napište rovnici měření:

$$\frac{h_{VZ}}{h_{VZ+st}} = \frac{c_{VZ}}{c_{VZ+st}} \rightarrow w_{Zn} = \frac{h_{VZ} \cdot V_{st} \cdot c_{st}}{h_{VZ+st}(V_{VZ} + V_{st}) - h_{VZ}V_{VZ}} \cdot V_{250} \cdot \frac{M_{Zn}}{m_{VZ}}$$

Vypočítejte výsledek včetně rozšířené nejistoty ($k=2$)

Vstupní veličiny

	hodnota	stu	Rsu
m_{VZ}			
V_{VZ}			
V_{250}			
h_{VZ}			
h_{VZ+st}			
c_{st}			
V_{st}			
M_{Zn}			

--	--	--	--

w_{VZ}		±		%
----------	--	---	--	---

Z předchozích sešitů

M_{Zn}	65,409 g/mol
tol	0,004
stu	0,00231

Výsledky:

w_{VZ}	1,57	±	0,17 %	($k=2$)
----------	------	---	--------	-----------

Obsah Ni v hliníkové slitině byl stanoven polarograficky metodou přidavku standardu se dvěma roztoky. K jednomu ze dvou roztoků připravených souběžně rozpuštěním 1,0000 g slitiny bylo přidáno 20 mL roztoku síranu nikelnatého, $c(\text{Ni}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Po úpravě roztoku k polarografování byly objemy doplněny na 100 ml. Vlna nikelnatých iontů ve vzorku měla výšku 37,5 mm, vlna s přidavkem byla 60,0 mm vysoká. Vypočítejte hmotnostní obsah Ni [%].

Při validaci polarografické metody byly zjištěny tyto standardní nejistoty, resp. relativní standardní nejistoty vstupních veličin:

Objemové operace: $R_{su} = 0,2\%$; analytický signál (výška píku): $R_{su} = 2\%$; hmotnost: $u = 0,1 \text{ mg}$, koncentrace standardu = $0,5\% \text{ rel.}$, R_{su} (opakovatelnosti) = 1%

Napište rovnici měření:

$$\frac{h_{vz}}{h_{vz+st}} = \frac{c_{vz}}{c_{vz+st}}$$

Vypočítejte výsledek včetně rozšířené nejistoty ($k=2$)

Ovlivní výsledek zahrnutí nejistoty opakovatelnosti metody 1 %?

Výsledky:

w_{vz}	1,96	±	0,30 %	($k=2$)
----------	------	---	--------	-----------

s opakovatelností

w_{vz}	1,96	±	0,30 %	($k=2$)
----------	------	---	--------	-----------

Kalibrační závislost je dána v následující tabulce. Vypočtěte koncentraci analytu v neznámém vzorku a její nejistotu, jestliže instrumentální signál má hodnotu 0,512 a.u.

x [mg/L]	y [a.u.]
1,03	0,169
2,22	0,317
3,15	0,473
4,14	0,625
5,49	0,821

y_{vz} 0,512

$$x_{vz} = \frac{\bar{y}_{vz} - b_0}{b_1} \quad u_x = \frac{s_{yx}}{b_1} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y} - y_{vz})^2}{b_1^2 \cdot Q_{xx}}}$$

směrnice	0,1484933
úsek	0,0049305

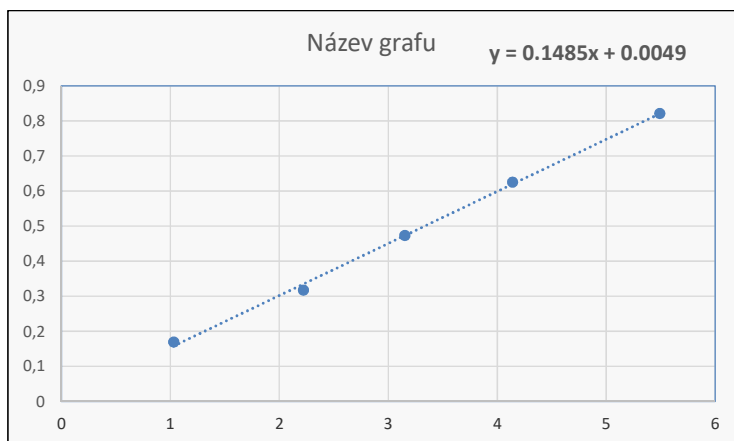
cell C17=SLOPE(C10:C14,B10:B14)
cell C18=INTERCEPT(C10:C14,B10:B14)

c_{vz}	3,4147636
----------	-----------

cell C20=(F10-C18)/C17

s_{yx}	0,0124085
n	5
Q_{xx}	11,79932
y_pruh	0,481
N	1
u_c	0,0916792

cell C22=STEYX(C10:C14,B10:B14) *směrodatná odchylka regresní hodnoty*
cell C23=POČET2(C10:C14) *počet kalibračních bodů*
cell C24=C23*VARPA(B10:B14)
cell C25=PRŮMĚR(C10:C14) *průměrná hodnota signálu*
cell C26=POČET2(F10) *počet opakování vzorku*
cell C27=C22/C17*ODMOCNINA(1/C23+1/C26+((F10-C25)^2)/((C17^2)*C24))



Výsledek 3,41 ± 0,09 mg/L
(k=1)

Obsah glukózy ve vzorku vína byl stanovován enzymaticky se spektrofotometrickou detekcí. Do odměrných baněk o objemu 5 mL bylo odpipetováno vždy 200 μ L standardního roztoku glukózy o různé koncentraci nebo vzorek vína, bylo přidáno stejné množství roztoku enzymu a baňka byla doplněna po rysku tlumivým roztokem. Zkoumaný vzorek vína byl stejným způsobem analyzován třikrát. Naměřená data pro kalibrační závislost i pro analýzu vzorku jsou uvedena v tabulce. Vypočtete koncentraci glukózy ve vzorku včetně její rozšířené nejistoty ($k=2$).

c [mmol/L]	0,000	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
A	0,000	0,057	0,119	0,221	0,383	0,599	0,730

A_x	0,253	0,243	0,238
průměr			

směrnice	
úsek	

$$x_{vz} = \frac{\bar{y}_{vz} - b_0}{b_1}$$

c _{vz}	
-----------------	--

$$u_x = \frac{s_{yx}}{b_1} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y} - y_{vz})^2}{b_1^2 \cdot Q_{xx}}}$$

s _{yx}	
n	
Q _{xx}	
y _{pruh}	
N	
u _c	

c _{vz}		±	
-----------------	--	---	--

(k=2)

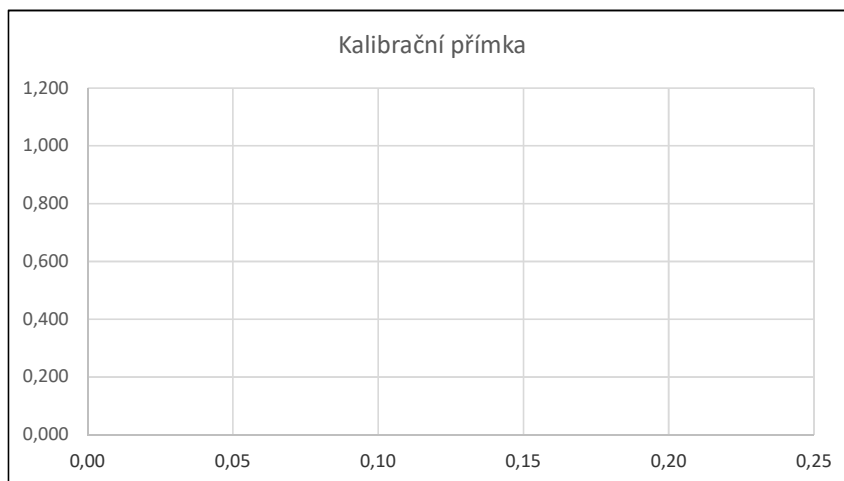
Výsledky:

c _{vz}	0,246	±	0,032 mmol/L	(k=2)
-----------------	-------	---	--------------	-------

Vzorek krve o objemu 5,00 mL byl obohacen o 0,5 μ L 1% (v/v) vodného roztoku propanolu jako vnitřního standardu. 10 μ L směsi bylo dávkováno do plynového chromatografu a byly zaznamenány plochy píků ethanolu (A(EtOH)) a propanolu (A(PrOH)). Standardní roztoky o známém obsahu (% (m/V)) ethanolu byly zpracovány stejným způsobem. Získaná data a vypočítané poměry ploch jsou v tabulce. Vypočítejte koncentraci ethanolu ve vzorku a její rozšířenou nejistotu.

$w_{\%}(\text{EtOH})$	A (EtOH)	A (PrOH)	
0,02	114	457	
0,05	278	449	
0,10	561	471	
0,15	845	453	
0,20	1070	447	
vzorek	782	455	

Vypočítejte výsledek včetně rozšířené nejistoty ($k=2$)



Výsledky:

C_{vz}	0,1418	\pm	0,0065 %	($k=2$)
----------	--------	-------	----------	-----------

Stanovení isooktanu ve směsi uhlovodíků bylo provedeno chromatografickou metodou. V tabulce jsou kalibrační data, tj. závislost plochy odpovídajícího píku na obsahu isooktanu (mol %). Vypočtěte obsah isooktanu v neznámém vzorku spolu s rozšířenou nejistotou, jestliže průměrná plocha píku (ze 4 stanovení) měla hodnotu 2,65 a.u.

Kalibrační tabulka

mol% isooktanu	plocha píku, A
0,352	1,09
0,803	1,78
1,08	2,6
1,38	3,03
1,75	4,01
A_{vz}	2,65

(N=4)

Výsledky:

C_{vz}	1,144	±	0,093 mol%	(k=2)
----------	-------	---	------------	-------