

Cvičení z Analytické chemie II

Tereza Uhlíková

verze y26

Kdo jsem

doc. Mgr. Tereza Uhlíková, Ph.D.

Ústav analytické chemie

Skupina Teoretické Spektroskopie

místnost B4335

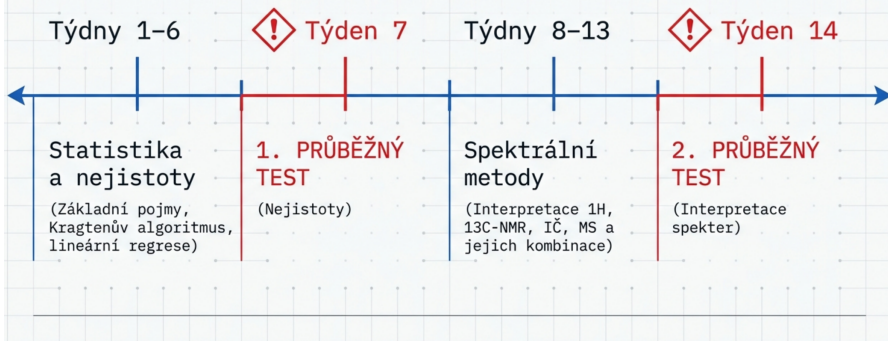
<https://web.vscht.cz/~uhlikovt/>

tereza.uhlikova@vscht.cz

Studijní materiály

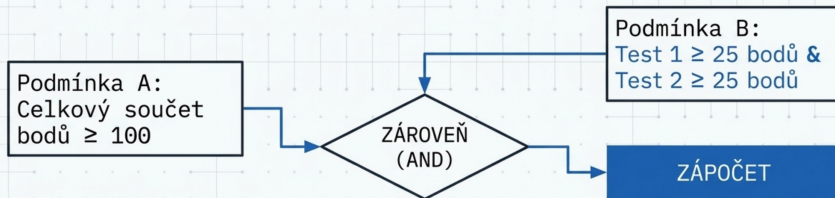
[https://uanlch.vscht.cz/studium/bakalarske/anc_cviceni?
jazyk=cs&lang=cs](https://uanlch.vscht.cz/studium/bakalarske/anc_cviceni?jazyk=cs&lang=cs)
<https://web.vscht.cz/~uhlikovt/cachII.html>
<https://web.vscht.cz/~tomanikl/cachII.html>

Harmonogram semestru



Podmínky pro udělení zápočtu

Dva testy $\times$ Max 100 bodů = Celkem 200 bodů.



Opravný (souhrnný) test: Při nesplnění kterékoli podmínky píše student souhrnný test.

Pozor: Test pokrývá vždy obě látky bez ohledu na to, ve které části student původně selhal. (Povolena tabuka charakteristických vibrací).

Program dnešního cvičení

- 1 Náhodná veličina a normální rozdělení.
- 2 Odhad střední hodnoty a směrodatné odchylky.
- 3 Preciznost, opakovatelnost a reprodukovatelnost.
- 4 Rozpětí a relativní směrodatná odchylka.
- 5 Statistické testy a nulová hypotéza.
- 6 Kvantily, hladina významnosti a interval spolehlivosti.
- 7 Testování systematické odchylky u opakovaných měření.
- 8 Aplikace na chromatografická a titrační stanovení a stanovení dusíku.



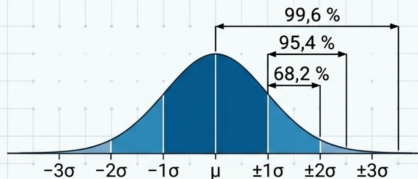
Výsledek = Odhad $\pm$ Nejistota

Bez znalosti nejistoty není možné odhadnout stupeň spolehlivosti výsledku při jeho použití, ani porovnávat různá měření téže veličiny.

Výsledek každého měřicího procesu je pouze odhadem ovlivněným náhodnými a systematickými chybami. Číslo bez nejistoty neexistuje.

© Funnel

Náhodná veličina a normální rozdělení $N(\mu, \sigma^2)$



Matematické parametry

μ = střední hodnota (odhadována aritmetickým průměrem $\bar{x}$)
 σ^2 = rozptyl (odhadován výběrovým rozptylem s^2)
 σ = směrodatná odchylka

Pravidlo 1-2-3 sigma

Pravděpodobnost výskytu naměřené hodnoty:

- $\pm 1\sigma$: pokrývá 68,2 % dat
- $\pm 2\sigma$: pokrývá 95,4 % dat
- $\pm 3\sigma$: pokrývá 99,6 % dat

Anatomie datové sady: Základní popisná statistika

Průměr ($\bar{x}$)

Aritmetický
střed hodnot.

Výběrová směrodatná odchylka (s)

Míra rozptýlení
hodnot kolem
průměru.

Relativní směrodatná odchylka (RSD)

Procentuální
vyjádření
variability.

Směrodatná odchylka průměru (s_p)

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

Spolehlivost
samotného
průměru.

Rozpětí (R)

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

Absolutní
vzdálenost
extrémů.

Základní statistické charakteristiky

Matematické vzorce		Excel funkce
Aritmetický průměr ($\bar{x}$): $\frac{\sum x_i}{n}$	-----	Excel: =PRŮMĚR()
Výběrová směrodatná odchylka (s_{n-1}): $\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$	-----	Excel: =SMODCH.VÝBĚR()
Relativní výběrová odchylka (RSD): $s_r = \frac{s_{n-1}}{\bar{x}}$		
Směrodatná odchylka průměru (s_p): $s_p = \frac{s_{n-1}}{\sqrt{n}}$		
Rozpětí (R): $R = x_{max} - x_{min}$	-----	Excel: =MAX() - MIN()
Počet hodnot (n)	-----	Excel: =POČET()

Jakost analytického výsledku

PRECIZNOST

Míra proměnlivosti mezi nezávislými výsledky získanými za stanovených podmínek. Mírou je s_{n-1} nebo R . [1, 2, ..., ...]

Opakovatelnost (Repeatability)

1 laboratoř, 1 pracovník,
1 metoda, krátký časový úsek.

Reprodukovatelnost (Reproducibility)

Různé laboratoře, různí
pracovníci, delší časové období.

Statistické testy

Statistické testy jsou založeny na formulaci *nulové hypotézy* H_0 .
Testujeme, zda se střední hodnota souboru významně liší od referenční hodnoty μ_0 .

t-test → Studentovo t-rozdělení → interval spolehlivosti na dané hladině významnosti α → rozhodnutí

- Studentovo t-rozdělení: neklesá tak rychle k 0. (odhadování směrodatné odchylky z malého vzorku máme větší nejistotu)
- α určuje, jak velké riziko jsme ochotni přijmout, že zamítneme nulovou hypotézu, i když je ve skutečnosti pravdivá. (0,05 jsme ochotni přijmout 5% riziko chyby 1. druhu)
- rozhodnutí - μ_0 **leží** v intervalu, nulovou hypotézu nezamítáme NEBO μ_0 **neleží** v intervalu, nulovou hypotézu zamítáme.

Statistické testy a Studentovo rozdělení

Teoretický blok

Chyba I. druhu: Zamítneme H_0 , ačkoliv platí (riziko odpovídá hladině významnosti α).

Chyba II. druhu: Potvrdíme H_0 , ačkoliv neplatí (velikost obvykle neznáme).

Matematický blok

Jednovýběrový t-test o střední hodnotě:

Test hypotézy $\mu = \mu_0$ (referenční hodnota) při neznámé nejistotě měření.

V analytické chemii standardně $\alpha = 0,05$ (95% hladina spolehlivosti).

Hypotéza platí, pokud μ_0 leží uvnitř:

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

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

Kritická hodnota t v Excelu:
=TINV(0,05; n-1)

Příklad 1: Opakovatelnost dávkování vzorku (GC)

Zadání

Při analýze metodou GC tvoří opakovatelnost dávkování a integrace píků významnou část rozpočtu nejistot. Opakovaný nástřik standardu poskytl údaje o plochách píků. Vypočtete aritmetický průměr, výběrovou směrodatnou odchylku, relativní směrodatnou odchylku, směrodatnou odchylku průměru a rozpětí.

Plochy píků: [2957398, 3733127, 2900811, 3010190, 2810196, 2084063]

Úkoly k řešení

→ **Vypočítat:** $\bar{x}$, s_{n-1} , rsd , s_p , R

Příklad 2: Stanovení selenu v rýži

Zadání

Pro stanovení opakovatelnosti metody stanovení Se v hnědé rýži bylo provedeno 9 nezávislých měření téhož vzorku za identických podmínek. Vypočtete průměr a směrodatnou odchylku opakovatelnosti (s_{n-1}).

Obsah Se [mg/g]: [0.07, 0.07, 0.08, 0.07, 0.07, 0.08, 0.08, 0.09, 0.08]

Úkoly k řešení

- Určit velikost souboru n .
- Vypočítat $\bar{x}$, s_{n-1} , a pro kontrolu rsd .

Příklad 3: Test správnosti Kjeldahlovy metody

Zadání

Stanovením dusíku Kjeldahlovou metodou byl analyzován acetanilid. Teoretický obsah dusíku v acetanilidu je $\mu_0 = 10,36 \%$. Na základě statistického testu zjistěte, zda je metoda zatížena systematickou odchylkou na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Definujte interval spolehlivosti.

Nalezené hodnoty [% N]: [10.38, 10.34, 10.33, 10.31, 10.26]

Úkoly k řešení

- Definovat nulovou hypotézu.
- Určit $t_{0,05;4}$.
- Sestrojit interval a rozhodnout o (ne)přítomnosti systematické chyby.

Příklad 4: Správnost alkalimetrické titrace

Zadání

0,6490 g CRM H_3BO_3 ($M = 61,83 \text{ g/mol}$) bylo rozpuštěno na 100 ml. Alikvotní podíl 10 ml byl titrován roztokem NaOH ($c = 0,1000 \text{ mol/l}$). Vypočtete **látková množství** NaOH v jednotlivých pokusech a rozhodněte, zda titrační metoda metoda vykazuje systematickou odchylkou ($\alpha = 0,05$).

Spotřeby NaOH [ml]: [9.88, 10.18, 10.23, 10.39, 10.25]

Úkoly k řešení

- Vypočítat teoretickou referenční hodnotu n_{NaOH} v 1 titraci z navážky CRM.
- Přepočítat spotřeby na moly.
- Otestovat shodu pomocí intervalu spolehlivosti.

Příklad 5: Statistika titračního stanovení manganu I

Zadání

Při opakovaných analýzách byl titračně stanovován obsah manganu v kontrolním vzorku. Vypočítejte základní statistické parametry: aritmetický průměr, výběrovou směrodatnou odchylku a relativní směrodatnou odchylku, které charakterizují preciznost provedení.

Nalezené hodnoty [% Mn]: [0.69, 0.68, 0.70, 0.67, 0.67, 0.69, 0.66]

Úkoly k řešení

→ Vypočítat: $\bar{x}$, s_{n-1} , rsd .

Příklad 6: Statistika titračního stanovení manganu II

Zadání

Byl-li pro měření z Příkladu 5 analyzován referenční materiál, u kterého je garantován přesný teoretický obsah manganu $\mu_0 = 0,67 \%$, rozhodněte na základě intervalu spolehlivosti, zda je metoda zatížena systematickou odchylkou. Testujte na hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

Připomenutí dat [% Mn]: [0.69, 0.68, 0.70, 0.67, 0.67, 0.69, 0.66]

Úkoly k řešení

- Využít průměr a odchylku z Př. 5.
- Sestavit konfidenční interval a vynést závěr o platnosti H_0 .

Příklad 7: Mikrostanovení dusíku (Dumasova aparatura)

Zadání

Správná funkce Dumasovy aparatury se kontroluje analýzou testovací látky benzanilidu ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$). Zjistěte pomocí zadaných atomových hmotností teoretický obsah dusíku a statisticky vyhodnoťte, zda se nalezené výsledky s tímto obsahem shodují na hladině spolehlivosti **95 %** ($\alpha = 0,05$).

Nalezené hodnoty [% N]: [7.17, 7.15, 7.16, 7.16, 7.18, 7.21]

Atomové hmotnosti: $C=12.011$, $H=1.008$, $N=14.007$, $O=15.999$

Úkoly k řešení

- Vypočítat referenční hodnotu μ_0 [% N] z chemického vzorce.
- Otestovat experimentální sérii proti této hodnotě.