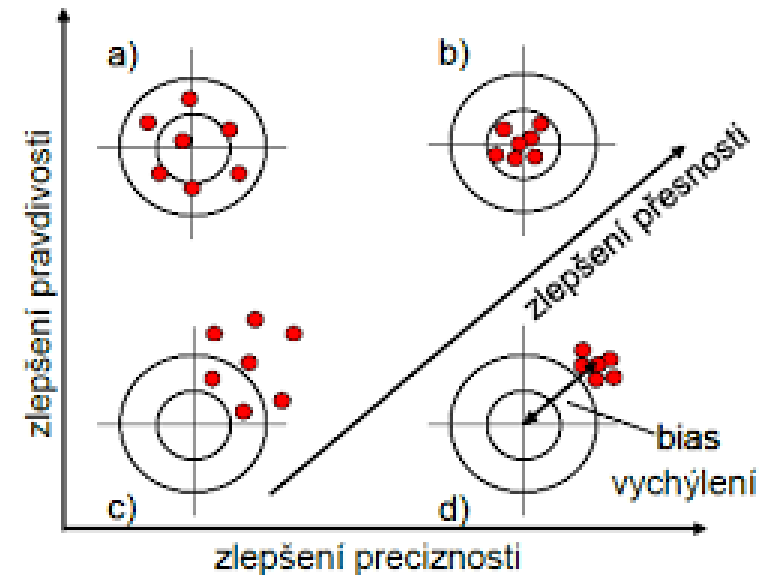
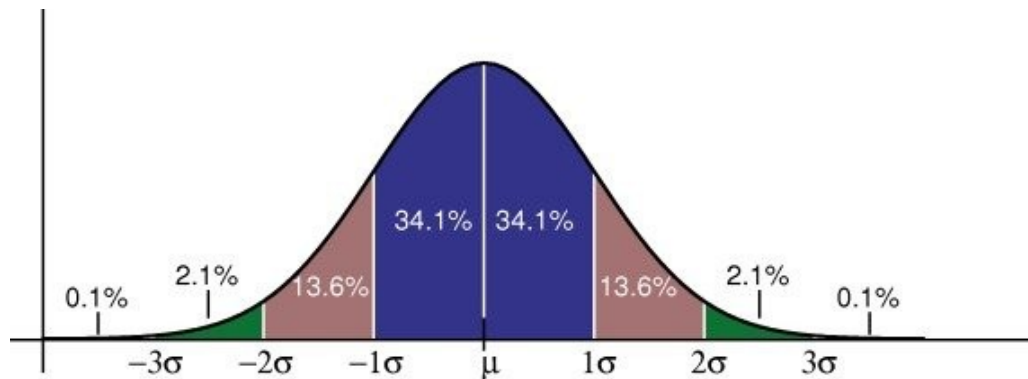


# Správná praxe hodnocení analytických výsledků

Mgr. Štěpán Káňa



G6141, PŘF MU,

Brno 2022

# Přesnost měření a zaokrouhlování

- Co jsou platné místa?

0,0034      0,003400      1200

- Jaký je správný zápis čísel? (ten exponenciální)

$1,23 \cdot 10^{23}$

- Prakticky se výsledky měření zapisují s přesností na 2 – 3 platné místa
- Zaokrouhlování a kdy zaokrouhlujeme?

# Příklad

- Vypočítejte látkové množství ideálního plynu ze stavové rovnice, znáte-li:

$$p = 9.9 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$V = 1.254 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

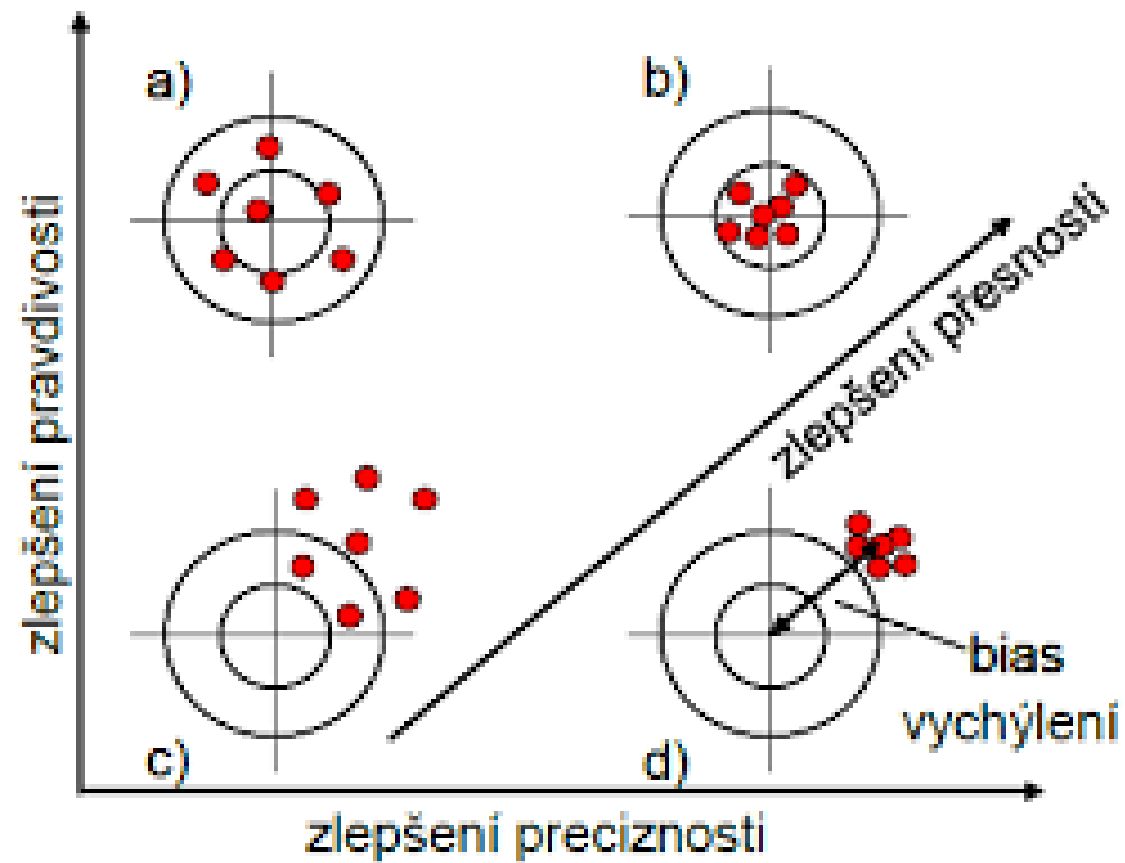
- Naměříme 25 cm pomocí pravítka, 1.2  $\mu\text{m}$  pomocí mikrometru a sečteme. Jak výsledek zapíšeme?

# Teorie chyb

- chyby **hrubé**  
objektivní i subjektivní charakter, vznikají v důsledku (jednorázového) omylu při měření nebo vyhodnocení dat
- chyby **náhodné**  
nepravidelný charakter; způsobené drobnými nepřesnostmi při operacích; mají tendenci vzájemné kompenzace
- chyby **systematické**  
opakovaná (stálá) chyba během celého měření nebo vyhodnocení, lze ji korigovat či úplně eliminovat

$$P + P = P$$

- **Pravdivost:** těsnost shody mezi aritmetickým průměrem nekonečného počtu opakovaných naměřených hodnot veličiny a referenční hodnotou veličiny.
- **Preciznost:** těsnost shody mezi naměřenými hodnotami veličiny získanými opakovanými měřeními na stejném objektu nebo na podobných objektech za specifikovaných podmínek.
- **Přesnost:** těsnost shody mezi naměřenou hodnotou veličiny a pravou hodnotou měřené veličiny.



# Zlaté pravidlo

*Jedno měření, žádné měření.*

*Dvě měření jsou horší než to jedno měření.*

Je tedy třeba pracovat se **souborem dat** ( $3 \leq n$ )  
a zvolit statistický přístup.

# Deanův-Dixonův test

- Vyloučení odlehlých hodnot (eliminace hrubých chyb) pro malé soubory (do 10 paralelních měření)

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

kde R je rozpětí



# Příklad

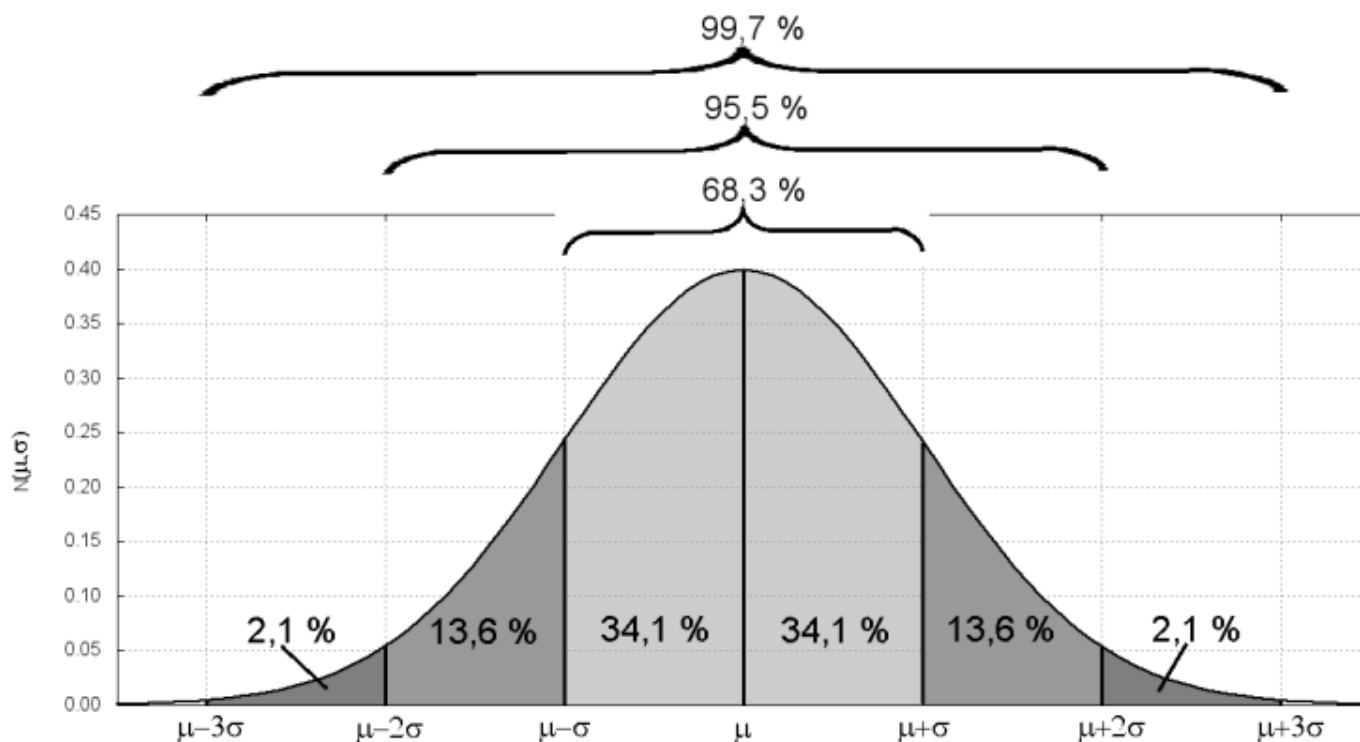
Při rozboru křemičitanu byl nalezen tento obsah SiO<sub>2</sub>: **52,44 %**, **53,82 %**, **52,91 %**, **50,10 %**, **54,03 %**, **53,89 %**. Je některý z výsledků odlehlý na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  ?

Tabulka 2. Kritické hodnoty  $T_\alpha$  a  $Q_\alpha$  pro vylučování odlehlých výsledků.

Počet stanovení n	$T_\alpha$		$Q_\alpha$	
	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$
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		
13	2,426	2,714		
14	2,461	2,759		
15	2,493	2,800		
16	2,523	2,837		
17	2,551	2,871		
18	2,557	2,903		
19	2,600	2,932		
20	2,623	2,959		

# Normální (Gaussovo) rozdělení

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$



# Směrodatná odchylka, rozptyl

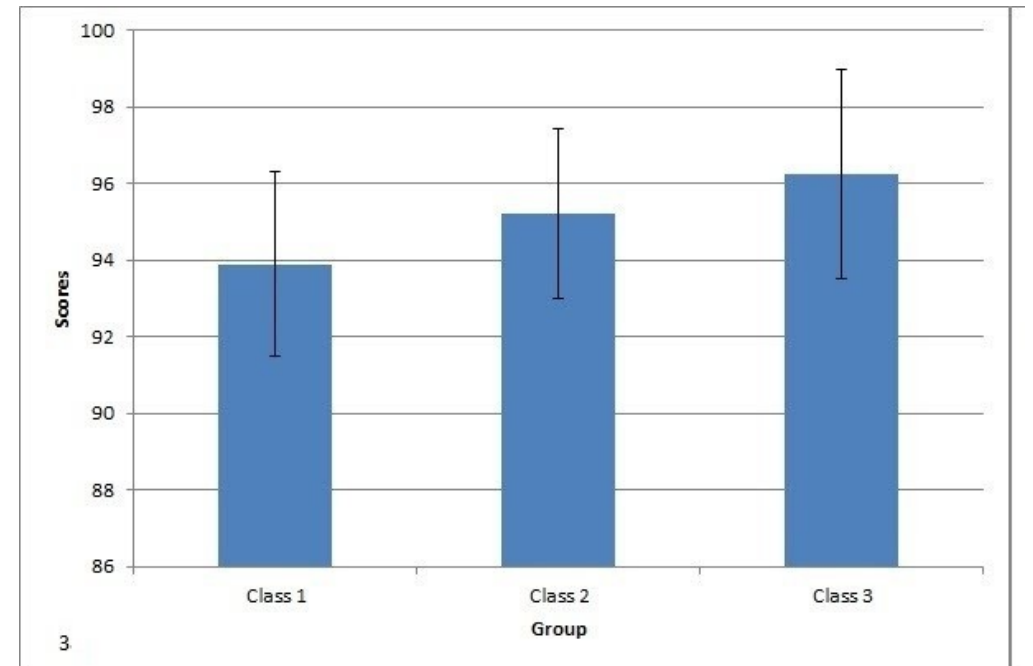
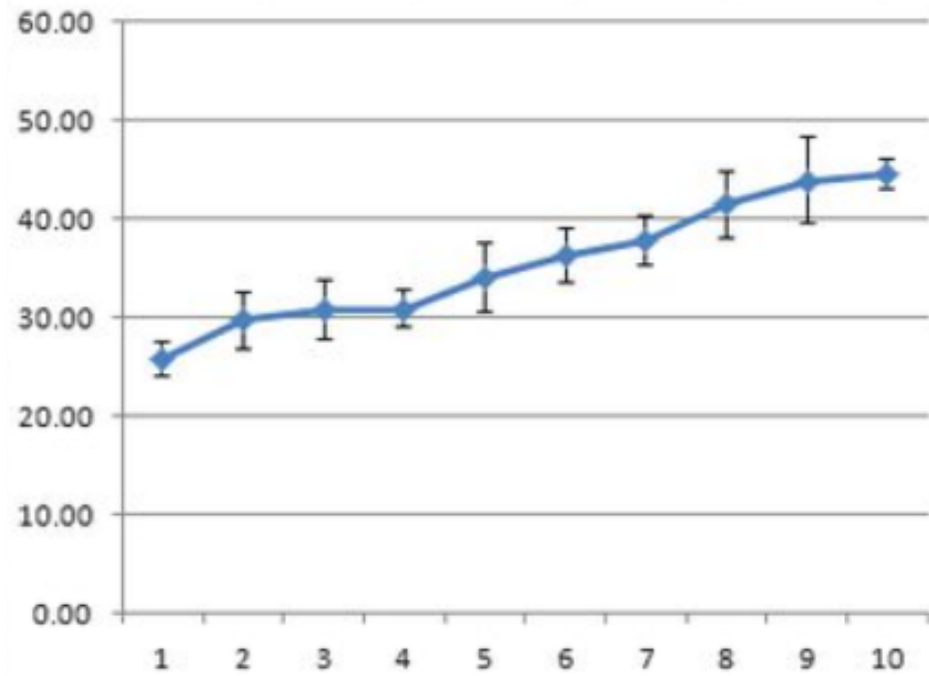
$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Jak se vypočítá relativní směrodatná odchylka?

# Příklad

Stanovení mědi v horninovém materiálu pomocí XRF poskytlo tyto výsledky: 3,22 %, 3,18 %, 3,66 %, 3,34 %, 3,48 %, 3,55 % Cu. Jaká je směrodatná odchylka měření a relativní směrodatná odchylka? Rovněž otestujte odlehlost výsledků.

# Význam



# Testování přesnosti výsledků

- Pro malé soubory (do 10 paralelních měření) se užívá **Lordův** test:

$$u_0 = \frac{|\bar{x} - \mu|}{R}$$

# Příklad

Elementární analýzou standardu lignitu byl zjištěn následující obsah uhlíku: **48,05 %**, **48,15 %**, **48,08 %**, **47,80 %**, **48,12 %**. Certifikovaný obsah je **48,19 %**. Otestujte přesnost metody pro  $\alpha = 0,05$ .

Tabulka 4. Kritické hodnoty koeficientu  $K_\alpha$  a Studentova rozdělení  $t_\alpha$  pro vylučování odlehlých výsledků.

Počet měření n	$K_\alpha$		$t_\alpha$	
	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$
2	6,353	31,822	12,706	63,657
3	1,304	3,008	4,303	9,925
4	0,717	1,316	3,182	5,841
5	0,507	0,843	2,776	4,604
6	0,399	0,628	2,571	4,032
7	0,333	0,507	2,447	3,707
8	0,288	0,429	2,365	3,499
9	0,255	0,374	2,306	3,355
10	0,230	0,333	2,262	3,250
11			2,228	3,169
12			2,201	3,106
13			2,179	3,055
14			2,160	3,012
15			2,145	2,977
16			2,131	2,947
17			2,120	2,921
18			2,110	2,898
19			2,101	2,878
20			2,093	2,861

# **Neměřím, raději si zaplatím**

Jak se vyznat v protokolu u zkoušce z akreditované laboratoře?



## PROTOKOL O ZKOUŠCE č. 2484/15

Vzorek ke zkoušení předkládá : Obec Střeziměř  
 Střeziměř č.p. 110  
 25787 Střeziměř

Zakázka :

Číslo vzorku : 5856

Datum odběru : 30.3.2015

8:55

Vzorek odebral : Pošíková Kateřina

Vzorky přijaty dne : 30.3.2015

Datum provedení zkoušek : 30.3. - 8.4.2015

Materiál : voda pitná

Způsob odběru : akreditovaný dle SOP-V-01(ČSN ISO 5667-5)

Místo odběru	Označení vzorku	Popis vzorku
Bonkovice, RD č.p. 26, kuchyň - dřez, vodovodní baterie v koupelně	RD č.p. 26	

### Použité metody zkoušení

Zkouška	A/N	Identifikace metody		FRA
Barva vody	A	SOP - 55	ČSN EN ISO 7887 - metoda C	
E. coli a koliformní bakterie	A	ČSN EN ISO 9308-1	ČSN EN ISO 9308-1	
Konduktivita - měření v laboratoři	A	SOP - 12 A	ČSN EN 27888	
Kovy - ICP - voda	A	SOP - 101	ČSN EN ISO 11885, manuál přístroje ICPE - 9000	
NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> , N-NH <sub>4</sub> spektrofotometrie	A	SOP - 23	ČSN ISO 7150-1, změna Z1	
NO <sub>2</sub> , N-NO <sub>2</sub> spektrofotometricky	A	SOP - 24	ČSN EN 26777	
NO <sub>3</sub> v UV oblasti	A	SOP - 26	Horáková, M., Lischke, P., Grunwald, A.: Chemické a fyzikální metody analýzy vod, Praha 1986	
Pach a chuť	A	SOP - 05	ČSN EN 1622, TNV 75 7340	
pH potenciometricky - měření v laboratoři	A	SOP - 10 A	ČSN ISO 10523	
Počty kolonií 22°C, 36°C	A	ČSN EN ISO 6222	ČSN EN ISO 6222	
Teplota	A	SOP - 01	ČSN 75 7342	
TOC/DOC ve vodách	A	SOP - 79	ČSN EN 1484	
Volný a vázaný chlór	A	SOP - 03 A	Aplikační listy firmy HACH	
Zákal turbidimetricky - v laboratoři	A	SOP - 09 A	Metodika firmy HACH	

### Výsledek rozboru

#### Mikrobiologické ukazatele

Ukazatel	Jednotka	Hodnota	Zkušeb. metoda	Nejist.	Limit. hodn.	Typ lim.	Vyhov
Escherichia coli	KTJ/100 ml	0	ČSN EN ISO 9308-1	-	max. 0	NMH	-
Počty kolonií při 22°C	KTJ/ml	9	ČSN EN ISO 6222	-	max. 200	DH	-

Ukazatel	Jednotka	Hodnota	Zkušeb. metoda	Nejist.	Limit. hodn.	Typ lim.	Vyhov
Koliformní bakterie	KTJ/100 ml	0	ČSN EN ISO 9308-1	-	max. 0	MH	-
Počty kolonií při 36°C	KTJ/ml	3	ČSN EN ISO 6222	-	max. 40	DH	-

#### Chemické ukazatele

Ukazatel	Jednotka	Hodnota	Zkušeb. metoda	Nejist.	Limit. hodn.	Typ lim.	Vyhov
pH	Neurčená	6,9	SOP - 10 A	0,2	6,5 - 9,5	MH	ano
Konduktivita	mS/m	16	SOP - 12 A	10 %	max. 125	MH	ano
Chlór volný	mg/l	<0,02	SOP - 03 A	-	-		
Amonné ionty	mg/l	<0,1	SOP - 23	-	max. 0,5	MH	ano
Dusitany	mg/l	<0,1	SOP - 24	-	max. 0,5	NMH	ano
Dusičnany	mg/l	16,5	SOP - 26	15 %	max. 50	NMH	ano
Barva vody	mg/l Pt	<5	SOP - 55	-	max. 20	MH	ano
Zákal vody	zF (t)	0,22	SOP - 09 A	10 %	max. 5	MH	ano
Pach		přijatelný	SOP - 05	-	-		ano
Chuť		přijatelná	SOP - 05	-	-		ano
Celkový org. vázaný uhlík (TOC)	mg/l	<0,5	SOP - 79	-	max. 5,00	MH	ano
teplota	°C	7,7	SOP - 01	0,1	-		
Železo celk. (Fe)	mg/l	0,063	SOP - 101	10%	max. 0,2	MH	ano
Mangan (Mn)	mg/l	0,0045	SOP - 101	10%	max. 0,05	MH	ano

Laboratoř prohlašuje, že výsledky zkoušek uvedené na všech listech protokolu se týkají pouze vzorku uvedeného na tomto protokolu a nenahrazuje jiné dokumenty. Bez písemného souhlasu vedoucího zkušební laboratoře se protokol o zkoušce nesmí reprodukovat jinak, než celý.

Hodnocení je provedeno dle vyhl. č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, v platném znění.  
 Hodnocení zpracoval: Ing. Eva Novotná.

Nejistota měření je rozšířena nejistota odpovídající 95 % intervalu spolehlivosti. Je uvedena jako odhad relativní směrodatné odchylky v procentech násobený koeficientem k = 2.

Nejistota vzorkování není zahrnuta ve výpočtu celkové nejistoty měření.

Neakreditované zkoušky jsou u parametru označeny \*.

Vysvětlivky: KTJ - kolonie tvořící jednotka

NMH - nejvyšší mezní hodnota

MH - mezní hodnota

DH - doporučená hodnota

Flexibilita nebyla uplatněna.

Vedoucí zkušební laboratoře: Ing. Markéta Dvořáčková

Protokol vyhotovili: Pišřková Hana

V Chrudimi dne : 8.4.2015



*Dibičková*  
 Ing. Iva Dibičková

vedoucí oddělení základní chemie

# Úkol

- Ve standardu byl stanoven draslík s těmito výsledky: **258** mg/l, **259** mg/l, **257** mg/l, **249** mg/l, **259** mg/l, **257** mg/l a **260** mg/l. Referenční hodnota standardu je **257** mg/l.

Otestujte:

a) odlehlost výsledků

b) stanovte střední hodnotu, směrodatnou odchylku a RSD

c) učiňte závěr, zda-li metoda je přesná pro měření draslíku

**Chci vědět více?!**

<https://ach.upol.cz/ucebnice/hodnoceni.htm>