

Problém 1: *Posúdenie presnosti a pravdivosti analytických meraní.*

Cieľ: Zhodnotiť presnosť, pravdivosť, správnosť výsledkov, poukázať na mieru náhodných, systematických a hrubých chýb v súbore opakovaných meraní.

Štyria študenti (A - D) vykonávajú titračné stanovenie, pri ktorom sa *presne* 10,00 ml *presne* 0,1 mol.dm⁻³ hydroxidu sodného titruje *presne* 0,1 mol.dm⁻³ kyselinou chlorovodíkovou. Každý študent vykoná päť opakovaných meraní, ktorých jednotlivé hodnoty sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 1 v prílohe.

Úlohy:

- Zakresliť do grafu výsledky jednotlivých titračných stanovení pre každého študenta spolu so skutočnou hodnotou
- Zhodnotiť presnosť, pravdivosť a správnosť údajov
- Zhodnotiť vplyv náhodnej, systematickej a hrubej chyby

Problém 2: *Vyjadrenie miery vplyvu náhodnej chyby opakovaných meraní.*

Cieľ: Vyjadriť miery vplyvu náhodnej chyby na výsledky opakovaných meraní pomocou aritmetického priemeru a smerodajnej odchýlky (resp. rozptylu).

Pri analytických experimentoch je potrebné vykonať mnoho opakovaných meraní za účelom posúdenia miery náhodných chýb. V takomto prípade sa aplikujú niektoré základné štatistické pojmy určené na takúto situáciu - aritmetický priemer (miera polohy) a smerodajná odchýlka (miera rozptylu). Na výpočet sa použijú výsledky z predchádzajúceho príkladu.

Úlohy:

- Vypočítať aritmetický priemer, smerodajnú odchýlku, rozptyl titračných stanovení z príkladu 1 pre každého študenta A - D
- Pomocou týchto vypočítaných parametrov zhodnotiť presnosť, pravdivosť
- Vypočítať relatívnu smerodajnú odchýlku, a pomocou tejto vyjadriť relatívnu chybu titračných stanovení pre každého študenta A - D

Problém 3: *Vyšetrenie štatistického rozdelenia opakovaných meraní.*

Cieľ: Posúdiť tvar distribučného rozdelenia 50-tich stanovení dusičnanového aniónu v odobratej vzorke odpadových vôd.

Aj keď štandardná odchýlka udáva mieru rozptylu výsledkov súboru okolo strednej hodnoty, neoznačuje tvar distribúcie. Pre ilustráciu distribučného rozdelenia je potrebné pomerne veľké

množstvo meraní, ako sú napr. merania uvedené v tabuľke 2 v prílohe, ktorá uvádza výsledky 50 opakovaných stanovení koncentrácie dusičnanového iónu (potenciálne škodlivého kontaminantu) v konkrétnej odobratej vzorke vody.

Úlohy:

- Zhrnúť výsledky do frekvenčnej tabuľky, vyhodnotiť priemer, smerodajnú odchýlku
- Nakresliť histogram a zhodnotiť rozloženie výsledkov
- Poukázať na tvar distribučného rozdelenia, porovnať s ideálnym tvarom rozdelenia a posúdiť odchýlky v reálnom súbore dát

Problém 4: Výpočet regresnej závislosti.

Cieľ: Vypočítať lineárnu regresiu pre sériu kalibračných roztokov použitých pri stanovení množstva fluoresceínu vo vzorke pomocou fluorescenčnej analýzy.

Séria siedmich štandardných vodných roztokov fluoresceínu sa analyzovala fluorescenčnou spektrometriou, pričom sa pozorovali intenzity fluorescencie (a.u.) uvedené v tabuľke 3 v prílohe.

Úlohy:

- Vypočítať korelačný koeficient (r), koeficient determinácie (r^2), určiť smernicu (b) a úsek (a) pre regresnú závislosť, celkový tvar regresnej priamky $y = a + b \cdot x$ pre súbor nameraných dát
- Regresiu zakresliť do grafu

Problém 5: Výpočet 95% intervalu spoľahlivosti regresnej závislosti.

Cieľ: Určiť chyby regresnej závislosti pre smernicu, úsek a vypočítať 95%-ný interval spoľahlivosti pre tieto regresné parametre.

Regresná závislosť z príkladu 4 sa použije na výpočet 95%-ného intervalu spoľahlivosti. Najprv treba vypočítať štatistickú $s_{y/x}$, ktorá odhaduje šírenie náhodných chýb v smere y . Pomocou tejto $s_{y/x}$ sa vypočítajú náhodné chyby pre smernicu a úsek, ktoré sú dôležité pre určenie intervalov spoľahlivosti. Hodnota t pre $(n - 2) = 5$ stupňov voľnosti a 95%-ný interval spoľahlivosti je 2,57.

Úlohy:

- Vypočítať mieru náhodných chýb pre y ($s_{y/x}$), úsek (s_a), smernicu (s_b)
- Určiť 95%-ný interval spoľahlivosti pre a , b

Dôležité:

- nakoľko sa nepracuje na PC, je potrebné, aby si študenti doniesli milimetrový papier
- študenti v jednotlivých príkladoch do prehľadných tabuliek vypíšu celý manuálny postup výpočtu
- odporučená literatúra:
 1. Miller & Miller: Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 2010
 2. Kružlicová: Chemometria, 2015
 3. Meloun, Militký: Statistické zpracování experimentálních dat, 1994
- študenti k príprave na výpočtové cvičenie musia mať zvládnuté teoretické vedomosti:
 - chyby v analytických meraniach (rozdelenie, výpočet, presnosť + pravdivosť, správnosť)
 - základný súbor, náhodný výber, štatistika opakovaných meraní
 - distribučné rozdelenia opakovaných meraní (Gaussovo rozdelenie a jeho parametre - μ , σ , vlastnosti rozdelenia)
 - bodové odhady parametrov výberového súboru (výberový priemer, výberová smerodajná odchýlka)
 - intervalové odhady parametrov výberového súboru (intervaly spoľahlivosti)
 - grafické metódy na odhalenie zvláštností v dátach (bodový graf, histogram, krabicový graf)
 - kalibračné techniky v inštrumentálnej analýze - regresia, korelácia, rovnica regresnej závislosti, určenie chýb