OSNOVNA STATISTIKA

Tukaj povzemamo osnovne statistične zveze. Njihova uporaba je prikazana na enostavnih primerih.

PRIMER 1
V vzorcu pitne vode smo dvajsetkrat zapored določili množinsko koncentracijo hidrogenkarbonata in dobili tele rezultate v mmol/L:

4,20	4,23	4,17	4,22	4,14	4,22	4,19	4,21	4,30	4,21
4,11	4,16	4,19	4,26	4,30	4,09	4,28	4,31	4,22	4,25

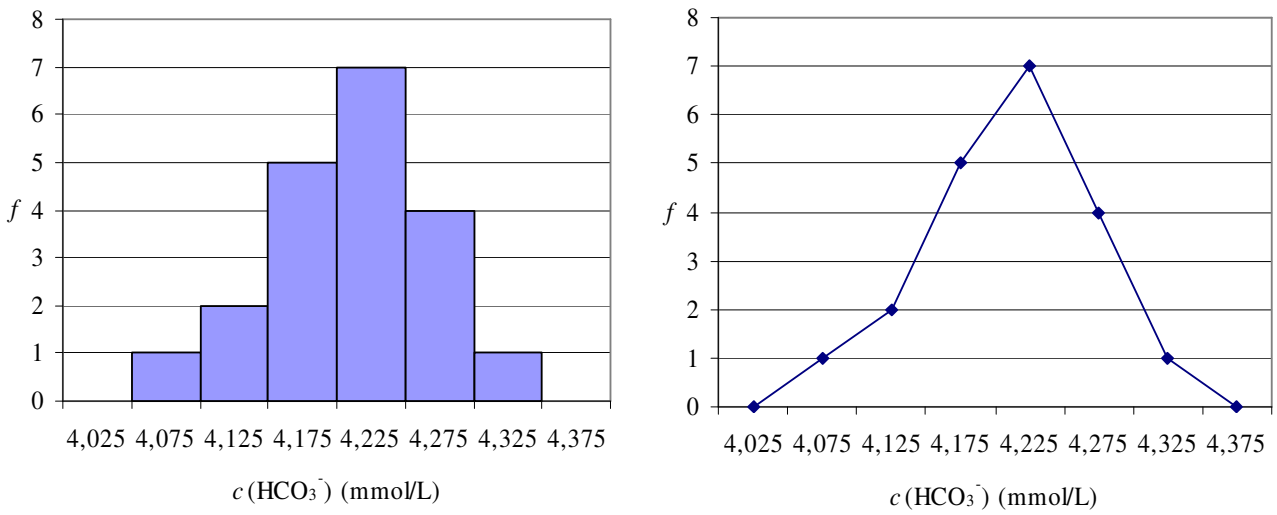
Porazdeljevanje rezultatov

Tabela 1. Prikaz frekvenčne porazdelitve rezultatov

$c(HCO_3^-)$ (mmol/L) x	Znak za nastopanje	Frekvenca f
4,09	/	1
4,11	/	1
4,14	/	1
4,16	/	1
4,17	/	1
4,19	//	2
4,20	/	1
4,21	//	2
4,22	///	3
4,23	/	1
4,25	/	1
4,26	/	1
4,28	/	1
4,30	//	2
4,31	/	1

Tabela 2. Razvrstitev rezultatov v razrede

Razred i	$c(HCO_3^-)$ (mmol/L) x	Sredina razreda x_i	Frekvenca f_i
1	$4{,}05 < x \leq 4{,}10$	4,075	1
2	$4{,}10 < x \leq 4{,}15$	4,125	2
3	$4{,}15 < x \leq 4{,}20$	4,175	5
4	$4{,}20 < x \leq 4{,}25$	4,225	7
5	$4{,}25 < x \leq 4{,}30$	4,275	4
6	$4{,}30 < x \leq 4{,}35$	4,325	1



Slika 1. Grafični prikaz frekvenčne porazdelitve rezultatov (levo frekvenčni histogram, desno frekvenčni poligon)

Temeljni parametri deskriptivne statistike

Aritmetična sredina

$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_i x_i$ Za Primer 1 je $\bar{x}$ = 4,213 mol/L.

Območje

$R_i = x_{\text{maks.}} - x_{\text{min.}}$

Standardni odklon

$s = \pm\sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ Za Primer 1 je s = ± 0,06071 mmol/L

Tabela 3. Postopek ročnega računanja standardnega odklona

Zaporedna številka določitve	$c(HCO_3^-)$ (mmol/L) x_i	$d_i = (x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	4,20	-0,013	0,000169
2	4,23	0,017	0,000289
3	4,17	-0,043	0,001849
4	4,22	0,007	0,000049
5	4,14	-0,073	
6	4,22		
:			
19	4,22	0,007	0,000049
20	4,25	0,037	0,001369
$n = 20$	$\sum_i x_i =$		$\sum_i (x_i - \bar{x})^2 =$

Relativni standardni odklon (s_r) in odstotni relativni standardni odklon (s_r (%))

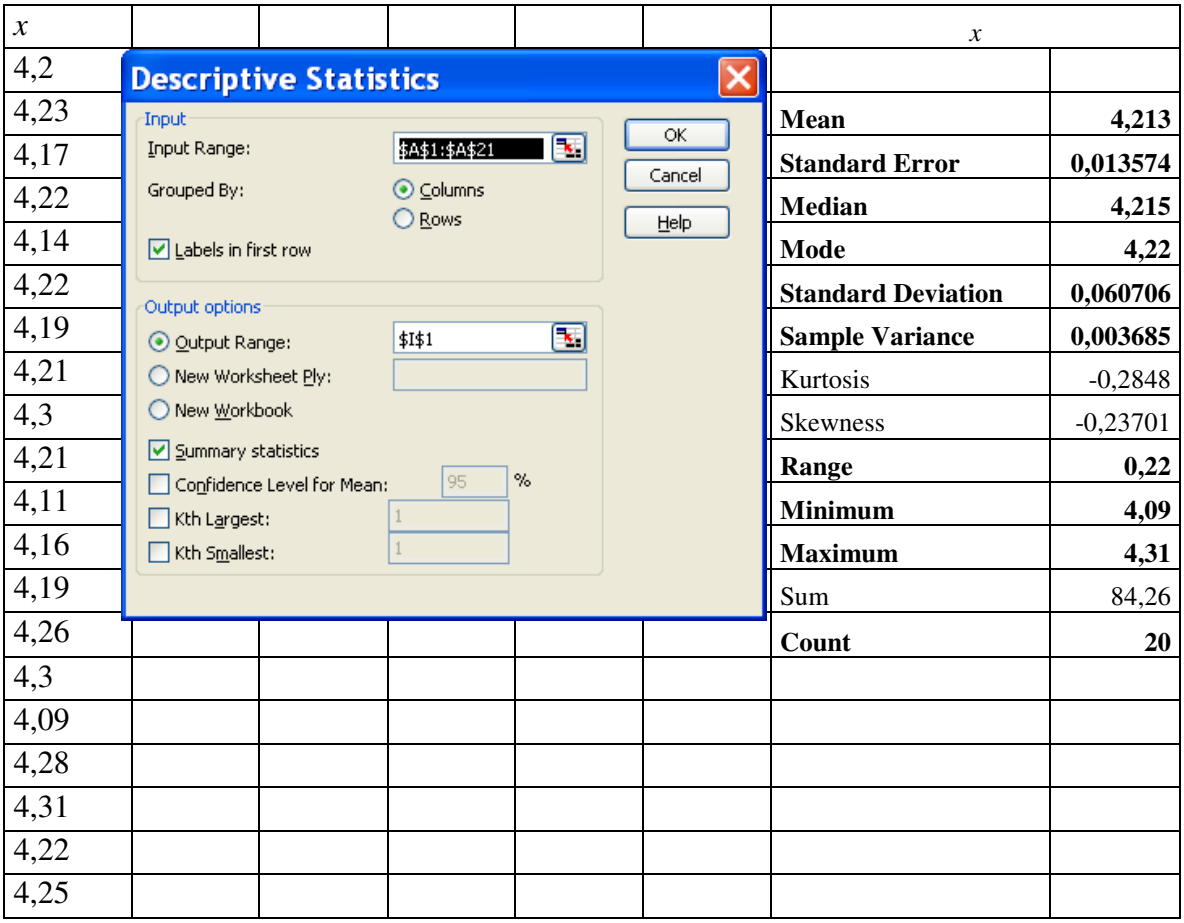
$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$ $s_r(\%) = s_r \cdot 100$ % (nezaželen)

Za Primer 1 sta vrednosti: s_r= 0,014 in $s_r(\%)$ = 1,4 %.

Računanje parametrov deskriptivne statistike v MS Excelu

Pri Tools izberemo Data Analysis. Če v meniju tega ne vidimo, izberemo Add-Ins in tam označimo Analysis ToolPak in tako dosežemo, da je to orodje v meniju na izbiro.

Izberemo Descriptive Statistics in v oknu, ki se odpre, določimo področje podatkov, področje izpisa rezultatov in Summary statistics. Prikaz Excelove preglednice je na sliki 2, kjer so vidni vhodni podatki, okno za nastavitev pogojev in izpis rezultatov. Rezultati, ki smo jih obravnavali, so natisnjeni odebeljeno.



x	*x*	
4,2		
4,23	**Mean**	**4,213**
4,17	**Standard Error**	**0,013574**
4,22	**Median**	**4,215**
4,14	**Mode**	**4,22**
4,22	**Standard Deviation**	**0,060706**
4,19	**Sample Variance**	**0,003685**
4,21	Kurtosis	-0,2848
4,3	Skewness	-0,23701
4,21	**Range**	**0,22**
4,11	**Minimum**	**4,09**
4,16	**Maximum**	**4,31**
4,19	Sum	84,26
4,26	**Count**	**20**
4,3		
4,09		
4,28		
4,31		
4,22		
4,25		

Slika 2. Prikaz Excelove preglednice z vhodnimi podatki na levi strani, nastavitvami v oknu deskriptivne statistike in izpisom rezultatov na desni strani.

Pravilno in popolno podan končni rezultat

Primeri, ko nezanesljivost rezultata opredelimo s standardnim odklonom

($\bar{x} \pm s$, $n = 20$)

Rezultat za pitno vodo: $c_{HCO_3^-} = (4{,}21 \pm 0{,}06)$ mmol/L ali $c_{HCO_3^-} = (4{,}21_3 \pm 0{,}06_1)$ mmol/L

Rezultat za pitno vodo: $c_{HCO_3^-} = 4{,}21\ (1 \pm 0{,}01)$ mmol/L ali $c_{HCO_3^-} = 4{,}21_3\ (1 \pm 0{,}01_4)$ mmol/L

Rezultat za pitno vodo: $c_{HCO_3^-} \pm s = (4{,}21 \pm 0{,}06)$ mmol/L ($n = 20$)

ali

$c_{HCO_3^-} \pm s = (4{,}21_3 \pm 0{,}06_1)$ mmol/L ($n = 20$)

Podajanje rezultata z navajanjem mej zanesljivosti

Meje zanesljivosti

$C = \pm\, t_{p,\,\nu} \cdot s/\sqrt{n}$

Kritične vrednosti za *t* porazdelitev so v tabeli 4.

Meji zanesljivosti izračunani pri 95 % stopnji gotovosti za Primer 1:

$C = \pm\, t_{p=0{,}95,\,\nu=19} \cdot s/\sqrt{n} = 2{,}093 \cdot 0{,}06071/4{,}472 = \pm\, 0{,}02841$

Rezultat za pitno vodo: $c_{HCO_3^-} \pm C = (4{,}21 \pm 0{,}03)$ mmol/L (p=0,95, ν=19)

ali

$c_{HCO_3^-} \pm C = (4{,}21_3 \pm 0{,}02_8)$ mmol/L (p=0,95, ν=19)

Tabela 4. Kritične vrednosti za *t* ali (Student / študentovo) porazdelitev

One Sided	75%	80%	85%	90%	95%	97.5%	99%	99.5%	99.75%	99.9%	99.95%
Two Sided	**50%**	**60%**	**70%**	**80%**	**90%**	**95%**	**98%**	**99%**	**99.5%**	**99.8%**	**99.9%**
ν											
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	127.3	318.3	636.6
2	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.09	22.33	31.60
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.21	12.92
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725

NALOGE

1. Z etalonom standardnih uteži smo preverjali tehtnico tako, da smo vsako utež stehtali desetkrat.
a) Za vsako skupino rezultatov poiščite aritmetično sredino, mediano in modus.
b) Izračunajte standardni odklon, relativni standardni odklon, odstotni relativni standardni odklon, standardno napako srednje vrednosti in varianco.

c) Za 95 % stopnjo gotovosti izračunajte meji zanesljivosti rezultata. Kaj lahko trdimo za interval zanesljivosti, ki ga določata ti dve meji? Zapišite to trditev z matematičnim zapisom.
č) Za vsako skupino določitev pravilno in popolno podajte končni rezultat tako, da nezanesljivost rezultata opredelite s standardnim odklonom. Koliko signifikantnih mest ima končni rezultat? Ali ste z zapisom končnega rezultata opredelili njegovo pravilnost ali ponovljivost?
d) Pravilno in popolno podajte končni rezultat tako, da nezanesljivost rezultata opredelite z mejama zanesljivosti.
e) Izračunajte napako in relativno napako tehtanja uteži. Ali s tem opredelimo pravilnost ali ponovljivost rezultata?
f) Katero vrsto metode ste preverjali? (definitivno, referenčno ali delovno) Ali je bil referenčni material primarni, sekundarni ali kontrolni?

2. V treh vzorcih vod smo šestkrat zapored določili porabo $KMnO_4$.

Vzorec A $V(KMnO_4)$ (mL)	Vzorec B $V(KMnO_4)$ (mL)	Vzorec C $V(KMnO_4)$ (mL)
0,114	6,18	10,02
0,110	6,16	10,00
0,142	6,10	10,04
0,095	6,12	10,01
0,138	6,14	10,06
0,164	6,12	10,06

a) Za vsak vzorec ugotovite aritmetično sredino, mediano, modus, standardni odklon, standardno napako srednje vrednosti, varianco, območje (R_i), minimum in maksimum.
b) Za vsak vzorec pravilno in popolno podajte rezultat analize na več načinov tako, da za opredelitev nezanesljivosti rezultatov uporabite standardni odklon.
c) Koliko signifikantnih mest ima prvi, koliko drugi in koliko tretji končni rezultat?
č) Izračunajte meji zanesljivosti rezultata za $p = 0,95$.
d) Ali je naključna napaka pri tej metodi konstantna ali proporcionalna?
e) V katerem primeru je ponovljivost rezultatov najboljša? Utemeljite.

3. Analizni postopek v eni od stopenj predvideva dodatek kapljice regenta. S tehtanjem ste preverili različne vrste pribora za odmerjanje kapljic tako, da ste z vsako vrsto pribora dvajsetkrat zapored odmerili kapljico in odmerek nadzirali s tehtanjem. Rezultati, ki so izraženi v g, so prikazani v preglednici, ki sledi v nadaljevanju.
a) Za vsako skupino rezultatov podajte: aritmetično sredino, modus, mediano, standardni odklon, standardno napako, relativni standardni odklon, odstotni relativni standardni odklon in območje (R_i). S katero vrsto pribora dosežemo najboljšo oz. najslabšo ponovljivost rezultatov. Za izračune uporabite kalkulator.
b) Da boste preverili, če so Vaši rezultati pravilni, uporabite deskriptivno statistiko v MS Excelu.
c) Za vsako skupino rezultatov pravilno in popolno podajte končni rezultat.
č) Analizni postopek zahteva dodatek 15 µL reagenta. Predpostavite, da je gostota vode 1,000 g/mL. Opredelite se do pravilnosti in ponovljivosti rezultatov prve in druge skupine. Odgovor utemeljite in potrdite z izračuni.
d) Kateri dve vrsti pribora bi bili najprimernejši za odmerjanje 50 µL reagenta. Predpostavite, da je gostota vode 1,000 g/mL. Opredelite se do njune pravilnosti oz. ponovljivosti. Odgovor utemeljite in potrdite z izračuni.

1. skupina	2. skupina	3. skupina	4. skupina	5. skupina	6. skupina
Plastična kapalka, kapilarni izhod	Plastična kapalka, kapilarni izhod - druga	Prozorna plastenka, prozorni, izbočeni kapalni nastavek	Bela plastenka, bel, vbočeni, poglobljeni kapalni nastavek	Prozorna plastenka, prozoren, vbočeni nastavek, neidealna odprtina	Prozorna plastenka, prozoren vbočen nastavek
0,0199	0,0162	0,0304	0,0489	0,0513	0,0542
0,0192	0,0179	0,0321	0,0471	0,0501	0,0551
0,019	0,0175	0,0315	0,0457	0,0498	0,054
0,0138	0,0176	0,0423	0,0429	0,048	0,0488
0,0176	0,0178	0,0404	0,0416	0,0501	0,0495
0,0189	0,0187	0,0398	0,0464	0,0504	0,046
0,0181	0,0175	0,0411	0,04	0,0499	0,0508
0,0147	0,0165	0,037	0,0414	0,049	0,0524
0,0176	0,0163	0,0372	0,0463	0,051	0,0493
0,0177	0,0141	0,0384	0,0479	0,0484	0,0495
0,0147	0,016	0,0409	0,0473	0,0478	0,0485
0,0149	0,0113	0,0401	0,045	0,0507	0,0493
0,0167	0,0097	0,0421	0,0442	0,0471	0,0477
0,0173	0,0167	0,0394	0,0469	0,0486	0,0533
0,0167	0,0109	0,0388	0,0478	0,0506	0,0521
0,0162	0,0191	0,0413	0,049	0,0484	0,0477
0,018	0,0119	0,0373	0,0478	0,0456	0,0506
0,017	0,0181	0,037	0,0478	0,0506	0,0525
0,0175	0,0145	0,0381	0,0497	0,0479	0,043
0,0174	0,0131	0,0403	0,0469	0,0501	0,0489

4. V preglednici so rezultati analize dveh morskih vod in vode ob izlivu reke v morje. Rezultate pravilno zaokrožite na ustrezno število signifikantnih mest in pravilno in popolno podajte rezultat za vsak ion. Oblikujte končni izvid analize.

		Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
Agua salina 1						
	γ(mg/L)	10977,7371	395,2463	1368,7065	356,9717	< 2,4
	s (mg/L)	61,2254	6,8622	12,2911	6,1462	
Agua salina 2						
	γ(mg/L)	4052,4115	150,0289	510,4834	158,2373	< 0,92
	s (mg/L)	22,9438	2,5750	4,6064	2,2920	
Standard sea						
	γ(mg/L)	10964,3127	390,2503	1363,4622	361,5772	6,3659
	s (mg/L)	61,2214	6,8590	10,9865	6,1371	0,4569
		F^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Agua salina 1						
	γ(mg/L)	1,2044	19490,1816	67,0116	< 3,2	2673,7623
	s (mg/L)	0,1488	220,8223	2,1396		16,9549
Agua salina 2						
	γ(mg/L)	0,4758	7218,5133	24,4330	5,4886	1046,1766
	s (mg/L)	0,0596	87,9625	0,8709	1,4957	6,7721
Standard sea						
	γ(mg/L)	1,3979	19847,8381	72,1198	-	2691,6077
	s (mg/L)	0,1831	286,0967	4,9236	-	82,0338

Dodatne naloge: Skoog/West/Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, 6th Edition, Sounders College Publishing (S/W/H FAC 6th)

2-7 a, c, e; 2-8 a, c, e; 2-9 a, c; 2-10 a, c; 2-11 a, c; 3-7 a, c, e.

PRIMER 2

Raztopinam z različno znano koncentracijo kobalta smo izmerili absorbanco. Dobili smo tele vrednosti:

γ (g/L)	2,982	5,964	8,946	11,928	14,910
A	0,245	0,498	0,745	1,00	1,27

IZRAČUN ENAČBE PREMICE PO METODI NAJMANJŠIH KVADRATOV

Enačba premice: $y = a + bx$

n	x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	y_i^2
1	2,982	0,245	0,73059	8,8923	0,060025
2	5,964	0,498	2,97007	35,569	0,248004
3	8,946	0,745	6,66477	80,031	0,555025
4	11,928	1,000	11,9280	142,277	1,000000
5	14,910	1,270	18,9357	222,308	1,612900
$\sum_i$	44,730	3,758	41,2291	489,078	3,475950

Centroid

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} = \frac{44{,}730}{5} = 8{,}946 \qquad \bar{y} = \frac{\sum_i y_i}{n} = \frac{3{,}758}{5} = 0{,}7516$$

Smerni koeficient (*b*)

$$b = \frac{\sum_i (x_i y_i) - \bar{x}\sum_i y_i}{\sum_i x_i^{\,2} - \bar{x}\sum_i x_i} = \frac{41{,}2291 - 8{,}946 \cdot 3{,}758}{489{,}078 - 8{,}946 \cdot 44{,}73} = 0{,}0855798$$

Odsek na ordinati (*a*)

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0{,}7516 - 8{,}946 \cdot 0{,}0855798 = -0{,}0139969$$

Enačba premice: y = - 0,0139969 + 0,0855798 x

n	x_i	y_i	$\hat{y}_i$	$\lvert y_i - \hat{y}_i \rvert$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	2,982	0,245	0,241202	0,003798	$1{,}44243 \cdot 10^{-5}$	35,56930
2	5,964	0,498	0,496401	0,001599	$2{,}55671 \cdot 10^{-6}$	8,89232
3	8,946	0,745	0,751600	0,006600	$4{,}35599 \cdot 10^{-5}$	0,00000
4	11,928	1,000	1,006799	0,006799	$4{,}62258 \cdot 10^{-5}$	8,89232
5	14,910	1,270	1,261998	0,008002	$6{,}40333 \cdot 10^{-5}$	35,56930
$\sum_i$					0,0001708	88,92324

Standardna napaka v *y*-smeri ($s_{x/y}$)

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{0{,}0001708}{3}} = 0{,}0075454$$

Standardni odklon smernega koeficienta (s_b)

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0{,}0075454}{\sqrt{88{,}92324}} = 0{,}000800156$$

Standardni odklon odseka na ordinati (s_a)

$$s_a = s_{y/x}\sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} = 0{,}0075454\sqrt{\frac{489{,}078}{5 \cdot 88{,}92324}} = 0{,}0079137$$

Prileganje točk linearnemu modelu

Korelacijski koeficient za premico (*r*)

Korelacijski koeficient pove, kako dobro se točke prilegajo premici. Z njim vrednotimo linearnost zveze med dvema spremenljivkama. Če vse točke ležijo ravno na premici, je korelacijski koeficient 1, če pa med obema spremenljivkama ni nikakršne povezave, je korelacijski koeficient 0. Čim bližje je *r* vrednosti 1, tem bolje se točke prilegajo linearnemu modelu. Korelacijski koeficient ima negativen predznak, kadar je zveza padajoča.

$$r = \frac{n\sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i}{\sqrt{(n\sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2)(n\sum_i y_i^2 - (\sum_i y_i)^2)}} = \frac{5 \cdot 41{,}2291 - 44{,}73 \cdot 3{,}758}{\sqrt{(5 \cdot 489{,}0778 - 44{,}730^2)(5 \cdot 3{,}47595 - 3{,}758^2)}}$$

$r = 0{,}9999$

Izračun rezultata določitve z interpolacijo iz enačbe premice

Izračun rezultata določitve

y_0 je merjena veličina, npr. 0,751.

$$x_0 = \frac{y_0 - a}{b} = \frac{0{,}751 + 0{,}0139969}{0{,}0855798} = 8{,}93899$$

Standardni odklon rezultata (x_0), ki ga izračunamo z interpolacijo iz enačbe premice (s_{x_0})

Število kalibracijskih točk je *n*, število meritev za vzorec je *m*.

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b}\sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0{,}0075454}{0{,}0855798}\sqrt{1 + \frac{1}{5} + \frac{(0{,}751 - 0{,}7516)^2}{0{,}0855798^2 \cdot 88{,}92324}} = 0{,}09658$$

Pravilno in popolno podan rezultat

$\gamma_{Co} \pm s_{x0} = (8{,}9 \pm 0{,}1)$ g/L

Izračun rezultata določitve z ekstrapolacijo pri metodi standardnih dodatkov

Izračun rezultata

$$x_E = \frac{a}{b}$$

Standardni odklon rezultata (x_E), ki ga izračunamo z ekstrapolacijo (s_{x_E})

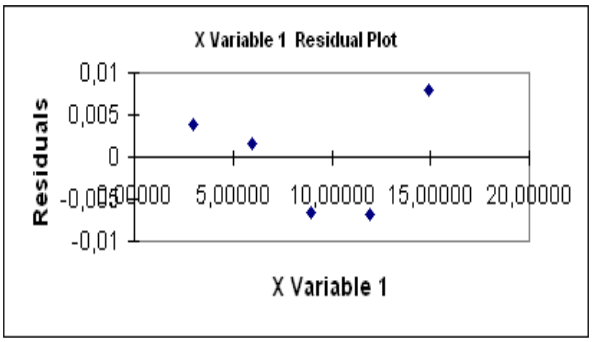
$$s_{x_E} = \frac{s_{y/x}}{b}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Računanje parametrov premice v MS Excelu

Parametre premice lahko izračunamo tudi v MS Excelu. Pri *Tools* izberemo *Data Analysis* in nato *Regression*. Določimo področje spremenljivke *y* in *x* in območje izpisa rezultatov ter izberemo možnosti *Residuals*, *Residual Plots* in *Line Fit Plots*. Izpis rezultatov vidimo na sliki 3.

SUMMARY OUTPUT

Regression Statistics	
Multiple R	0,999868897
R Square	0,999737812
Adjusted R Square	0,999650416
Standard Error	0,007545418
Observations	5



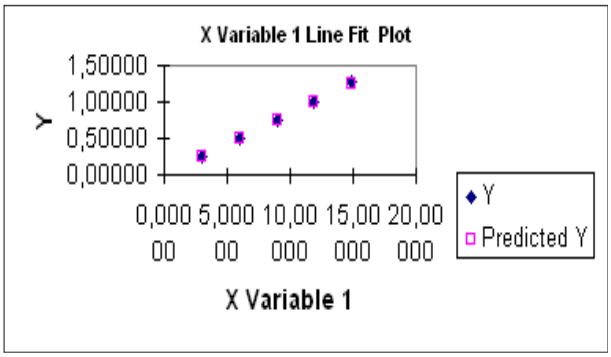
ANOVA

	df	*SS*	*MS*	*F*	*Significance F*
Regression	1	0,6512704	0,6512704	11439,18	1,8E-06
Residual	3	0,0001708	5,6933E-05		
Total	4	0,6514412			

	Coefficients	*Standard Error*	*t Stat*	*P-value*	*Lower 95%*	*Upper 95%*	*Lower 95,0%*
Intercept	-0,014	0,007913701	-1,76908373	0,175028	-0,03918	0,011184929	-0,039184929
X Variable 1	0,085580148	0,000800158	106,954082	1,8E-06	0,083034	0,088126607	0,083033688

RESIDUAL OUTPUT

Observation	*Predicted Y*	*Residuals*
1	0,2412	0,0038
2	0,4964	0,0016
3	0,7516	-0,0066
4	1,0068	-0,0068
5	1,262	0,008



Slika 3. Izpis rezultatov za linearno regresijo v MS Excelu za Primer 2 (Graf ostankov – zgoraj, Graf odvisnosti spremenljivke *y* od *x* - spodaj)

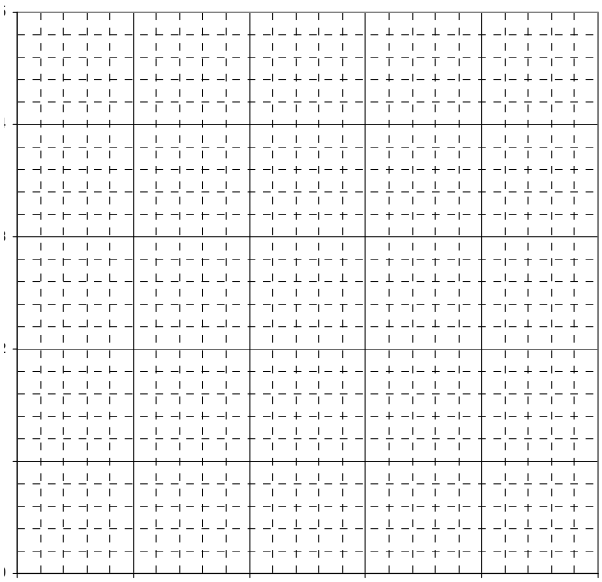
NALOGE

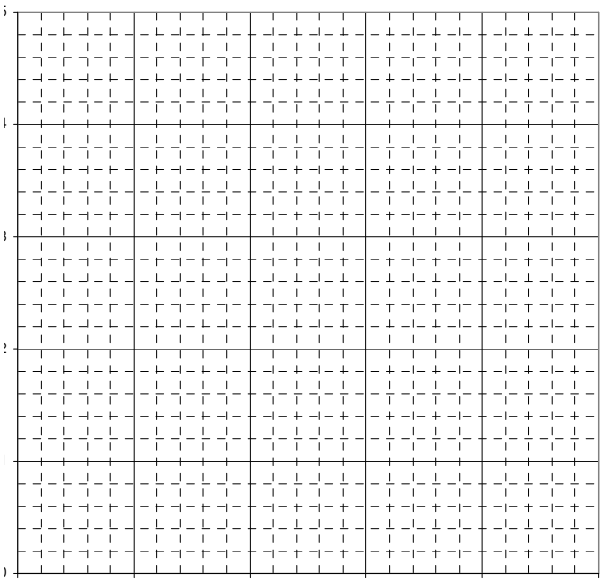
1. Ta naloga se navezuje na sliko 3.
   - Na sliki 3 z ustreznimi simboli označite vse statistične parametre, ki smo jih vpeljali za linearno regresijo.
   - Oglejte si grafa na sliki 3 in presodite, če je zveza linearna. Odgovor utemeljite.

2. V vzorcu pitne vode želimo z ionsko kromatografijo določiti koncentracijo sulfata. Pripravili smo pet kalibracijskih raztopin, vsako smo injicirali enkrat. Merili smo višino kromatografskih vrhov. Rezultati so v preglednici:

γ_{sulfat} (mg/L)	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0
višina	96057	194459	289090	385953	476372

   - Narišite graf odvisnosti spremenljivke *y* od *x* in graf ostankov in presodite ali je zveza linearna. Osi pravilno označite in pod sliki napišite pojasnili.



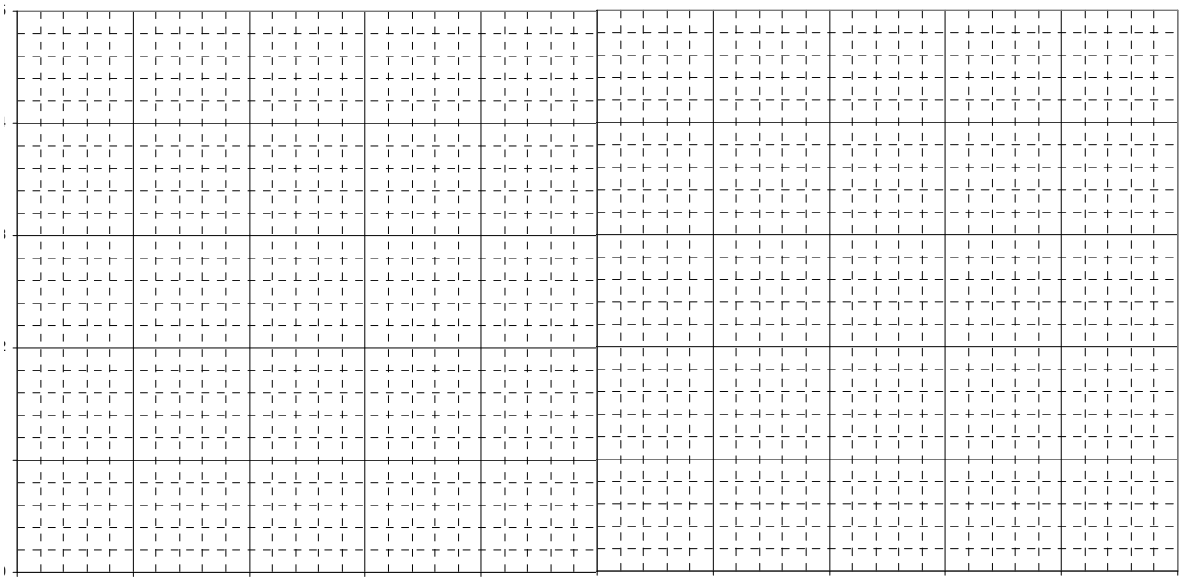


   - S korelacijskim koeficientom ovrednotite, kako dobro se merilne vrednosti prilegajo linearnemu modelu.
   - Izračunajte smerni koeficient in odsek na ordinati ter njuna standardna odklona.
   - Izračunajte rezultat določitve x_0 in s_{x_0}. Aritmetična sredina višin kromatografskega vrha sulfata, dobljena iz dveh meritev za vzorec je 247500 (m = 2).
   - Pravilno in popolno zapišite končni rezultat določitve sulfata v pitni vodi?

3. Z ionsko kromatografijo smo po metodi standardnih dodatkov določili raven klorida v vzorcu. Posamezni dodatki in ploščine kromatografskih vrhov so zbrani v preglednici.

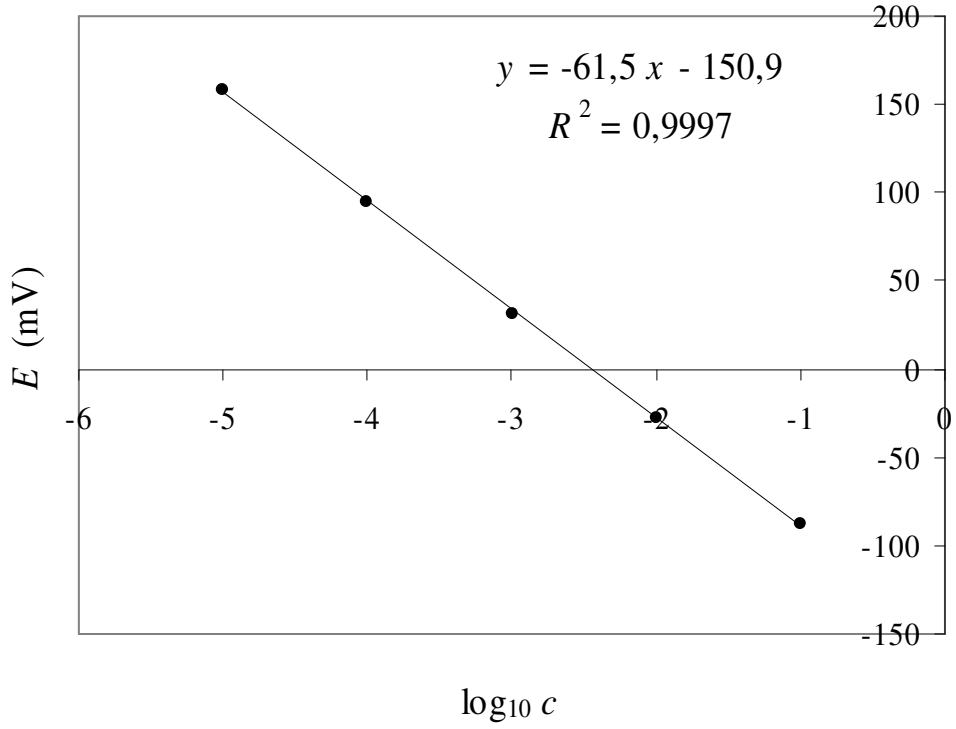
Dodatek m_{klorid} (mg)	0	9	18	27	36
ploščina	1962606	4064784	6232405	8561525	10709014

   - Narišite graf odvisnosti spremenljivke *y* od *x* in presodite ali je zveza linearna ter izračunajte korelacijski koeficient *r*. Pri risanju upoštevajte, da pri metodi standardnih dodatkov dobimo rezultat z ekstrapolacijo. Pravilno označite osi in na grafu označite del, ki kaže, koliko klorida je v vzorcu. Pod sliko napišite pojasnilo.



- Kolikšna je raven klorida v mineralni vodi (x_E), ki smo jo analizirali?
- Izračunajte standardni odklon rezultata (s_{x_E}).
- Pravilno in popolno zapišite končni rezultat določitve klorida v mineralni vodi.

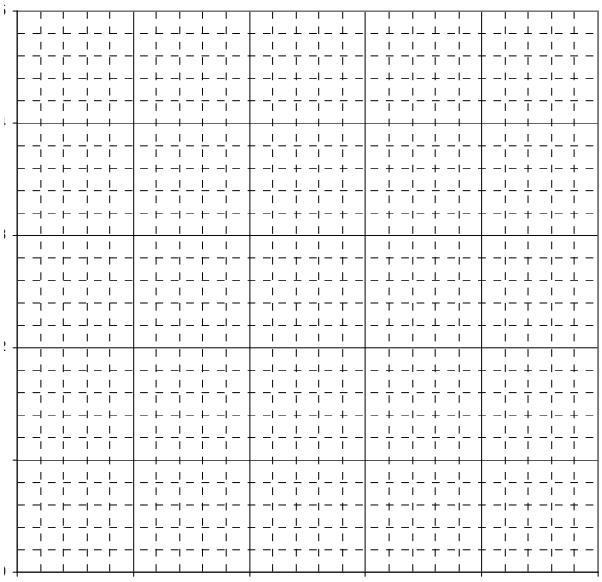
4. Fluorid v vodi določamo potenciometrično. Kalibracijo smo naredili s petimi raztopinami z različno koncentracijo fluorida. Kalibracijski graf in enačba premice sta prikazana v nadaljevanju. Koliko je koncentracija fluorida v vzorcu, če smo za vzorec izmerili potencial 60,2 mV. Rezultat izrazite v mol/L in mg/L. M_F=19,00 g/mol



5. S kalibracijskimi raztopinami smo preverjali dva empirična spektrometra S3 in S12 in dobili naslednje rezultate za merjenje absorbance:

c (mmol/L)	64,0	128,1	192,1	256,1	320,2	384,2
A_{S3}	0,0620	0,1107	0,2076	0,2848	0,3655	0,4295
A_{S12}	0,0783	0,1169	0,1290	0,1618	0,2027	0,2336

Grafično preverite, če sta zvezi za oba spektrometra linearni. Za koncentracijsko območje, kjer linearnost velja, izračunajte enačbi premice in korelacijska koeficienta. V katerem primeru se točke bolje prilegajo linearnemu modelu? Kateri spektrometer je bolj občutljiv? Pravilno označite osi.



POVEČEVANJE NAKLJUČNE NAPAKE PRI ARITMETIČNIH IZRAČUNIH

Definicijska enačba za y	Izračun naključne napake s_y
$y = a - b + c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$
$y = a \cdot b/c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$
$y = \log_{10} a$	$s_y = 0{,}434 \cdot \frac{s_a}{a}$
$y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2{,}303 \cdot s_a$

Pri oceni števila signifikantnih mest v rezultatu po logaritmiranju se lahko okvirno orientiramo po pravilu, da ima rezultat, ki ga izračunamo z logaritmiranjem, za decimalnim mestom toliko številčnih mest, kot je bilo signifikantnih mest pri številu, ki smo ga logaritmirali.

Za rezultat dobljen z antilogaritmiranjem velja obratno. Signifikantnih mest je toliko, kot je bilo pri številu, ki smo ga antilogaritmirali, mest za decimalnim mestom.

Dodatne naloge: Skoog/West/Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, 6th Edition, Sounders College Publishing (S/W/H FAC 6th)

2-14 a, c, e, g; 3-24 a, b, c, d, e, f

NALOGE

1. Z dvema 10 mL biretama razreda A smo v suhi posodi pripravili razredčeno raztopino barvila tako, da smo s prvo odmerili 6 mL osnovne raztopine barvila, z drugo pa 9 mL raztopine prečiščene vode. S predhodnimi poskusi smo ugotovili, da je za volumne med 5 mL in 10 mL ponovljivost odmerjanja volumnov s takimi biretami 0,11 %, če jo izrazimo z odstotnim relativnim standardnim odklonom. Izračunajte naključno napako skupnega volumna pripravljene raztopine barvila, če valja, da so volumni aditivni in zapišite ta volumen z ustreznim številom signifikantnih mest in opredelitvijo njegove nezanesljivosti.

2. V 100 mL volumetrični steklenici smo iz osnovne standardne raztopine z masno koncentracijo Ca^{2+} (999 ± 2) mg/L pripravili delovni standard tako, da smo s polnilno pipeto razreda A odmerili in v volumetrično steklenico prenesli 5 mL osnovne standardne raztopine Ca^{2+} in jo v bučki s prečiščeno vodo razredčili do oznake. Pred tem smo ob preverjanju kalibracijskega volumna volumetrične steklenice ugotovili, da je ponovljivost volumna pri njenem polnjenju s_r(%) 0,014 %, ponovljivost odmerjanja volumna s 5 mL pipeto pa 0,086 %. Izračunajte koncentracijo pripravljene raztopine in njeno naključno napako ter ustrezno zapišite končni rezultat.

3. Metrohm ponuja dve vrsti kalibracijskih pufrov: pH 4, pH 7 in pH 9; in sicer take, za katere Methrom zagotavlja ustreznost pH vrednosti na ± 0,02 pH ter one, za katere NIST zagotavlja pH vrednosti na ± 0,005 pH. S koliko signifikantnimi mesti je utemeljeno navesti koncentracije H_3O^+ ionov za posamezne pufre? Odgovore utemeljite z izračuni naključnih napak koncentracije.

4. Metrohm podaja koncentracije standardov za ionsko selektivne elektrode z zapisom (0,1000 ± 0,0005) mol/L. S koliko signifikantnimi mesti lahko podamo pION vrednost za posamezna iona, če standard vsebuje NaF? Odgovora utemeljite z izračunoma naključne napake.

5. Standard iz prejšnje naloge bi želeli uporabiti kot osnovni standard za ionsko kromatografsko določanje masne koncentracije fluoridnega iona. Izračunajte naključno napako masne koncentracije fluorida v tem standardu. Podatka za relativni atomski masi za F in Na, povzeta po IUPAC objavi v Pure. Appl. Chem., Vol. 83, No. 2, pp. 359-396, 2011 sta: 18,9984032(5) in 22,98976928(2).