

Инструментални аналитички методи А-ниво

Марина Стефова, кабинет 312, marinaiv@pmf.ukim.mk

4+1+4

П: вторник 8-10, среда 10-12; **Н:** среда 12-13; **В:** договор

Литература:

- Д.А. Ског, Д.М. Вест, Ф.Ц. Холер, С.Р. Кроуч, Аналитичка хемија Вовед, Просветно дело, Скопје, 2009
- Д. Харви, Модерна аналитичка хемија, Просветно дело, Скопје, 2009
- Ј. Петреска Станоева, М. Буклески, М. Стефова, Збирка задачи по аналитичка хемија и инструментални анализи, ПМФ, УКИМ, 2021.
- Други материјали: учебници, интернет... не се забранети!

Предавања: <https://ih.pmf.ukim.edu.mk/subjects/view/212>

Правила:

Следење на предавања и нумерички вежби задолжително со 25% толеранција за неоправдани отсуства

- Лабораториски вежби задолжителни (1 влезен, 1 излезен колоквиум)
- Семинарска работа
- 2 колоквиуми (комб: задачи + теорија)=писмен испит, крајно-усно
- Испит – писмен (задачи, куси прашања) + устен
- Оценка – 80% испит и 20% од вежби

1

Грешки при хемиските анализи Случајни грешки Статистичка анализа

Оддел 1, Поглавје 5, 6 и 7

Ског, Вест, Холер, Крауч, Аналитичка хемија
Вовед, седмо издание, Просветно дело,
Скопје 2009

2

Која е вистината што ја бара еден аналитичар?

- Природата на испитуваната компонента,
- Вистинскиот квантитативен состав на објектот на испитување,
- Вистинскиот просторен распоред на структурните фрагменти на дадената компонента,
- Вистината за промените што со тек на време се случуваат во даден реакционен систем,
-

3



4

Зошто статистичка обработка на податоци?

Собрани податоци



5

Грешки во квантитативната анализа

Експериментално добиените резултати од
повеќе (2-5) мерења → вистинска вредност

ГРЕШКА?



Познавањето на грешките кои се појавуваат во
квантитативната анализа како и начинот на
обработка на експерименталните податоци е
неопходен дел од обуката на аналитичарите!!!

6

Грешка, точност и прецизност

- Експериментално определена вредност: x_i
- Вистинска или точна вредност: x_t, μ
- **Апсолутна грешка:** $E = x_i - \mu$
 $\Rightarrow$ мерка за точноста на мерењето
- **Релативна грешка** (во %): $E_r = \frac{(x_i - \mu)}{\mu} \cdot 100\%$
- **ТОЧНОСТА се изразува преку апсолутната и релативната грешка!**

7

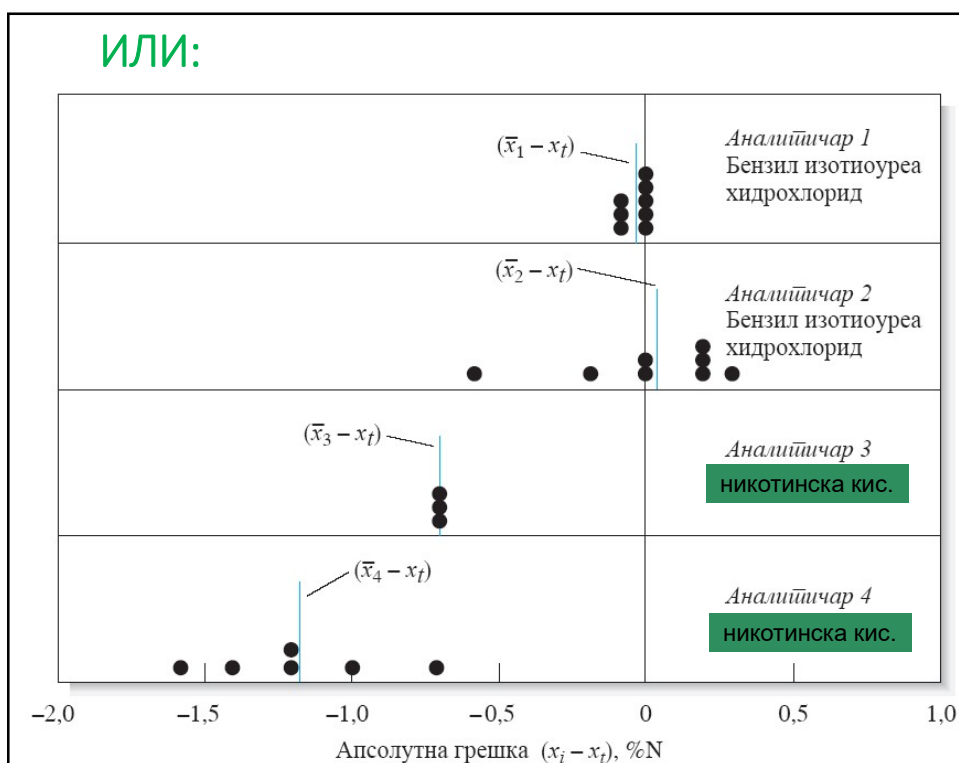
- Бидејќи и μ треба да се определи експериментално (**со дадена грешка**), тоа значи дека вистинската вредност ќе остане непозната, а со тоа и точноста на мерењето ќе биде непозната!?

$\Rightarrow$ **Постои начин да се процени вредноста на μ и/или да се процени точноста на мерењето:**

- Најверојатна вредност – добиена од искусни аналитичари во сертифицирани лаборатории со примена на повеќе различни методи.
- Сертифицирани референтни материјали.
- Стандардни додатоци.

8





ТИПОВИ НА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ГРЕШКИ

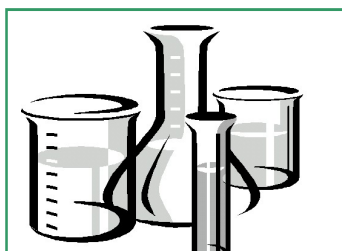
Определени или систематски грешки

Неопределени или случајни грешки

Големи грешки (outliers)

13

Определени или систематски грешки



грешки на апаратурата и реагенсите



лични грешки



грешки на методите

Константни грешки
Пропорционални грешки

14

Откривање на систематски грешки



проверка на приборот: пипети, бирети
калибрација на инструментите

→ внатрешна калибрација (самиот аналитичар)

→ надворешна калибрација (овластен сервисер)



- донесување лична одлука и предубедување или „претчувство“

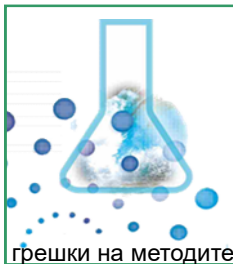
⇒ внимателна работа

⇒ уредна евиденција на се

⇒ постојани проверки на инструментите, методата, пресметките

15

Откривање на систематски грешки



грешки на методите



- **Најсериозни и најтешко се откриваат** со употреба на различни постапки

— анализа на стандардни референтни материјали (CRM-Certified Ref Mat)

— употреба на независна аналитичка метода

— анализа на слепа проба

— варирање на големината на примерокот

— стандардни додатоци

16

СЛУЧАЈНИ (НЕОПРЕДЕЛЕНИ) ГРЕШКИ

- не се точно познати
- флукутираат на еден случаен начин
- еднакво веројатни се и позитивните и негативните грешки



- се покоруваат на **законот на веројатноста**
- **ОБРАЗЕЦ** - конечен број на резултати добиени при некој експеримент, кои се дел од
- **ПОПУЛАЦИЈА** - бескрајно големо множество од податоци кои би се добиле од експериментот
- **СТАТИСТИКА** развиена за популации, а со модификации се применува на обрасци од популации

17

Пр: мерење на некоја физичка величина

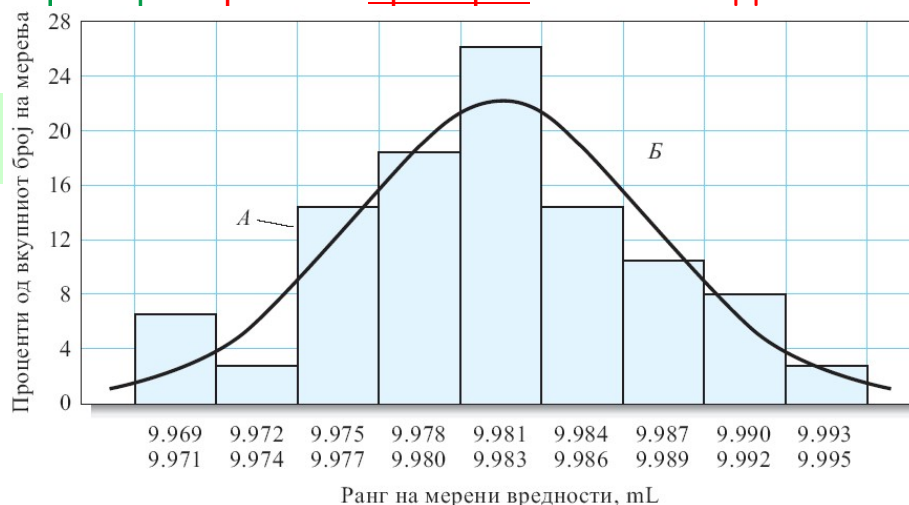
Повторени мерења за калибрација на пипета од 10 mL

Проба, бр*	Волумен, mL	Проба, бр	Волумен, mL	Проба, бр	Волумен, mL
1	9,988	18	9,975	35	9,976
2	9,973	19	9,980	36	9,990
3	9,986	20	9,994†	37	9,988
4	9,980	21	9,992	38	9,971
5	9,975	22	9,984	39	9,986
6	9,982	23	9,981	40	9,978
7	9,986	24	9,987	41	9,986
8	9,982	25	9,978	42	9,982
9	9,981	26	9,983	43	9,977
10	9,990	27	9,982	44	9,977
11	9,980	28	9,991	45	9,986
12	9,989	29	9,981	46	9,978
13	9,978	30	9,969‡	47	9,983
14	9,971	31	9,985	48	9,980
15	9,982	32	9,977	49	9,983
16	9,983	33	9,976	50	9,979
17	9,988	34	9,983		

среден волумен = 9,982 mL

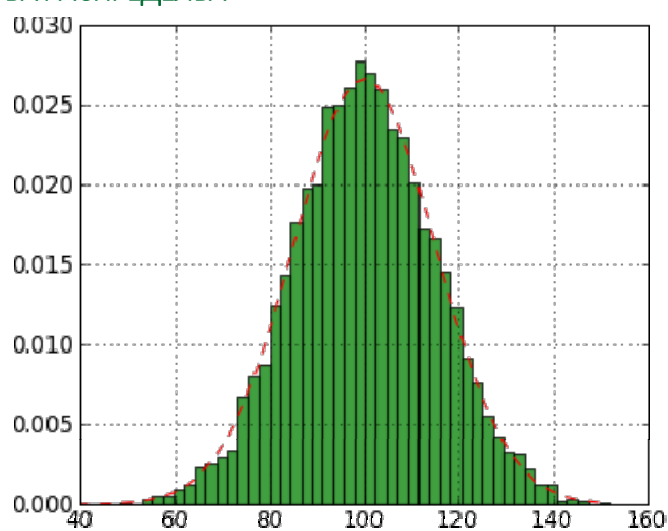
18

Пример: мерење за проверка на пипета од 10 mL



19

Ако бројот на извршени мерења е бесконечно голем, а резултатите сместени во бесконечно мали групи, тогаш добиените резултати би се распределе како т. н. **крива на нормална распределба** или **ГАУСОВА РАСПРЕДЕЛБА**



20

Распределбата на резултатите може да се опише со помош на **два** параметри:

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

μ = аритметичка средина од бесконечно голем број мерења

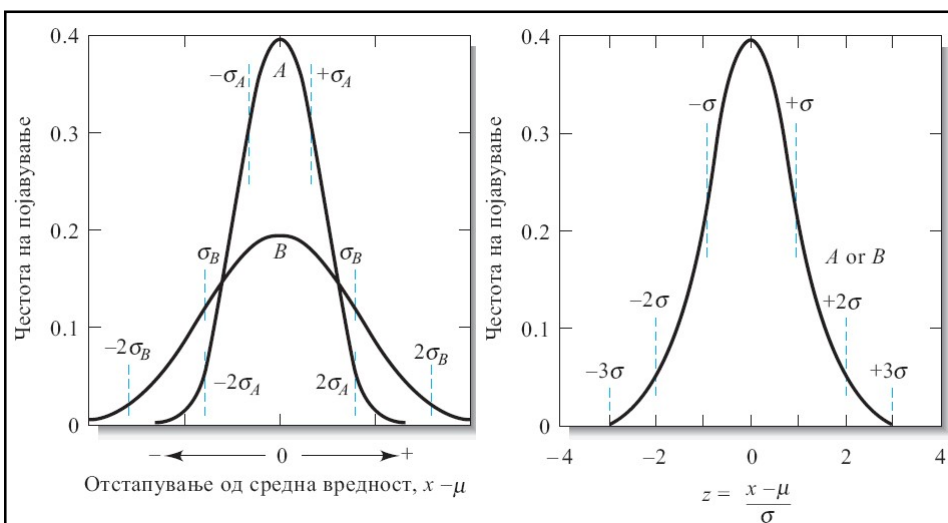
σ = стандардна девијација на популацијата

y = фреквенција на поединечните вредности од мерењето

x = вредности на индивидуалните мерења

$x-\mu$ = отстапување на секое x од средната вредност

21



100 % од сите добиени резултати

68,3 % во интервалот $\mu \pm 1\sigma$

95,5 % во интервалот $\mu \pm 2\sigma$

99,7 % во интервалот $\mu \pm 3\sigma$

99,99 % во интервалот $\mu \pm 4\sigma$

22

- **ПОПУЛАЦИЈА** - **бескрајно големо множество од податоци** кои би се добиле при бесконечно многу мерења при експериментот
- **ОБРАЗЕЦ** - за кој се добива **конечен број на резултати** добиени при некој експеримент, кои се дел од бесконечно многуте мерења
- **СТАТИСТИКА** - **развиена за популации**, а со модификации **се применува на обрасци** од популации

23

Средна вредност на **популацијата**

Ако $n \rightarrow \infty$

$$\mu = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

= вистинска вредност на мерената величина

Средна вредност на **образецот**

Ако n има **конечна** вредност

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

= проценка за вистинската вредност на мерената величина

Поголем број на мерења

⇒ средната вредност се доближува до вистинската

24

Стандардна девијација и варијанца

карактеризација на прецизноста

Ако $n \rightarrow \infty$,
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$
 = вистинска вредност на стандардната девијација

Ако n е некоја конечна вредност,
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$
 $n-1$ = број на степени на слобода
= проценка на стандардната девијација

25

σ – стандардна девијација при **бесконечен** број мерења со средна вредност μ

s – стандардна девијација при **конечен** број мерења со средна вредност $\bar{x}$

s е само проценка на вистинската стандардна девијација, како што $\bar{x}$ е проценка на μ

Релативна стандардна девијација (**RSD**) или т.н. коефициент на варијација

$$\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

Варијанца s^2 , аналогно = проценка на варијанцата на популацијата σ^2

26

Примена на статистички методи за аналитички цели:

Дефинирање на **интервал на доверба** - околу средната вредност добиена од серија повторени мерења во кој, со голема сигурност се очекува да се наоѓа средната вредност на популацијата

Определувањето на **бројот на повторени мерења кои се потребни** за да може, со дадена веројатност, да бидеме сигурни дека експерименталната средна вредност се наоѓа во даден интервал на доверба.

Проценка за веројатноста дека (а) **експерименталната средна вредност и вистинската средна вредност** или, пак, дека (б) **две експериментални средни вредности се различни или не!**

Определување дали некоја екстремна вредност, во низата повторени мерења, е **резултат на голема грешка, па треба да се отфрли или не?**

Користење на **методата на најмали квадрати** за конструирање на калибрациони криви.

27

РЕГРЕСИОНА АНАЛИЗА

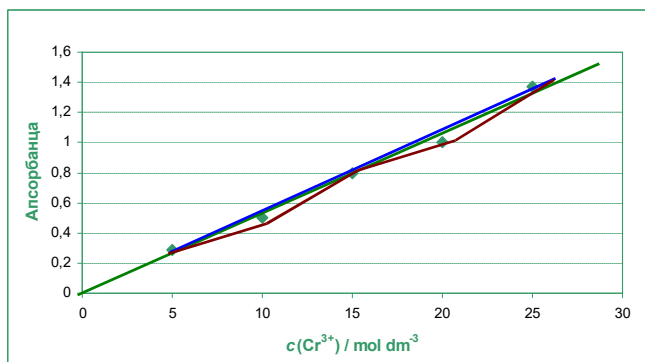
Во аналитичката пракса – меѓу две физичко – хемиски величини постои функционална зависност:

- A и c_x (апсорбанца/конц. во спектрофотометрија),
- n_{λ}^T и c_x (индекс на прекршување/конц. во рефрактометрија),
- $1/R$ и c_x (кондуктанца/конц. во кондуктометрија) итн.

- Концентрацијата на испитуваната супстанца се определува со помош на **калибрациона крива**, особено ако помеѓу двете величини постои **линеарна функционална зависност**, тогаш тоа е **права!**

28

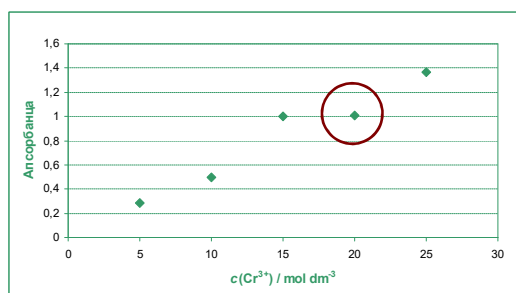
Како да се поврзат точките ако меѓу величините x и y постои линеарна зависност?



Низ средината, така што ќе поврземе најмногу точки?
Помеѓу првата и последната?
Произволно?

29

Како да постапиме ако точките не „спијат“ на правата?



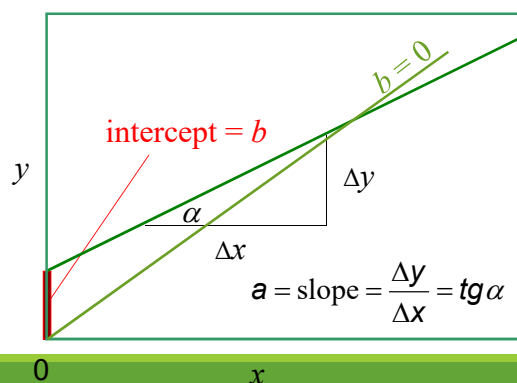
Да го „наштимаме“ резултатот?
Да го повториме експериментот?
Или алтернативно....

30

Математичка статистика – метода на најмали квадрати – **регресиона анализа**

Линеарна зависност меѓу x и $y \Rightarrow$ права чија равенка е:

$$y = ax + b$$



31

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

коефициент на правец
(slope)

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

отсечок од ординатата
(intercept)

$$y = mx + b$$

32

Дали е добра калибрационата права?
 Лежат точките на правата?
 т.е.
 Колку е добра корелацијата меѓу двете низи податоци?

Коефициент на корелација, (r)

$$r = \frac{\sum [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{[\sum (x_i - \bar{x})^2] \cdot [\sum (y_i - \bar{y})^2]}}$$

$$-1 < r < 1$$

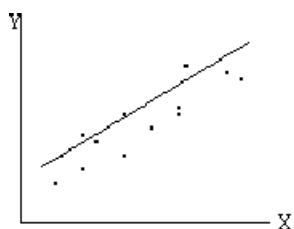
$r = +1, r = -1$
 супер корелација!

$|r| < 0,8$
 слаба корелација

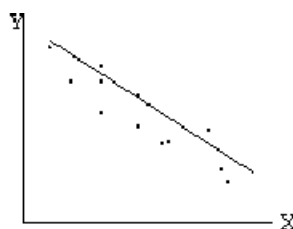
$r \approx 0$
 нема корелација

Коефициент на детерминација, (r^2, R^2)

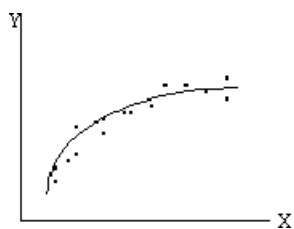
33



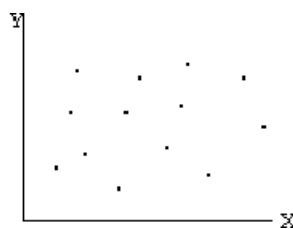
позитивна линеарна корелација



негативна линеарна корелација

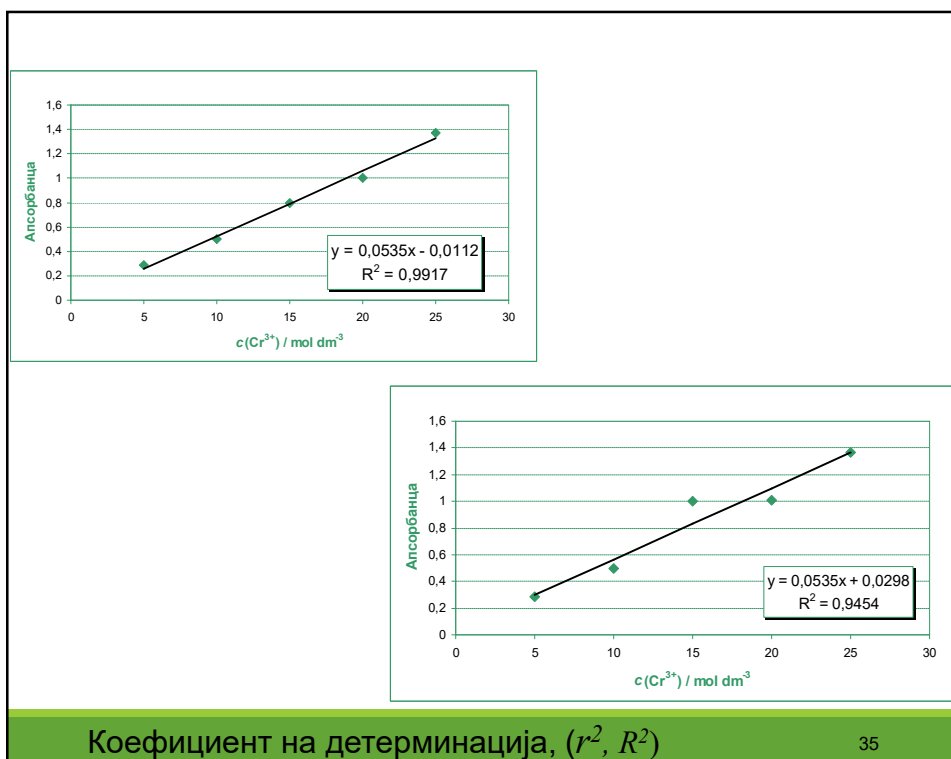


позитивна нелинеарна корелација



нема корелација

34



Зависноста помеѓу x и y може да се процени и графички со повлекување на правата така што таа:

- да минува низ што е можно повеќе точки
- отстапувањето на точките од правата да биде што е можно помало
- **НО ДЕНЕС ВЕЌЕ НЕ СЕ ПРАВИ ТАКА!**
- **ПРИМЕНА НА КОМПЈУТЕРИ**
- EXCEL со функциите: slope, intercept, correl...
- **ВЕЖБИ! ЗАДАЧИ!**