

ANALITIČKA KEMIJA - SEMINAR

○ **osnove statistike**

nositelj: izv. prof. dr. sc. Tomislav Jednačak
akademska godina: 2026./27.

1. Zaokružite brojeve na dvije decimale: 3,542; 7,745; 6,107; 0,046; 10,305; 8,202.

$$3,542 = 3,54$$

$$7,745 = 7,75$$

$$6,107 = 6,11$$

$$0,046 = 0,05$$

$$10,305 = 10,31$$

$$8,202 = 8,20$$

2. Nominalna ili prava vrijednost mase nekog elementa u analitu je 28,75 g. Analizom je određeno 27,82 g. Izračunajte a) apsolutnu pogrešku; b) relativnu pogrešku i izrazite je u postocima.

a) $E = x_i - x_t$

$$E = 27,82 \text{ g} - 28,75 \text{ g} = -0,93 \text{ g}$$

b) $E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \cdot 100\%$

$$E_r = \frac{-0,93 \text{ g}}{28,75 \text{ g}} \cdot 100\% = -3,23\%$$

3. Apsolutna pogreška mjerenja na bireti od 50,00 cm³ je 0,03 cm³. Kolika je relativna pogreška ako se iz birete ispusti a) 5,00 cm³; b) 30,00 cm³?

$$\text{a) } E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \cdot 100\% \qquad E_r = \frac{0,03 \text{ cm}^3}{5,0 \text{ cm}^3} \cdot 100\% = 0,6\%$$

$$\text{b) } E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \cdot 100\% \qquad E_r = \frac{0,03 \text{ cm}^3}{30,0 \text{ cm}^3} \cdot 100\% = 0,1\%$$

4. Količina selenija određena je u 6 uzoraka hrane. Dobiveni su sljedeći podaci: 0,08; 0,07; 0,07; 0,08; 0,09; 0,07 ppm. Izračunajte a) srednju vrijednost; b) medijan; c) standardno odstupanje; d) relativno standardno odstupanje.

$$\text{a) } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

$$\bar{x} = \frac{0,08 \text{ ppm} + 0,07 \text{ ppm} + 0,07 \text{ ppm} + 0,08 \text{ ppm} + 0,09 \text{ ppm} + 0,07 \text{ ppm}}{6} = 0,08 \text{ ppm}$$

b) 0,07 ppm 0,07 ppm 0,07 ppm 0,08 ppm 0,08 ppm 0,09 ppm

$$\text{medijan} = \frac{0,07 \text{ ppm} + 0,08 \text{ ppm}}{2} = 0,08 \text{ ppm}$$

c)

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

$$s = \sqrt{\frac{(0,08 - 0,08)^2 + (0,07 - 0,08)^2 + (0,07 - 0,08)^2 + (0,08 - 0,08)^2 + (0,09 - 0,08)^2 + (0,07 - 0,08)^2}{6-1}} \text{ ppm}$$

$$s = 0,01 \text{ ppm}$$

d)

$$RSD = (s / \bar{x}) \cdot 1000 \text{ ppt}$$

$$RSD = (0,0089 \text{ ppm} / 0,08 \text{ ppm}) \cdot 1000 \text{ ppt} = 100 \text{ ppt}$$

5. Procijenite standardno odstupanje za rezultate sljedećih računa. Rezultate zaokružite tako da sadrže samo značajne znamenke. Brojevi u zagradama označavaju apsolutna standardna odstupanja.

a) $y = 6,75 (\pm 0,03) + 0,843 (\pm 0,001) - 7,021 (\pm 0,001) = 0,572$

$$y = a (\pm s_a) + b (\pm s_b) - c (\pm s_c)$$

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$$

$$s_y = \sqrt{(\pm 0,03)^2 + (\pm 0,001)^2 + (\pm 0,001)^2} = \pm 0,03$$

$$y = 6,75 (\pm 0,03) + 0,843 (\pm 0,001) - 7,021 (\pm 0,001) = 0,57 (\pm 0,03)$$

$$\text{b)} \quad y = 19,97 (\pm 0,04) + 0,0030 (\pm 0,0001) - 1,29 (\pm 0,08) = 18,683$$

$$y = a (\pm s_a) + b (\pm s_b) - c (\pm s_c)$$

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$$

$$s_y = \sqrt{(\pm 0,04)^2 + (\pm 0,0001)^2 + (\pm 0,08)^2} = \pm 0,09$$

$$y = 19,97 (\pm 0,04) + 0,0030 (\pm 0,0001) + 1,29 (\pm 0,08) = 18,68 (\pm 0,09)$$

c)

$$y = 67,1(\pm 0,3) \cdot 1,03(\pm 0,02) \cdot 10^{-17} = 6,9113 \cdot 10^{-16}$$

$$y = \frac{a(\pm s_a) \cdot b(\pm s_b)}{c(\pm s_c)} \quad c = 1 \quad s_c = 0$$

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$$

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\pm 0,3}{67,1}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,02 \cdot 10^{-17}}{1,03 \cdot 10^{-17}}\right)^2} = \pm 0,0199$$

$$s_y = y \cdot (\pm 0,0199) = 6,9113 \cdot 10^{-16} \cdot (\pm 0,0199) = \pm 0,1377 \cdot 10^{-16}$$

$$y = 67,1(\pm 0,3) \cdot 1,03(\pm 0,02) \cdot 10^{-17} = 6,9(\pm 0,1) \cdot 10^{-16}$$

d)

$$y = \log[1,73(\pm 0,03)] = 0,238046$$

$$y = \log[a(\pm s_a)]$$

$$s_y = 0,434 \frac{s_a}{a}$$

$$s_y = 0,434 \frac{\pm 0,03}{1,73} = 0,0075 \approx 0,01$$

$$y = \log[1,73(\pm 0,03)] = 0,24(\pm 0,01)$$

e)

$$y = \text{antilog}[1,200 (\pm 0,003)] = 15,849$$

$$y = \text{antilog}[a(\pm s_a)]$$

$$\frac{s_y}{y} = 2,303 \cdot s_a$$

$$\frac{s_y}{y} = 2,303 \cdot (\pm 0,003) = \pm 0,0069$$

$$s_y = y \cdot (\pm 0,0069) = 15,849 \cdot (\pm 0,0069) = 0,11 \approx 0,1$$

$$y = \text{antilog}[1,200 (\pm 0,003)] = 15,8 \pm 0,1$$

6. Izračunajte sljedeći izraz i procijenite standardno odstupanje rezultata. Dobiveni rezultat zaokružite tako da sadrži samo značajne znamenke. Brojevi u zagradama označavaju apsolutna standardna odstupanja.

$$y = [4,17 (\pm 0,03) \cdot 10^{-4}]^3$$

$$y = [4,17 (\pm 0,03) \cdot 10^{-4}]^3 = 7,2511 \cdot 10^{-11}$$

$$y = [a(\pm s_a)]^x$$

$$\frac{s_y}{y} = x \frac{s_a}{a}$$

$$s_y = x y \frac{s_a}{a}$$

$$s_y = 3 \cdot 7,2511 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{\pm 0,03 \cdot 10^{-4}}{4,17 \cdot 10^{-4}} = 0,1565 \cdot 10^{-11} = 0,16 \cdot 10^{-11}$$

$$y = [4,17 (\pm 0,03) \cdot 10^{-4}]^3 = 7,25 (\pm 0,16) \cdot 10^{-11}$$

7. Analizom 5 istovjetnih uzoraka komercijalnog plina dobivene su sljedeće vrijednosti koncentracije žive: 23,3; 22,5; 21,9; 21,5; 19,9 ng mL⁻¹. Izračunajte: a) srednju vrijednost; b) varijancu; c) standardno odstupanje; d) raspon; e) koeficijent varijacije; f) standardnu pogrešku srednje vrijednosti; g) 99%-tni interval pouzdanosti srednje vrijednosti.

a) $N = 5$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = 21,8 \text{ ng mL}^{-1}$$

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

$$s^2 = \frac{(23,3 - 21,8)^2 + (22,5 - 21,8)^2 + (21,9 - 21,8)^2 + (21,5 - 21,8)^2 + (19,9 - 21,8)^2}{5 - 1} \text{ ng}^2 \text{ mL}^{-2}$$

$$s^2 = 1,61 \text{ ng}^2 \text{ mL}^{-2} \approx 1,6 \text{ ng}^2 \text{ mL}^{-2}$$

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

$$s = \sqrt{\frac{(23,3 - 21,8)^2 + (22,5 - 21,8)^2 + (21,9 - 21,8)^2 + (21,5 - 21,8)^2 + (19,9 - 21,8)^2}{5-1}} \text{ ng mL}^{-1}$$

$$s = 1,27 \text{ ng mL}^{-1} \approx 1,3 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$d) \quad w = x_{\text{maks}} - x_{\text{min}}$$

$$w = 23,3 - 19,9 \text{ ng mL}^{-1} = 3,4 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$e) \quad CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

$$CV = \frac{1,3 \text{ ng mL}^{-1}}{21,8 \text{ ng mL}^{-1}} \cdot 100\% = 5,96\% \approx 6,0\%$$

$$f) \quad s_m = \frac{s}{\sqrt{N}}$$

$$s_m = \frac{1,3 \text{ ng mL}^{-1}}{\sqrt{5}} = 0,58 \approx 0,6 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$g) \quad \mu = \bar{x} \pm \frac{t_{N-1}s}{\sqrt{N}}$$

t-vrijednosti za različite intervale pouzdanosti

Stupnjevi slobode	80%	90%	95%	99%
1	3,08	6,31	12,71	63,66
2	1,89	2,92	4,30	9,92
3	1,64	2,35	3,18	5,84
4	1,53	2,13	2,78	4,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,71
7	1,42	1,90	2,36	3,50
8	1,40	1,86	2,31	3,36
9	1,38	1,93	2,26	3,25
10	1,37	1,81	2,23	3,17
15	1,34	1,75	2,13	2,95
20	1,32	1,73	2,09	2,84

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{N-1}s}{\sqrt{N}} = 21,8 \text{ ng mL}^{-1} \pm \frac{4,60 \cdot 1,3 \text{ ng mL}^{-1}}{\sqrt{5}}$$

$$\mu = 21,8 \pm 2,7 \text{ ng mL}^{-1}$$

8. Otopina baze volumena 10 cm^3 i koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ titrirana je otopinom kiseline koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Mjerenja su provedena 5 puta i zabilježeni su sljedeći utrošci kiseline: 9,88; 10,18; 10,23; 10,39; 10,21 cm^3 . Na temelju 95%-tnog intervala pouzdanosti srednje vrijednosti procijenite dolazi li tijekom mjerenja do sustavne pogreške.

$$N = 5 \qquad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \qquad \bar{x} = 10,18 \text{ cm}^3$$

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

$$s = \sqrt{\frac{(9,88 - 10,18)^2 + (10,18 - 10,18)^2 + (10,23 - 10,18)^2 + (10,39 - 10,18)^2 + (10,21 - 10,18)^2}{5 - 1}} \text{ cm}^3$$

$$s = 0,185 \text{ cm}^3 \approx 0,19 \text{ cm}^3$$

t -vrijednosti za različite intervale pouzdanosti

Stupnjevi slobode	80%	90%	95%	99%
1	3,08	6,31	12,71	63,66
2	1,89	2,92	4,30	9,92
3	1,64	2,35	3,18	5,84
4	1,53	2,13	2,78	4,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,71
7	1,42	1,90	2,36	3,50
8	1,40	1,86	2,31	3,36
9	1,38	1,93	2,26	3,25
10	1,37	1,81	2,23	3,17
15	1,34	1,75	2,13	2,95
20	1,32	1,73	2,09	2,84

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{N-1}s}{\sqrt{N}} = 10,18 \text{ cm}^3 \pm \frac{2,78 \cdot 0,19 \text{ cm}^3}{\sqrt{5}}$$

$$\mu = 10,18 \pm 0,24 \text{ cm}^3$$

$x_t = 10,00 \text{ cm}^3$ – tijekom mjerenja ne dolazi do sustavne pogreške

9. Koncentracija olova u krvi mjerena je na uzorku od 50 djece iz škole koja se nalazi u blizini glavne prometnice. Srednja vrijednost koncentracije bila je $10,12 \text{ ng mL}^{-1}$, a standardno odstupanje $0,64 \text{ ng mL}^{-1}$. Izračunajte 95%-tni interval pouzdanosti srednje vrijednosti koncentracije olova za svu djecu u školi. Koliko velik treba biti uzorak da raspon intervala pouzdanosti bude $0,2 \text{ ng mL}^{-1}$ ($\pm 0,1 \text{ ng mL}^{-1}$)?

$$N = 50$$

$$\bar{x} = 10,12 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$\sigma = 0,64 \text{ ng mL}^{-1}$$

Razina pouzdanosti, %	z
50	0,67
68	1,00
80	1,29
90	1,64
95	1,96
96	2,00
99	2,58
99,7	3,00
99,9	3,29

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\mu = 10,12 \text{ ng mL}^{-1} \pm \frac{1,96 \cdot 0,64 \text{ ng mL}^{-1}}{\sqrt{50}}$$

$$\mu = 10,12 \pm 0,18 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 0,1 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$\sigma = 0,64 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$z = 1,96$$

$$\frac{1,96 \cdot 0,64 \text{ ng mL}^{-1}}{\sqrt{N}} = 0,1 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$\sqrt{N} = \frac{1,96 \cdot 0,64 \text{ ng mL}^{-1}}{0,1 \text{ ng mL}^{-1}}$$

$$N = \left(\frac{1,96 \cdot 0,64 \text{ ng mL}^{-1}}{0,1 \text{ ng mL}^{-1}} \right)^2 = 157,35 \approx 158$$

10. Za razvoj metode određivanja fluorena u morskoj vodi pripremljeni su standardni uzorci u koje je dodana otopina fluorena koncentracije 50 ng mL^{-1} . Srednja vrijednost koncentracije fluorena u deset istovjetnih uzoraka iznosila je $49,5 \text{ ng mL}^{-1}$, a standardno odstupanje $1,5 \text{ ng mL}^{-1}$. Izračunajte 95%-tni interval pouzdanosti srednje vrijednosti. Je li koncentracija dodane otopine fluorena unutar 95%-tnih granica pouzdanosti?

$$N = 10$$

$$\bar{x} = 49,5 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$s = 1,5 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{N-1}s}{\sqrt{N}}$$

$$t_{N-1} = t_9 = 2,26$$

$$\mu = 49,5 \text{ ng mL}^{-1} \pm \frac{2,26 \cdot 1,5 \text{ ng mL}^{-1}}{\sqrt{10}}$$

$$\mu = 49,5 \pm 1,1 \text{ ng mL}^{-1}$$

Da, koncentracija 50 ng mL^{-1} je unutar 95%-tnih granica pouzdanosti.

11. Koncentracija sulfatnog iona u prirodnoj vodi određena je mjerenjem zamućenosti koja nastane kad se u izmjerenu količinu uzorka doda suvišak BaCl_2 . Turbidimetar, instrument koji se upotrebljava za tu analizu, baždari se nizom standardnih otopina Na_2SO_4 . Baždarenjem su dobiveni sljedeći podaci:

$c(\text{SO}_4^{2-}) / \text{mmol L}^{-1}$	Očitanje instrumenta, R
0,00	0,06
5,00	1,48
10,00	2,35
15,0	3,78
20,0	4,61

Pretpostavite da postoji linearan odnos između koncentracije i očitane vrijednosti.

- Grafički prikažite dobivene podatke i nacrtajte kalibracijski (baždarni) pravac.
- Metodom najmanjih kvadrata izvedite jednadžbu za odnos između varijabli.
- Izračunajte koncentraciju sulfata koja odgovara očitanku instrumenta 3,67.

jednadžba pravca: $y = ax + b$

prema jednadžbi slijedi:

N = broj parova podataka x, y

S_{xx}, S_{yy} = sume kvadrata odstupanja od srednje vrijednosti za pojedinačne x i y

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

$$a = S_{xy} / S_{xx}$$

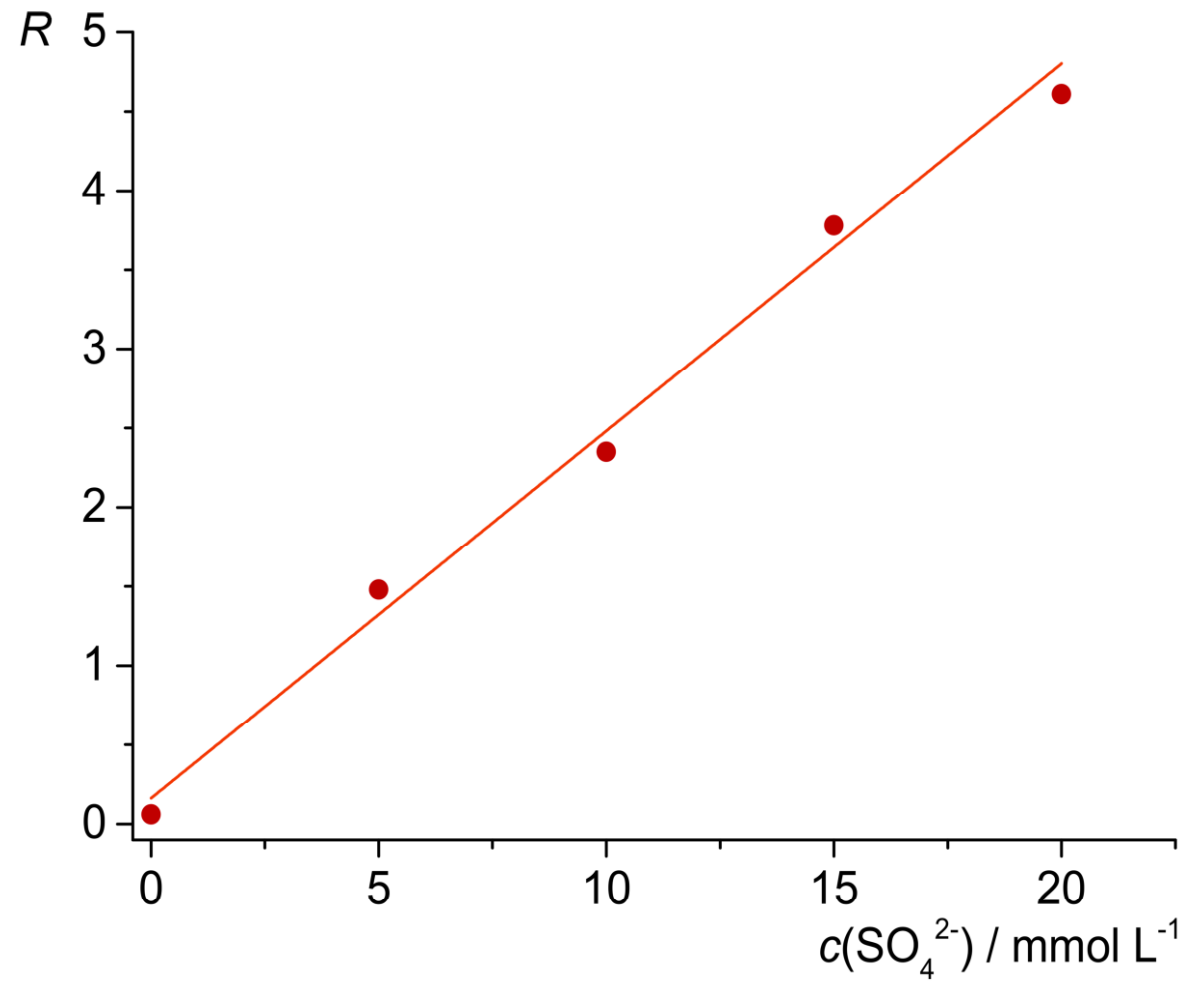
$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

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

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

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

a)



b)

$$y = a x + b \quad \Rightarrow \quad R = a c(\text{SO}_4^{2-}) + b$$

$$R = 0,228 c(\text{SO}_4^{2-}) + 0,176$$

c)

$$3,67 = 0,228 c(\text{SO}_4^{2-}) + 0,176$$

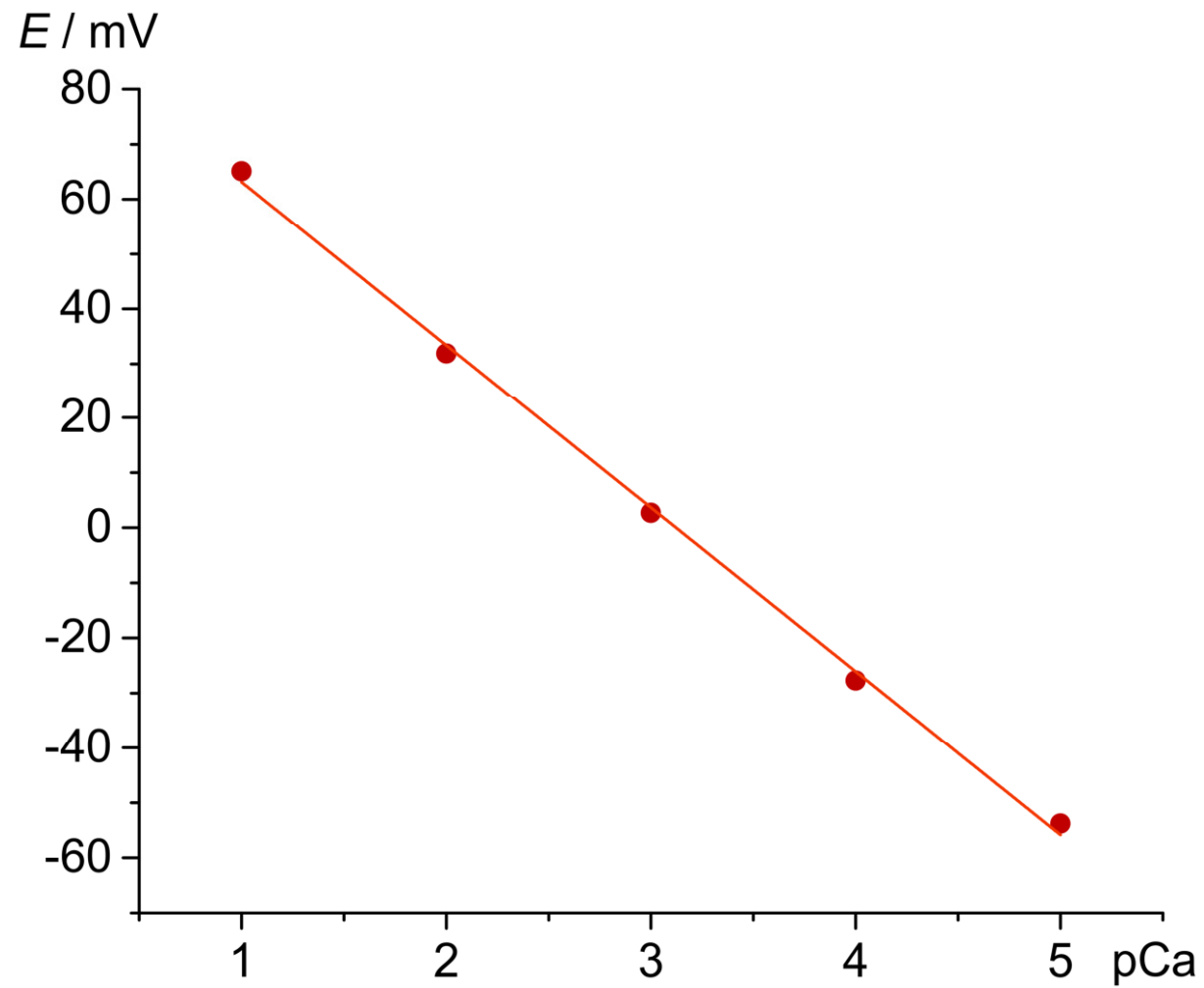
$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{3,67 - 0,176}{0,228} = 15,32 \text{ mmol L}^{-1}$$

12. Pri kalibraciji elektrode za kalcijev ion, kojom se određuje pCa, dobiveni su sljedeći rezultati. Poznato je da postoji linearan odnos između pCa i potencijala E .

pCa	E / mV
5,00	-53,8
4,00	-27,7
3,00	2,7
2,00	31,9
1,00	65,1

- Grafički prikazite dobivene podatke i nacrtajte kalibracijski (baždarni) pravac.
- Metodom najmanjih kvadrata izvedite izraz za najbolji pravac kroz točke.
- Izračunajte pCa otopine seruma ako je potencijal elektrode 20,3 mV.

a)



b)

$$E = a \text{ pCa} + b \quad \Rightarrow \quad E = -29,74 \text{ pCa} + 92,86$$

c)

$$E = 20,3 \text{ mV} \quad \text{pCa} = \frac{E - 92,86}{-29,74} = 2,44$$