

Obsah

1. Úvod	9
1.1. Požadavky strukturovaného systému chemických měření	9
2. Validace analytických metod	13
2.1. Validované parametry	17
2.1.1. Konfirmace identity	17
2.1.2. Specifičnost a selektivita	18
2.1.3. Mez detekce a mez stanovitelnosti	20
2.1.3.1. Definice pojmů, chyby I. a II. druhu	20
2.1.3.2. Kvantifikační meze a nejistota	24
2.1.3.3. Hodnocení výsledků pod mezí detekce	25
2.1.3.4. Příklady	25
2.1.4. Kalibrace (pracovní rozsah, linearita)	28
2.1.4.1. Pracovní rozsah metody	29
2.1.4.2. Linearita kalibrační závislosti metody	29
2.1.4.3. Teoretické podklady kalibrace metody	30
2.1.4.4. Metodický postup kalibrace metody	31
2.1.5. Správnost a přesnost (opakovatelnost a reprodukovatelnost)	32
2.1.6. Robustnost	34
2.1.7. Výtěžnost	36
2.2. Zabezpečení analýz při nízkých koncentracích	37
2.2.1. Vybavení	38
2.2.1.1. Laboratoř	38
2.2.1.2. Nádobí a přístroje	39
2.2.1.3. Personál	39
2.2.1.4. Etalonové roztoky a referenční materiály	39
2.2.2. Metodika	39
2.2.2.1. Rozvrh práce	39
2.2.2.2. Metoda	40
2.2.3. Provádění analýz	40
2.2.3.1. Práce se vzorky	40
2.2.3.2. Měření	40
2.2.3.3. Zpracování dat	41
2.2.3.4. Meze detekce a stanovitelnosti	41
2.3. Obecný návod k validaci analytické metody	41
2.3.1. Úvodní rozvaha	41

2.3.2. Optimalizace analytické metody / postupu	42
2.3.3. Předběžná studie	42
2.3.4. Popis metody / postupu – standardní pracovní postup (SOP)	43
2.3.5. Mezilaboratorní porovnávání	44
3. Chemická metrologie	49
3.1. Specifikace chemických měření	49
3.2. Návaznost chemických měření	50
3.2.1. Požadavky metrologických orgánů	51
3.2.2. Měření látkového množství	53
3.2.3. Nejdůležitější závěry metrologie	54
3.2.4. Návaznost a referenční materiály	55
3.3. Certifikované referenční materiály	57
3.3.1. Definice a obecné pojmy	57
3.3.2. Výběr vhodného CRM	59
3.3.3. Používání CRM	61
3.3.4. COMAR – databáze referenčních materiálů ISO/REMCO	61
4. Regulační diagramy	65
4.1. Teorie	66
4.2. Příprava kontrolních diagramů	69
4.3. Počet kontrolních vzorků	70
4.4. Výpočet mezí	70
4.5. Jednotlivá měření	71
4.6. Opakovaná měření	72
4.7. Kontrola dat	73
4.8. Charakter opakovaných stanovení	74
4.9. Kontrolní materiály	74
4.10. Kontrola přítomnosti systematických chyb	75
4.11. Práce s regulačními diagramy	76
4.12. Typy nejčastěji používaných regulačních diagramů	77
4.12.1. Univariální regulační diagramy	77
4.12.1.1. Shewhartovy diagramy typu \bar{X} -chart, \bar{X} -chart	77
4.12.1.2. Regulační diagramy pro rozpětí	80
4.12.1.3. Regulační diagramy pro medián	81
4.12.1.4. Regulační diagramy pro nesymetrické rozdělení	81
4.12.1.5. Diagramy CUSUM	83
4.12.2. Multivariální regulační diagramy	84
4.13. Závěr	85
5. Příloha A: Nejistoty	87
5.1. Úvod	87
5.2. Definice nejistoty a chyby měření	88
5.3. Zdroje nejistoty měření	89
5.4. Vyjadřování výsledku a nejistoty měření	92

5.5. Postup výpočtu nejistoty měření	93
5.5.1. Výpočet nejistoty měření objemu odměrnou baňkou 250 ml	96
5.5.2. Výpočet nejistoty stanovení Cd ve výluhu AAS	96
5.6. Závěr	99
6. Příloha B: Matematicko-statistické metody	101
6.1. Základní pojmy	101
6.2. Náhodné veličiny, typy rozdělení	102
6.2.1. Základní typy rozdělení	104
6.2.1.1. Normální (Gaussovo) rozdělení	104
6.2.1.2. Logaritmicko-normální rozdělení	107
6.2.1.3. Rozdělení χ^2	108
6.2.1.4. Rozdělení t (Studentovo rozdělení)	109
6.2.1.5. F -rozdělení (Snedecorovo rozdělení)	109
6.2.1.6. Poissonovo rozdělení Po	109
6.3. Náhodný výběr	109
6.4. Teorie odhadu	111
6.5. Testování hypotéz	113
6.5.1. Porovnání dvou středních hodnot	115
6.6. Vylučování odlehlých výsledků	117
6.6.1. Dixonův test	117
6.6.2. Grubbsův test	118
6.7. Hodnocení závislosti mezi proměnnými	118
6.7.1. Kalibrační křivka	119
6.7.1.1. Testování typu rozdělení a rovnosti rozptylů	120
6.7.1.2. Sestrojení kalibrační křivky a její vyhodnocení	121
6.7.1.3. Test linearitý kalibrační závislosti	122
6.7.1.4. Robustní regrese	123
6.8. Optimalizace	124
6.8.1. Analýza rozptylu	124
6.8.1.1. Analýza rozptylu pro jeden faktor	125
6.8.1.2. Faktoriální experimenty	127
6.8.1.3. Experimentální optimalizace	129
6.8.1.4. Simplexová metoda	130
7. Literatura	135
8. Rejstřík	139