

OPLÆG TIL STUDIERETNINGSPROJEKTER I MATEMATIK-KEMI OM KVANTITATIV KEMISK ANALYSE OG STATISTISKE MODELLER

Indledning

Ved en kvantitativ kemisk analyse forstår man en tilbundsgående undersøgelse af et kemisk grundstof eller en kemisk forbindelse i en stofprøve, der viser hvor stort indholdet af denne er i den pågældende prøve. I dette oplæg skal man specifikt undersøge indholdet af nitrat i for eksempel vandprøver eller grøntstager, og dernæst behandle de opnåede måleresultater med forskellige statistiske tests. Man kan for eksempel undersøge om nitratindholdet i en vandprøve ligger under grænseværdien på 50 mg nitrat pr. liter vand ved brug af ensidet t-test. Eventuelle outlayers kan desuden undersøges med Dixons Q -test. Man kan også sammenligne to gennemsnit for to forskellige metoder ved brug af t-test og F-test. Endelig er det også muligt at vurdere en målemetodes nøjagtighed ved brug af statistiske tests; man kan for eksempel undersøge den mest pålidelige målemetode af to eller flere udvalgte (i tilfældet nitratkoncentration kan man sammenligne nitratstrips, ionselektiv nitratelektrode, spektrofotometri og eventuelt Kjeldahls metode). Erfaringsmæssigt ved man at måleusikkerhed med rimelig god tilnærmelse kan beskrives ved normalfordelingen, der er kendetegnet ved middelværdi og standardafvigelse. Ved tests af måleusikkerhed er det nødvendigt at udføre de samme målinger af den samme størrelse mange gange.

T-test bygger på modeller for normalfordelte observationer; normalfordelingens sandsynlighedsteoretiske egenskaber giver et solidt matematisk grundlag at basere t-tests på. Det skal dog bemærkes at normalfordelingen er en kontinuert fordeling, medens måledata ofte foreligger som diskrete afrundede tal, og derfor bliver normalfordelingen kun en tilnærmelse til måledataenes rigtige fordeling. Det er dog som regel altid langt lettere at regne med normalfordelingen end med observationernes rigtige fordeling, og derfor vil man i praksis altid se bort fra grupperinger af observationerne.

Ved en statistisk test er de teoretisk værdier af μ og σ ikke kendt, men må fastlægges ved beregning. Desuden ved man ikke hvilken fordelingstype observationerne kommer fra, men ved brug af den statistiske test har man en formodning som man ønsker at afprøve. Man opstiller derfor en hypotese om at en givet matematisk model kunne have frembragt observationerne, og gennem tests får man svar på om denne hypotese er holdbar og med hvilken sikkerhed.

Man kan undersøge om en sæt af observationer er normalfordelte ved brug af sandsynlighedspapir. Hvis de afsatte punkter med god tilnærmelse ligger på en ret linje, kan man antage at observationerne kommer fra normalfordelingen. Man kan alternativt benytte χ^2 - (chi-i-anden)-test til at teste om en observeret fordeling kan antages at være lig med en teoretisk fordeling.

Nitratindholdet i vandprøver kan som nævnt måles på flere forskellige måder; udgangsmetoden i dette studieretningsprojekt vil imidlertid være ved brug af en ionselektiv elektrode, kaldet

nitratelektroden, der giver en rigtig god nøjagtighed så længe nitratkoncentrationen ikke er for lille. Eksperimentelt starter man med at bestemme en standardkurve for nitratelektroden, hvorefter man ved brug af denne kan bestemme nitratindholdet i forskellige vandprøver. Det er nødvendigt at temperaturen er konstant under eksperimenterne.

Man kan alternativt måle nitratkoncentrationen ved brug af spektrofotometri ved at reducere nitraten til nitrit. Nitrit er imidlertid en farveløs ion, og man må derfor lade denne reagere fuldstændigt med for eksempel sulfanilamid til diazoniumionen. Tilsættes nu koblingsreagenset N-(1-Naphtyl)ethylendiamin dannes det rødviolette azofarvestof. Herefter kan der udføres sædvanlige spektrofotometriske undersøgelser. Nitratkoncentrationen kan bestemmes som forskellen mellem nitritindholdet i en prøve hvor nitraten ikke er reduceret til nitrit og en prøve nitraten er reduceret til nitrit.

Faglige forudsætninger

Oplægget henvender sig til elever med matematik B og kemi A.

Matematik:

- eleven kan have kendskab til sandsynlighedsregning og statistik, herunder have viden om generelle diskrete fordelinger (binomial- og poissonfordelingen) og kontinuerte fordelinger (normalfordelingen). Det er imidlertid ikke en forudsætning, da dette kan gøres til en del af studieretningsprojektet.
- eleven kan være bekendt med forskellige typer statistiske modeller samt indsamling og bearbejdning af data til test af opstillede hypoteser

Kemi:

- eleven skal være i stand til at udføre eksperimenter med meget stor nøjagtighed og uhyrlig renligt, idet der skal måles på MEGET små koncentrationer
- eleven kan have et basalt kendskab til nitrogenkredsløbet, herunder nitrats rolle i naturen og dets sundhedsskadelige virkning på mennesker
- eleven skal være fortrolig med elektrokemi, specielt Nernsts lov for elektrodepotentialer

Faglige mål

Matematik:

- eleven skal ved brug af konkret kemisk viden kunne opstille lovmæssigheder, der kan benyttes i eksperimentelle sammenhænge; konkret skal eleven under brug af Nernst lov for elektrodepotentialer og ved anvendelse af definitionen på tomgangsspænding kunne udlede
$$U_0 = k - 0,059 \text{ V} \log [\text{NO}_3^-] \text{ (ved } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

- eleven skal kunne foretage regression og bestemme forskrifter for sammenhænge på semilogaritmisk papir, herunder kunne omskrive udtryk ved brug af logaritmeregneregler
- eleven skal kunne anvende forskellige typer statistiske modeller, herunder opstiller hypoteser og fastlægge signifikansniveauer
- eleven skal kunne foretage forskellige statistiske tests, herunder t-test og χ^2 -test, for opstillet hypoteser, og på baggrund af disse tests bekræfte eller afkræfte hypoteser

Kemi:

- eleven skal kunne tilrettelægge og gennemføre eksperimentelt kemisk arbejde, herunder omgås kemikalier og laboratorieudstyr på forsvarlig vis samt tage højde for risikomomenter
- eleven skal kunne registrere og efterbehandle måledata og iagttagelser, herunder analysere, vurdere og formidle
- eleven skal have indblik i nitrats forekomst i naturen samt den fastsatte maksimale og anbefalede grænseværdi for nitrat i drikkevand
- eleven skal kunne gøre rede for opbygningen af ionselektive elektroder, deres anvendelser og begrænsninger samt i kortfattet form gøre rede for de kemiske principper der ligger til grund for eksperimenterne
- eleven skal eventuelt også kunne anvende spektrofotometri til bestemmelse af nitrat i drikkevand efter de principper der er beskrevet i indledningen

Emnebeskrivelse

Dette oplæg har til formål at virke som inspirationskilde til studieretningsprojekter i matematik-kemi om nitratindeholdet i drikkevand eller i grøntsager; oplægget sigter på såvel tilrettelæggelse og udførsel af eksperimentelt kemisk arbejde som statistisk behandling af de opnåede måleresultater. Her følger en beskrivelse af studieretningsprojektets muligheder

- Gør kort rede for nitrogens kredsløb i naturen. Du kan for eksempel komme ind på forekomster i jordlagene, udvaskning og forsuring, nitrifikation og omdannelse af nitrit til nitrat osv.
- Gør rede for opbygningen af nitratelektroden, og diskuter dens virkemåde. Du kan for eksempel inddrage Le Chateliers princip i diskussionen. Du skal endvidere via elektrokemiske overvejelser udlede et udtryk for sammenhængen mellem potentialeforskelle og nitratkoncentration.
- Gør kort rede for grundprincipperne i eksperimenterne. Beskriv hvordan du konkret bestemmer koncentrationen af nitrat i en vandprøve eller i et udtræk fra grøntsager.
- Hvis du skal sammenligne to målemetoder skal du også gøre rede for principperne i den anden målemetode.

- Bestem nitratindholdet i en prøve gentagende gang, og undersøg om måleusikkerheden på måledataene kan tænkes at stamme fra en normalfordeling. Du kan enten bruge sandsynlighedspapir eller foretage en χ^2 -test.
- Hvis det er nødvendigt kan du også foretage tests på suspekte værdier, dvs. hvis der er resultater der afviger påfaldende fra de øvrige, kan du ved brug af Q -test undersøge om disse værdi skal kasseres.
- Man kan sammenligne to målemetoder ved for eksempel at sammenligne deres 95 % - konfidensintervaller i normalfordelingen.
- Du kan ved brug af t-test undersøge om vandprøvene indeholder mindre nitrat end den maksimale grænseværdi og den anbefalet grænseværdi.

Eksempel 1: t-test på forskellige analysemetoder

Nitratindholdet i forskellige vandprøver bestemmes ved hjælp af to forskellige analysemetoder. Man ønsker nu at undersøge om der en systematisk forskel på de to metoder. 5 forskellige prøver måles med begge metoder:

Prøve	Metode 1	Metode 2	Differens
1	36,10	36,50	-0,40
2	6,30	6,20	0,10
3	1,50	0,90	0,60
4	1,60	1,60	0,00
5	64,00	63,20	0,80

Gennemsnittet og spredningen på differensen mellem resultaterne mellem resultaterne beregnes:

$$\bar{x} = 0,22 \quad s = 0,48$$

Antallet af differenser er $n = 5$. Nulhypotesen opstilles:

$H_0 : \mu_{\text{diff.}} = 0$ mod den alternative hypotese

$H : \mu_{\text{diff.}} \neq 0$ og t-værdien beregnes

$$t = \frac{\mu_{\text{diff.}} - 0}{s_{\text{diff.}}} \cdot \sqrt{n} = \frac{0,22 - 0}{0,48} \cdot \sqrt{5} = 1,02$$

Den betegnede t-værdi sammenlignes med 95 % -acceptområdet. Bemærk at der er 4 frihedsgrader. Vi får $[t_{0,025}(4), t_{0,975}(4)] = [-2,776; 2,776]$. Da den beregnede t-værdi ligger inden for det pågældende interval, kan hypotesen ikke forkastes; der kan med andre ord ikke påvises en forskel på resultaterne mellem de to metoder.

Den her viste metode kaldes parrede sammenligninger.

Eksempel 2: Dixons Q -test

En vandprøve blev analyseret for indholdet af nitrat med følgende resultater angivet i mg/L

0,403
0,410
0,401
0,380

Den sidste observation afviger fra de øvrige. Vi vil undersøge om vi bør forkaste observationen på baggrund af Dixons Q -test. Ved Dixons Q -test sammenligner man differensen mellem den suspekterede værdi og den værdi der ligger nærmest i forhold til hele variationsbredden, dvs.

$$Q = \frac{x_{\text{suspekt}} - x_{\text{nærmest}}}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}}$$

I vores tilfælde fås $Q = (|0,380 - 0,401|) / (0,410 - 0,380) = 0,70$. Den kritiske Q -værdi på signifikansniveau 95 % findes ved tabelopslag til $Q_{0,95}(n=4) = 0,85$, og da den beregnede værdi altså ikke oversiger grænseværdien, skal den suspekterede måling altså ikke forkastes.

Nogle bemærkninger om variationsmuligheder

Projektet behøver ikke nødvendigvis at omhandle en kvantitativ analyse af nitrat i drikkevand eller grøntsager; man kan for eksempel vælge at lade eleven undersøge hvilken af to syntesemetoder der giver det største udbytte, eller undersøge om indholdet af askorbinsyre i C-vitamintabletter fra to forskellige producenter er lige stort. Der er mange gode eksempler i de ovenfor angivne bøger, der kan være til inspiration for udarbejdelsen af problemformuleringer til studieretningsprojekter. Matematikdelen kan varieres ved at lade eleven gøre rede for de mindste kvadraters metode (funktioner af flere variable) eller en passende statistiske udgave af lineær regression (som i øvrigt både benyttes ved målinger med nitratelektrode og spektrofotometri).

Eksempel på problemformulering

Du skal gøre rede for opbygningen af nitratelektroden og kortfattet beskrive hvordan denne kan benyttes til at bestemme nitratinholdet i icebergsalat. Du skal endvidere give en analyse af kontinuerte statistiske modeller, herunder skal du gøre rede for normalfordelingen, baggrund for t -test, Q -test og χ^2 -test.

Du skal tilrettelægge og gennemføre en eksperimentel bestemmelse af nitratindholdet i en almindelig og en økologisk icebergsalat. For hver salat gentages eksperimentet mellem 5 og 10 gange.

Med udgangspunkt i forskellige statistiske tests efter eget valg skal du undersøge og diskutere målemetodens måleusikkerhed og om nitratindholdet i de to salater er forskelligt.

Materialer

Mygind, Helge. Kemi 2000 – A-niveau **1 & 2**. P Haase & Søns Forlag (2000) [Dansk]
(Elektrokemi: 52-55², 59-61², 63-66², 68-70²; Målinger med nitratelektrode: p. 287-289¹; Spektrofotometri: p. 290-293¹)

Mygind, Helge. Nitrat – en brik i naturens kredsløb. P Haase & Søns Forlag [Dansk]

Hansen, Jens Pilegaard; Jensen, Hans Christian; Kjeldgård, Anni. KEMI H1. FAG (1989) [Dansk]
(Ionselektive elektroder: p. 239-240; Spektrofotometri: p. 225-228)

Hansen, Jens Pilegaard; Jensen, Hans Christian; Kjeldgård, Anni. KEMI ØVELSER MH. FAG (1989) [Dansk]
(Måling af nitratkoncentration med nitratfølsom elektrode: p. 111 (Journalforsøg 19))

Mejer, Henning. Anvendt statistik. Teknisk Forlag A/S (1982) [Dansk]
(Statistiske tests; p.67-115; Usikkerhedsregning: p. 137-150)

Askaa, Gerd. Statistik på laboratoriet. Polyteknisk Forlag (2004) [Dansk]
(Normalfordelingen: p. 29-30; Test af hypoteser om gennemsnit: p. 38-50, p. 61-75, Usikkerhedsoverslag: p. 79-85)

De to ovenstående bøger om statistik er ganske interessante fordi de netop omhandler statistik for laboranter/teknikere. Der findes imidlertid også en række bøger om statistik skrevet til gymnasiet der kan anvendes. Herunder følger et par eksempler.

Jessen, Claus; Møller, Peter; Mørk, Flemming. Tal, statistik og sandsynlighedsregning. Gyldendal (1994)

Clausen, Flemming; Printz, Poul; Schomacker, Gert. Sandsynlighedsregning og statistik. Munksgaard (1990)

De mindste kvadraters metode:

Hansen, Vagn m.fl. Matematik og modellering med matematik. Gyldendal (2000)
<http://mathworld.wolfram.com/LeastSquaresFitting.html> [Engelsk]

Alle referencer herunder var tilgængelige på Internettet den 16. marts 2007

Opsamling og t-test

www.matfys.kvl.dk/stat/kurser/biostat/overheads/uge3m.pdf [Dansk]

Uparrede t-test og Parrede t-test

www.matfys.kvl.dk/stat/kurser/biostat/overheads/uge3t.pdf [Dansk]

De to ovenstående links kan benyttes som perspektiverende læsning, men indeholde ikke eksempler der er direkte relevante for dette studieretningsprojekt. Slidesne er imidlertid tid udmærket til at give et overblik over mulighederne med t-tests.

Nitrat

http://www.geus.dk/viden_om/vogv10-dk.htm [Dansk]

<http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate> [Engelsk]

Nitrit

<http://da.wikipedia.org/wiki/Nitrit> [Dansk]

Bakteriel omdannelse af nitrat til nitrit i mundhulen

<http://www2.slagelse-gym.dk/web/hy/paed/1aardocs/bakteriel.pdf> [Dansk]

Kemiprojekt om mineralvand

<http://hjem.get2net.dk/vg/mellemniveau/projekt1/gruppe2folder/kildevand.html> [Dansk]

Ion selective electrode

http://en.wikipedia.org/wiki/Ion_selective_electrode [Engelsk]

(Supplerende læsning om ionselektive elektroder.)

Ion-selective electrodes

<http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/ise/> [Engelsk]

(Karakteristik og konstruktion af ionselektive elektroder.)

Ion Selective Electrodes (ISE)

http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/IS_Electrod.html [Engelsk]