

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra analytické chemie

Tvorba grafů a diagramů v ORIGIN

Semestrální práce

Licenční studium GALILEO – Interaktivní statistická analýza dat

Brno, 2016

Mgr. Sylvie Pavloková
VFU Brno, Ústav technologie léků

Obsah

Úloha 2. Spojnicový excelovský graf.....	3
Úloha 4. Sloučení a uspořádání křivek.....	4
Úloha 7. Ternární graf	6
Úloha 8. Gadgety integrační, interpolační	8
Úloha 9. Grafy exploratorní analýzy: krabicový, rozptýlení, maticový rozptylový	9

Úloha 2. Spojnicový excelovský graf

Zadání: Pomocí enzymatické metody GOD-POD (enzymy glukózooxidáza a peroxidáza) byl stanoven disoluční profil pro uvolňování glukózy z pelet. Úkolem je pomocí grafického editoru ORIGIN sestrojít graf pro stanovenou závislost.

Data:

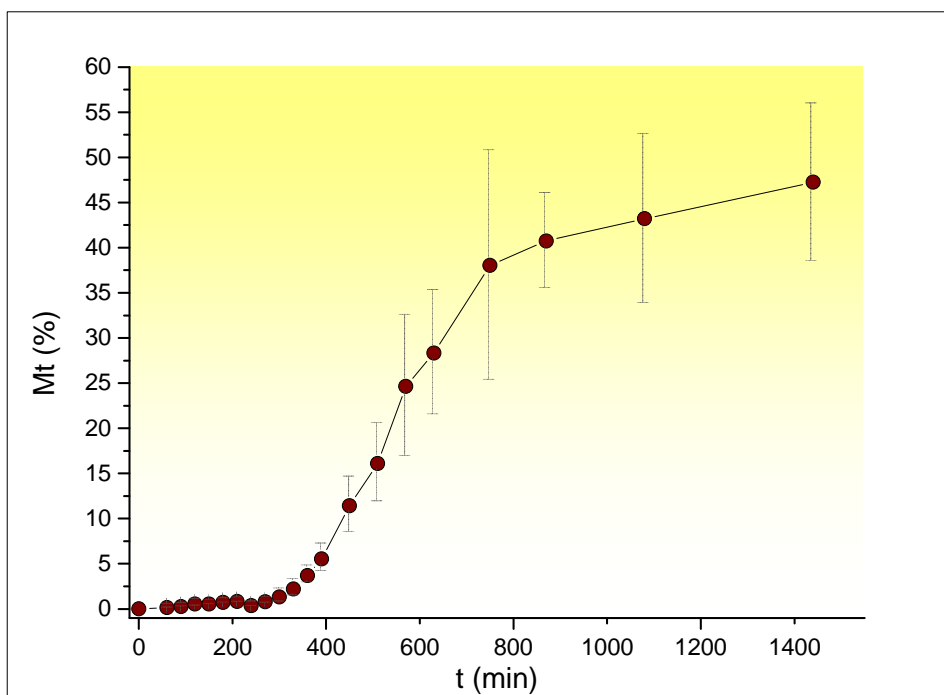
Měření množství uvolněné glukózy v procentech M_t (průměrná hodnota z 6 měření) v závislosti na čase t v minutách; data doplněna o směrodatné odchylky, které jsou uvedeny v procentech uvolněné glukózy:

t (min)	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
M_t (%)	0,1	0,3	0,5	0,5	0,7	0,8	0,4	0,8	1,3	2,2
SD (%)	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,7	0,2
t (min)	360	390	450	510	570	630	750	870	1080	1440
M_t (%)	3,7	5,5	11,4	16,1	24,6	28,3	38,0	40,8	43,2	47,2
SD (%)	0,9	0,9	1,5	3,1	4,3	7,8	6,9	12,8	5,3	9,4

Řešení:

Byl sestrojen graf závislosti množství uvolněné glukózy na čase. V grafu jsou rovněž vyneseny chybové úsečky (o velikosti plus minus příslušná hodnota směrodatné odchylky pro daný disoluční bod), které vyjadřují variabilitu měření.

Z grafu je patrná hodnota *lag time* pro uvolňování glukózy – přibližně 300 minut. Pro měření platí, že směrodatné odchylky jsou poměrně vysoké, což lze pozorovat zvláště pro vyšší disoluční časy, a proto je potřeba uvažovat o provedení opakovaných měření disoluce pro zajištění spolehlivých výsledků.



Úloha 4. Sloučení a uspořádání křivek

Zadání: Pomocí enzymatické metody GOD-POD (enzymy glukózooxidáza a peroxidáza) byl stanoven disoluční profil pro uvolňování glukózy pro tři vzorky pelet lišící se procentuálním zastoupením obalu vůči celku (12,5 %, 25 % a 35 %). Obal pelet slouží k zajištění řízeného uvolňování glukózy. Úkolem je pomocí grafického editoru ORIGIN sestavit křivky pro stanovené závislosti množství uvolněné glukózy na čase a následně provést sloučení křivek do jednoho grafu, který by umožňoval na první pohled vizuálně zjistit odlišnost vzorků pelet podle množství obalu.

Data:

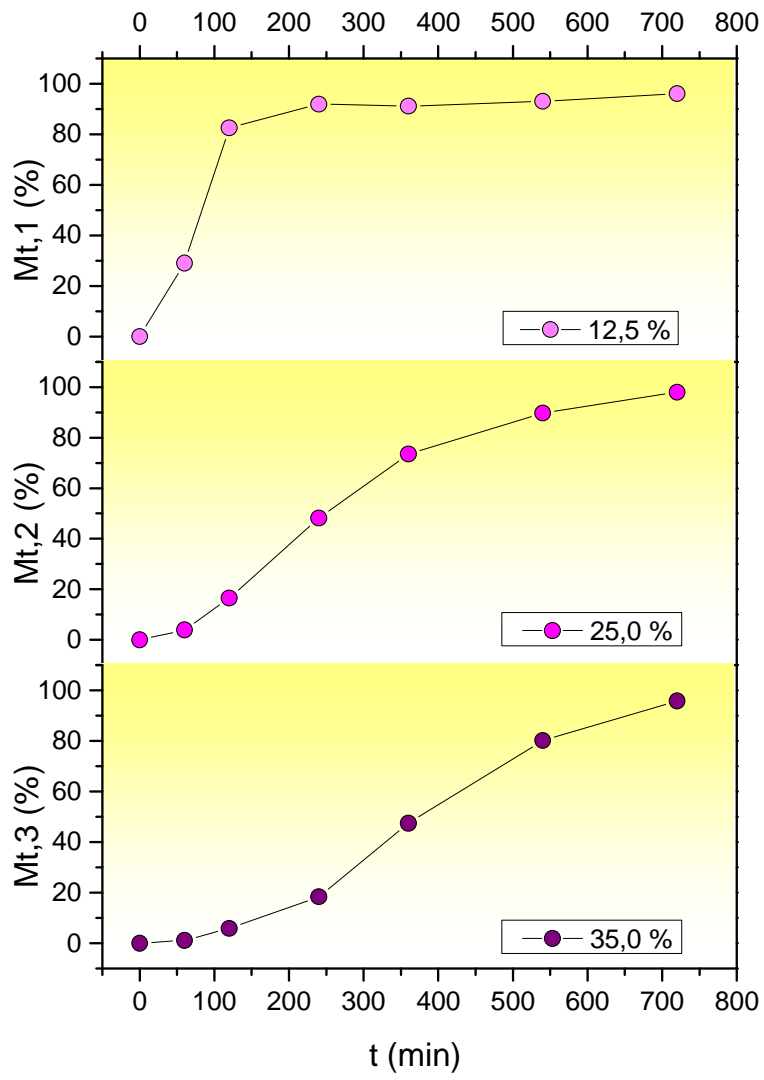
Měření množství uvolněné látky v procentech M_t (vždy průměrná hodnota z 6 měření, označeno postupně indexy 1, 2 a 3 pro procento obalu 12,5 %, 25 % a 35 %) v závislosti na čase t v minutách:

t (min)	60	120	240	360	540	720
$M_{t,1}$ (%)	29,0	82,5	91,9	91,1	93,0	96,0
$M_{t,2}$ (%)	4,0	16,5	48,1	73,5	89,7	98,0
$M_{t,3}$ (%)	1,1	5,8	18,4	47,5	80,2	95,8

Řešení:

Byly sestaveny grafy závislosti množství uvolněné glukózy na čase a poté bylo provedeno sloučení jednotlivých grafů do jednoho okna tak, aby bylo možné vizuálně porovnat jednotlivé křivky. Body pro jednotlivé vzorky jsou označeny barevně tak, aby zvyšující se intenzita barvy odpovídala rostoucímu množství obalu.

Na první pohled je jasné, že existuje vztah mezi celkovým množstvím uvolněné glukózy i hodnoty *lag time* a procentuálním zastoupením obalu pelet. Se zvyšujícím se podílem obalu viditelně roste hodnota *lag time* a zároveň dochází ke změně disolučního profilu směrem k vyšším hodnotám množství uvolněné glukózy v jednotlivých odběrových časech.



Úloha 7. Ternární graf

Zadání: Byla hodnocena doba, za níž dojde k rozpadu tablet u liquisolid systémů. Data popisují analýzu tablet o obsahu tří superdisintegrantů (Vivasol, Explotab, Kollidon), jež jsou zastoupeny v různých poměrech. Snahou je pomocí ternárního grafu zjistit, zda některá kombinace složek poskytuje výhodnou odezvu, čili ideálně co nejnižší dobu rozpadu, oproti případům, kdy byly hodnoceny tablety s obsahem pouze jednoho individuálního superdisintegrantu.

Data:

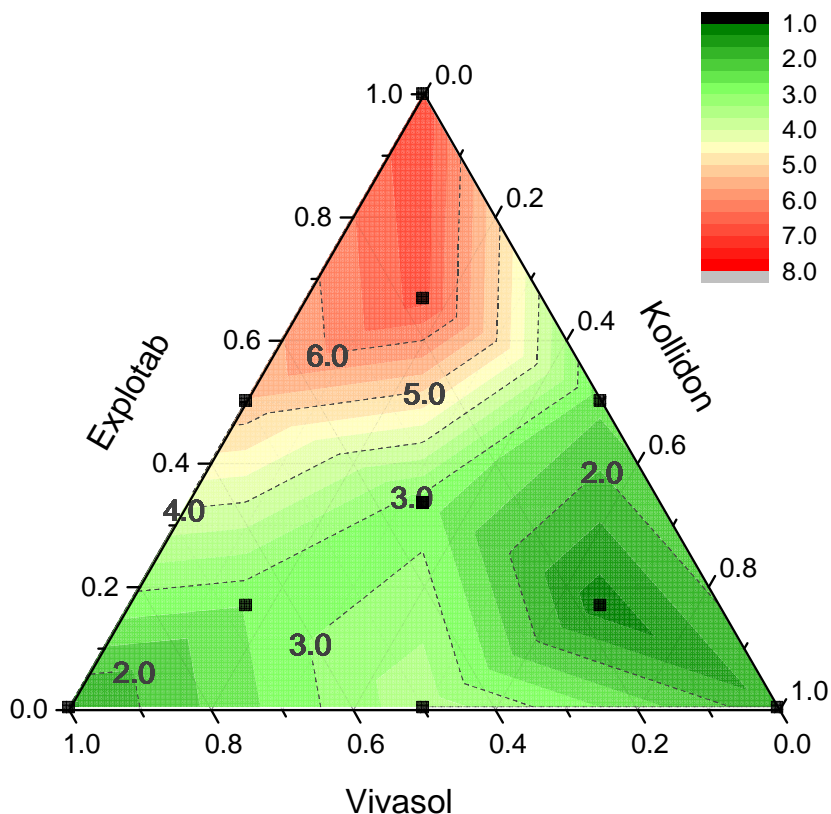
Měření času potřebného na rozpad tablety D_s v závislosti na poměrovém zastoupení jednotlivých superdisintegrantů ve směsi (V – Vivasol, E – Explotab, K – Kollidon); pro každou kombinaci bylo provedeno měření šesti tablet a zároveň pro středový bod byla pro zvýšení stability predikované odezvy opakována tato sada šesti měření v průběhu experimentu třikrát (jedna odlehlá hodnota vyloučena):

V	E	K	D_s (min)	V	E	K	D_s (min)	V	E	K	D_s (min)
1	1	1	0,85	1,5	1,5	0	2,42	1	1	1	2,20
1	1	1	0,88	1,5	1,5	0	2,80	1	1	1	3,37
1	1	1	1,10	1,5	1,5	0	6,02	1	1	1	3,72
1	1	1	1,45	1,5	1,5	0	6,32	1	1	1	4,17
1	1	1	1,82	1,5	1,5	0	7,13	1	1	1	4,37
1	1	1	2,05	1,5	0	1,5	7,15	0,5	0,5	2	0,92
3	0	0	0,75	1,5	0	1,5	2,07	0,5	0,5	2	0,97
3	0	0	0,87	1,5	0	1,5	3,18	0,5	0,5	2	1,08
3	0	0	1,40	1,5	0	1,5	3,28	0,5	0,5	2	1,08
3	0	0	2,12	1,5	0	1,5	3,42	0,5	0,5	2	1,33
3	0	0	2,22	1,5	0	1,5	4,42	0,5	0,5	2	1,42
3	0	0	2,28	0	1,5	1,5	5,02	0,5	2	0,5	5,02
0	3	0	2,13	0	1,5	1,5	1,83	0,5	2	0,5	5,23
0	3	0	4,68	0	1,5	1,5	2,03	0,5	2	0,5	5,80
0	3	0	5,53	0	1,5	1,5	2,23	0,5	2	0,5	7,47
0	3	0	6,47	0	1,5	1,5	2,58	0,5	2	0,5	8,50
0	3	0	10,72	0	1,5	1,5	2,93	0,5	2	0,5	8,98
0	3	0	12,30	1	1	1	3,07	2	0,5	0,5	2,40
0	0	3	1,50	1	1	1	3,42	2	0,5	0,5	2,47
0	0	3	1,70	1	1	1	3,47	2	0,5	0,5	2,67
0	0	3	1,75	1	1	1	3,62	2	0,5	0,5	2,77
0	0	3	1,80	1	1	1	3,92	2	0,5	0,5	2,83
0	0	3	1,92	1	1	1	4,73	2	0,5	0,5	2,98
0	0	3	1,93	1	1	1	1,42				

Řešení:

Byl sestaven ternární diagram pro zobrazení vztahu mezi dobou rozpadu tablety a jejím složením, jelikož jde o trojsložkovou směs. Vrcholy trojúhelníku odpovídají jednotlivým superdisintegrantům použitým při přípravě tablet (Vivasol, Explotab, Kollidon). Experimentální body jsou vyznačeny černými čtverci v prostoru grafu – jde o tři vzorky čistých látek, poté tři vzorky binárních směsí a čtyři vzorky ternárních směsí, v nichž je zahrnut také středový bod o kombinaci superdisintegrantů 1 : 1 : 1. Predikovaná doba rozpadu je v prostoru ternárního diagramu znázorněna barevnou paletou, v níž nejnižším hodnotám odpovídá zelená barva (žádoucí odezva) a nejvyšším hodnotám barva červená (nežádoucí odezva). Zároveň oblasti lišící se hodnotou doby rozpadu o jednotku jsou ohraničeny tečkovaně.

Optimální hodnotu doby rozpadu poskytuje ternární směs o převaze Kollidonu a menším zastoupením obou dalších disintegrantů (Vivasol, Explotab), v grafu je tato oblast znázorněna tmavě zeleně a odpovídá jí hodnota pro rozpad tablety menší než 2 minuty. Příznivou odezvu poskytuje také vzorek obsahující pouze Vivasol. Oproti tomu u tablet obsahujících Explotab v převaze nad ostatními dvěma superdisintegranty dochází k navýšení doby rozpadu až k hodnotám vyšším než 6 minut.



Úloha 8. Gadgety integrační, interpolační

Zadání: Úkolem je stanovit závislost molárního vodivosti Septonexu na odmocnině z koncentrace roztoku a dále takto konduktometricky zjistit kritickou micelární koncentraci (KMK) Septonexu. V bodě zlomu na příslušné křivce (tam, kde dochází k prudkému poklesu) odečítáme KMK.

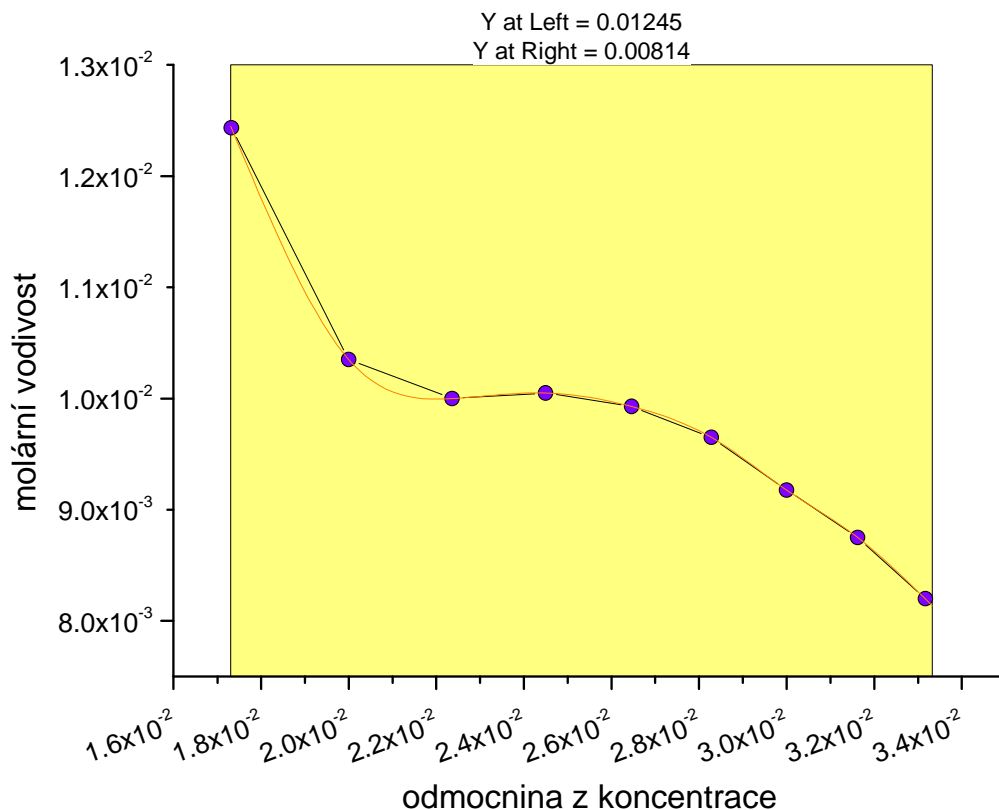
Data:

Stanovení molární vodivosti roztoku Septonexu λ v jednotkách $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ v závislosti na odmocnině z koncentrace roztoku $c^{1/2}$ v jednotkách $\text{mol}^{1/2} \cdot \text{dm}^{-3/2}$.

$c^{1/2}$ ($\text{mol}^{1/2} \cdot \text{dm}^{-3/2} \cdot 10^{-3}$)	17,3	20,0	22,4	24,5	26,5	28,3	30,0	31,6	33,2
λ ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-3}$)	12,43	10,35	10,00	10,05	9,93	9,65	9,18	8,75	8,20

Řešení:

V grafu je vynesena závislost molární vodivosti ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) na odmocnině z koncentrace ($\text{mol}^{1/2} \cdot \text{dm}^{-3/2}$). Pro proložení experimentálních bodů zde byl současně použit interpolační gadget v rozsahu celého měření. Hodnotu kritické micelární koncentrace odečítáme v bodě zlomu křivky, zde přibližně odpovídá koncentraci čtvrtého roztoku, tj. $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.



Úloha 9. Grafy exploratorní analýzy: krabicový, rozptýlení, maticový rozptylový

Zadání: Jedná se o stanovení prvků (hořčík, draslík, vápník) ve víně metodou ICP-MS (hmotnostní spektrometrie ve spojení s indukčně vázaným plazmatem). Vzorky vín pochází ze šesti vinařských podoblastí České republiky (litoměřická – LIT, mělnická – MEL, mikulovská – MIK, slovácká – SLO, velkopavlovická – VP a znojemská – ZNO). Snahou je pomocí grafů exploratorní analýzy zjistit, zda lze odlišit jednotlivé vinařské podoblasti, z nichž vzorky vín pochází, na základě zastoupení prvků Mg, K a Ca.

Data:

Měření koncentrace jednotlivých prvků (Mg, K, Ca) v jednotkách $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ pro vzorky vín určených vinařskou podoblastí:

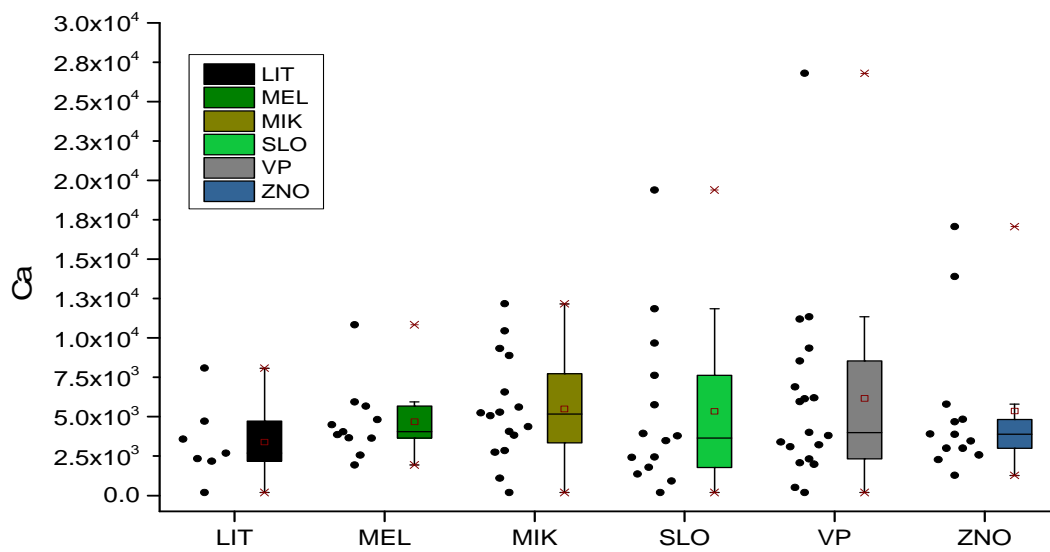
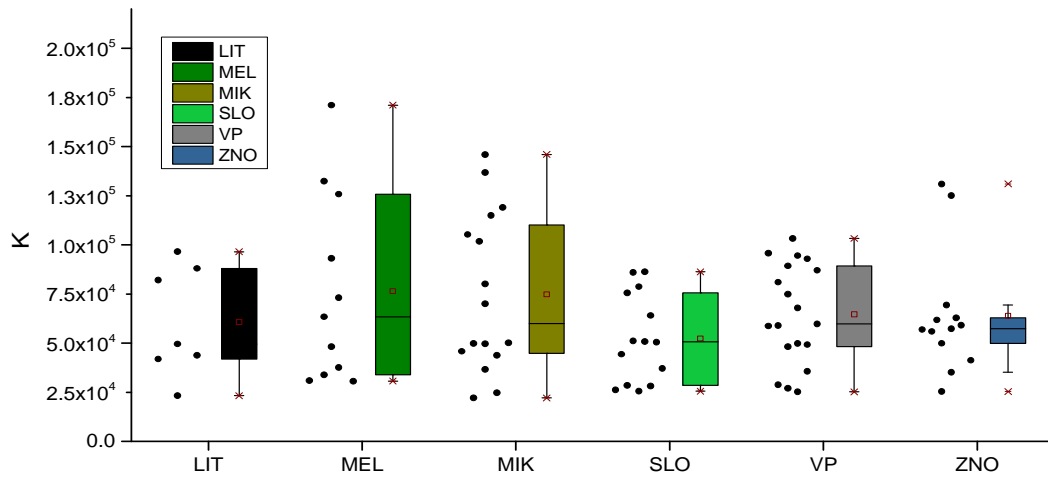
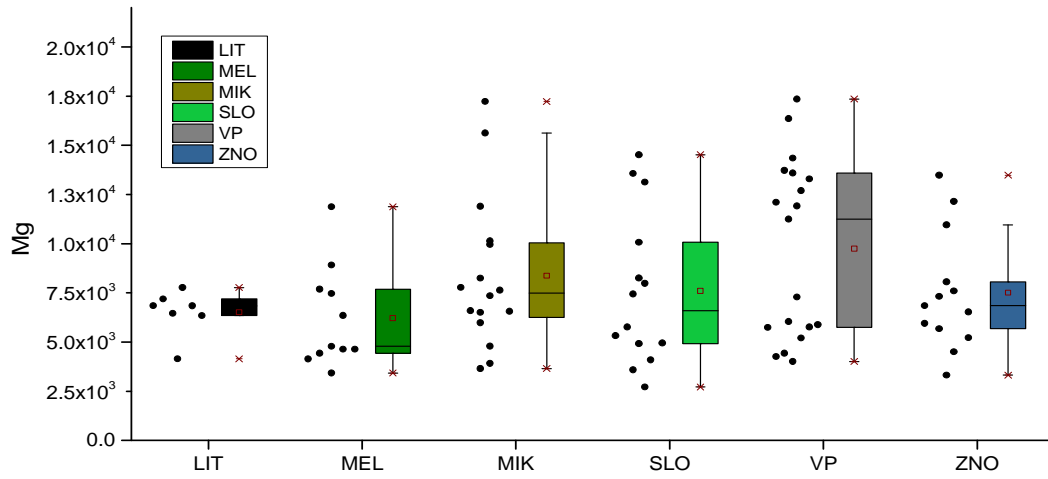
	Mg	K	Ca		Mg	K	Ca		Mg	K	Ca
LIT	7774	49576	4714	MIK	7634	49836	5607	VP	4259	28781	508
LIT	6457	41892	2178	MIK	6593	43766	3824	VP	14349	49223	6895
LIT	6843	43767	2338	MIK	3917	22159	190	VP	16361	58922	9355
LIT	4145	23218	190	MIK	3651	24766	1098	VP	5764	59728	3215
LIT	7193	96525	8082	MIK	6560	45820	5070	VP	6038	58702	1982
LIT	6343	82020	2690	MIK	5981	50087	4366	VP	13723	94519	11351
LIT	6854	88041	3573	MIK	7779	69965	5241	VP	11916	89295	11191
MEL	7469	73086	5942	SLO	13135	78767	11854	VP	12695	92921	6198
MEL	7686	63430	2556	SLO	14518	86294	19382	VP	11245	74900	8546
MEL	4782	37622	4046	SLO	7985	75612	5757	VP	5741	81026	3100
MEL	4428	33940	3657	SLO	7441	50773	2447	VP	5883	87044	3805
MEL	3426	30642	1939	SLO	13570	86024	7627	VP	12102	95759	3391
MEL	4634	48248	3640	SLO	10068	51172	9671	VP	13298	103263	5962
MEL	4138	30918	3861	SLO	8255	50475	3931	ZNO	7595	57389	4677
MEL	8915	125814	5668	SLO	4916	25556	190	ZNO	7324	49874	3878
MEL	11876	171063	10842	SLO	5763	64056	1783	ZNO	10959	69401	5791
MEL	6348	132411	4486	SLO	2716	28545	920	ZNO	8061	59097	2998
MEL	4638	93156	4819	SLO	4094	28122	3481	ZNO	4508	35200	3002
MIK	10143	145955	8888	SLO	3589	26243	1359	ZNO	3317	25388	2273
MIK	9958	136815	10446	SLO	5327	44380	2419	ZNO	6526	55947	1277
MIK	8246	115019	2851	SLO	4953	37100	3789	ZNO	6851	61840	3467
MIK	7354	101760	4062	VP	7288	49740	4003	ZNO	5676	41280	4837
MIK	6507	49705	5286	VP	4008	25239	2319	ZNO	12149	125104	13898
MIK	4788	36679	2745	VP	17351	67874	26790	ZNO	13480	130983	17065
MIK	17234	119057	9331	VP	13594	48230	6134	ZNO	5221	56920	3912
MIK	11901	80133	6563	VP	4429	27041	190	ZNO	5952	62861	2577
MIK	15628	105291	12163	VP	5203	35622	2075				

Řešení:

Pro obsah jednotlivých prvků ve vzorcích vín byly sestrojeny krabicové grafy s možnými odlehlými body vyznačenými křížkem. Střední krabicová část grafu je ohraničena prvním a třetím kvantilem, jako odhad střední hodnoty je použit medián (příčka v krabici), fousky potom vyznačují 5% a 95% kvantil. Průměr je vyznačen červeným čtverečkem. V grafu jsou také vždy nalevo od krabicového zobrazení vyneseny jednotlivé experimentální body usnadňující první vizuální závěry o rozložení dat.

Na první pohled je patrné, že se vína z šesti různých vinařských podoblastí liší obsahem hořčíku, draslíku i vápníku. Zároveň je však u většiny porovnávaných skupin možné říci, že rozsah naměřených dat je poměrně značný a krabice se překrývají, takže nelze potvrdit statistickou významnost rozdílu mezi skupinami. Také počet vzorků z jednotlivých vinařských podoblastí není stejný, zvláště u litoměřické podoblasti by bylo vhodné získat pro následné porovnání vyšší počet vzorků.

Jelikož se téměř ve všech srovnávaných skupinách vyskytují vzorky vína s vysokým obsahem daného prvku, rozdělení dat je spíše lognormální než normální a proto byla dále testována vhodnost využití logaritmické transformace.



Protože byla potvrzena výhodnost logaritmické transformace dat, bylo další zobrazení pomocí maticového rozptylového grafu provedeno až po tomto kroku přípravy dat. V histogramech na diagonále můžeme pozorovat experimentální rozložení dat s proložením červenou křivkou pro teoretické normální rozdělení. Je patrné, že data po logaritmické transformaci již lépe dodržují normální rozložení. V rozptylových grafech pro všechny tři kombinace prvků je zřejmé, že jednotlivé podoblasti netvoří v dvourozměrném prostoru žádné shluky a příslušné body jsou rozprostřeny spíše rovnoměrně (překryv barev), což platí pro všechny kombinace prvků. Pro odlišení podoblastí by tedy pravděpodobně bylo nutné použít vícerozměrnou analýzu.

