

UNIVERZITA PARDUBICE
Fakulta chemicko-technologická
Katedra analytické chemie

*Licenční studium Pythagoras – Statistické zpracování
experimentálních dat*

Semestrální práce
Kalibrace a limity její přesnosti

vypracoval:
Ing. David Dušek
*Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v.v.i.
Výzkumná stanice Opočno*

květen 2010

OBSAH

Úloha 1	2
Zadání	2
Řešení	2
Závěr	3
Úloha 2	6
Zadání	6
Řešení	6
Závěr	7

Úloha 1

Zadání

Jelikož autor práce nemá k dispozici žádná vhodná data ze svého pracoviště, použil data z Kompendia statistického zpracování dat. V úloze K6.19 je stanoven obsah sodíku v jehličí plamenovou fotometrií. Úkolem je sestavit kalibrační model, určit jeho parametry, stanovit limitu detekce a stanovit koncentraci sodíku u neznámých vzorků, jež vykazovali výchyly $y = 2250, 2360, 2410$ a 2650 jednotek.

Tab. 1

Vstupní data úlohy K6.19, x-koncentrace [mg/ml], y-signál

x	y	x	y	x	y	x	y
0.0000	112	0.0100	655	0.0300	1680	0.0480	2350
0.0010	166	0.0150	917	0.0330	1780	0.0500	2420
0.0015	193	0.0200	1170	0.0350	1890		
0.0025	220	0.0250	1420	0.0400	2060		
0.0050	380	0.0280	1570	0.0430	2190		

Řešení

K výpočtu byl použit QC-Expert 3.1.

Tab. 2

Parametry kalibračního modelu

Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
β_0	93.545	7.690	77.052	110.039
β_1	59927.786	811.256	58187.815	61667.758
β_2	-264700.417	16747.199	-300619.586	-228781.248

Tab. 3

Kalibrační meze pro závislou proměnnou

Metoda	Yc	Yd	Yq
Metoda podle ISO 11843-2	154.053	84.133	214.560
Přímá metoda analytu	117.637	140.347	162.442
Přímá metoda signálu, IUPAC	117.637	141.004	163.695
Kombinovaná metoda Ebel,Kamm	116.933	140.320	162.416
Metoda K*Sigma z regrese	117.637	141.729	165.821
Metoda K*Sigma, ACS	124.157	154.768	185.379

Tab. 4

Kalibrační meze pro nezávislou proměnnou

Metoda	Xc	Xd	Xq
Metoda podle ISO 11843-2	-0.00013	-0.00016	-0.00026
Přímá metoda analytu	0.00040	0.00078	0.00116
Přímá metoda signálu, IUPAC	0.00040	0.00079	0.00118
Kombinovaná metoda Ebel,Kamm	0.00039	0.00078	0.00116
Metoda K*Sigma z regrese	0.00040	0.00081	0.00121
Metoda K*Sigma, ACS	0.00051	0.00103	0.00154

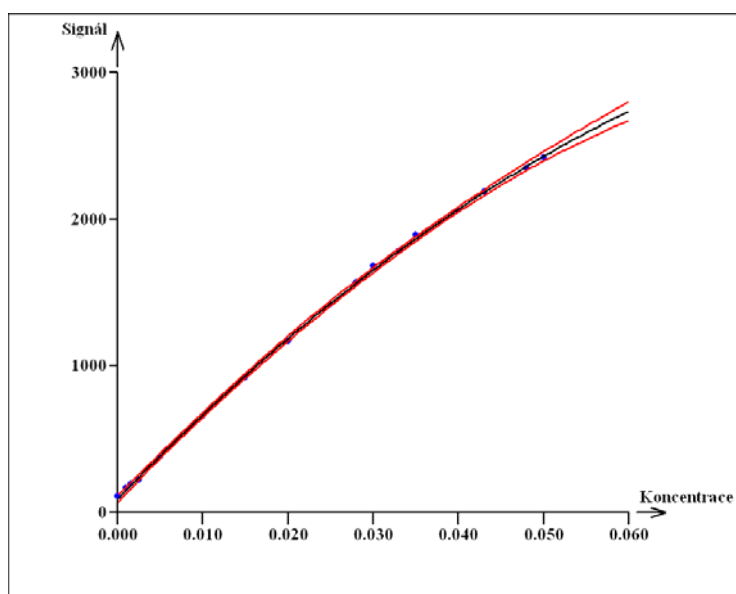
Tab. 5

Kalibrační tabulka

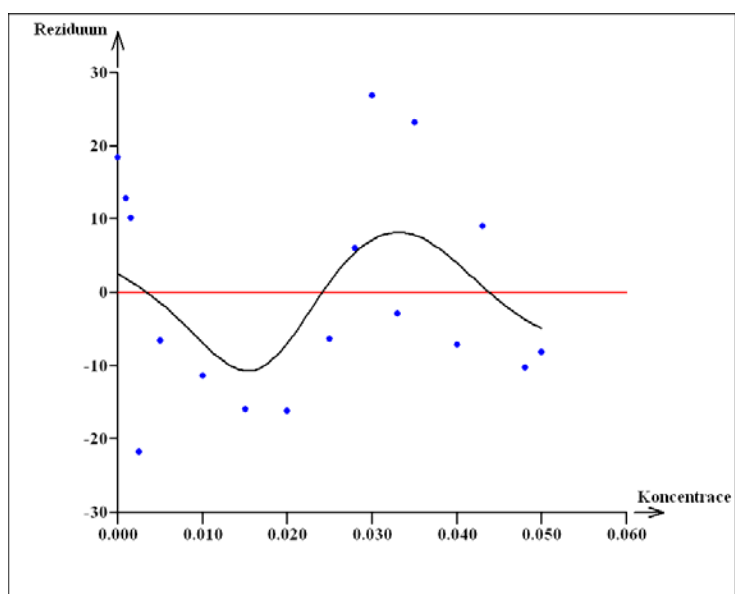
Číslo vzorku	Zpětný odhad	Spodní mez	Horní mez	Naměřené hodnoty
1	0.04488	0.04430	0.04551	2250
2	0.04799	0.04725	0.04885	2360
3	0.04946	0.04861	0.05044	2410
4	0.05702	0.05545	0.05905	2650

Závěr

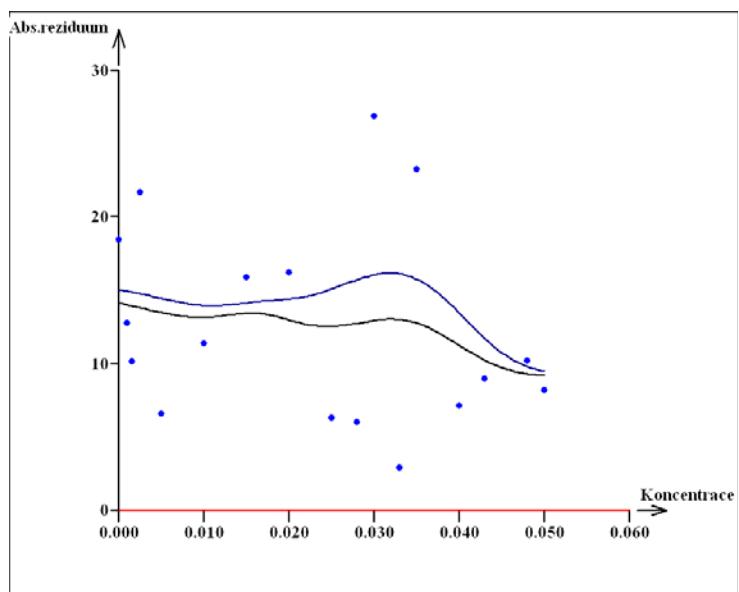
Byl zvolen kvadratický kalibrační model $y = 93.545 + 59927.786x - 264700.417x^2$. Všechny regresní koeficienty kalibračního modelu jsou statisticky významné (tab. 1). Dále byly stanoveny kritické hodnoty (c-nejmenší hodnota rozeznatelná od šumu), limita detekce (d-hodnota, nad níž můžeme s pravděpodobností $1-\alpha$ prokázat přítomnost vzorku) a mez kvalifikace (q-hodnota, nad níž lze stanovit skutečnou hodnotu s relativní chybou menší než α) pro závislou (tab. 3) i nezávislou (tab. 4) proměnnou šesti různými metodami. Ze všech těchto hodnot je patrné (s výjimkou Y_d stanovenou metodou ISO), že nejmenší hodnota signálu 112 je neměřitelná. Byla stanovena koncentrace sodíku pro čtyři neznámé vzorky spolu s jejich 95% konfidenčními intervaly (tab. 5). Konfidenční intervaly kalibrační křivky jsou poměrně úzké (obr. 1). Graf reziduí s neparametrickým jádrovým modelem nicméně vykazuje poměrně výrazný trend, který nesevědí o optimálně zvoleném modelu (obr. 2). Model kvadratického nebo kubického splinu, který nabízí ADSTAT, by byl možná vhodnější. Graf absolutních reziduí nesevědí o výrazné heteroskedasticitě (obr. 3).



Obr. 1
Graf kalibrační závislosti (QC-Expert)



Obr. 2
Graf reziduí (QC-Expert)



Obr. 3
Graf absolutních reziduí

Úloha 2

Zadání

Jelikož autor práce nemá k dispozici žádná vhodná data ze svého pracoviště, použil data z Kompendia statistického zpracování dat. V úloze K6.83 je spektrofotometricky stanoven obsah fosforu v rostlině. Úkolem je sestavit kalibrační model, určit jeho parametry, stanovit limitu detekce a stanovit koncentraci fosforu u neznámých vzorků pro absorbance 0.045, 0.125 a 0.250.

Tab. 6

Vstupní data K6.83, x-koncentrace [$\mu\text{g/ml}$], y-absorbance

x	0.1	0.15	0.2	0.25	0.4	0.5	0.6	0.8	1
y	0.041	0.054	0.069	0.084	0.13	0.158	0.188	0.243	0.299

Řešení

K výpočtu byl použit QC-Expert 3.1.

Tab. 7

Parametry kalibračního modelu

Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
β_0	0.00907	0.00102	0.00657	0.01157
β_1	0.30708	0.00479	0.29535	0.31879
β_2	-0.01728	0.00439	-0.02801	-0.00653

Tab. 8

Kalibrační meze pro závislou proměnnou

Metoda	Y_c	Y_d	Y_q
Metoda podle ISO 11843-2	0.07212	0.08925	0.13517
Přímá metoda analytu	0.01255	0.01571	0.01875
Přímá metoda signálu, IUPAC	0.01255	0.01586	0.01902
Kombinovaná metoda Ebel,Kamm	0.01239	0.01571	0.01874
Metoda $K \cdot \text{Sigma}$ z regrese	0.01255	0.01603	0.01950
Metoda $K \cdot \text{Sigma}$, ACS	0.01101	0.01294	0.01487

Tab. 9

Kalibrační meze pro nezávislou proměnnou

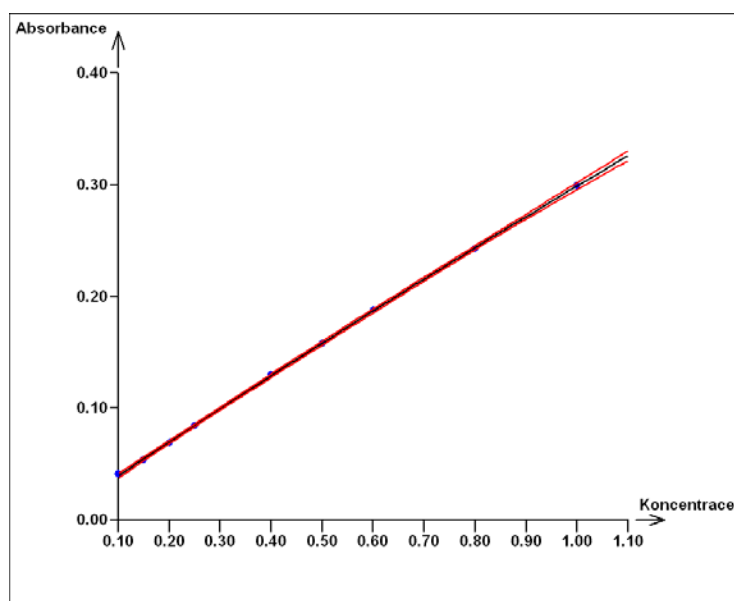
Metoda	X_c	X_d	X_q
Metoda podle ISO 11843-2	0.23136	0.26506	0.46271
Přímá metoda analytu	0.01133	0.02166	0.03156
Přímá metoda signálu, IUPAC	0.01133	0.02213	0.03245
Kombinovaná metoda Ebel,Kamm	0.01081	0.02164	0.03154
Metoda $K \cdot \text{Sigma}$ z regrese	0.01133	0.02267	0.03402
Metoda $K \cdot \text{Sigma}$, ACS	0.00629	0.01258	0.01888

Tab. 10
Kalibrační tabulka

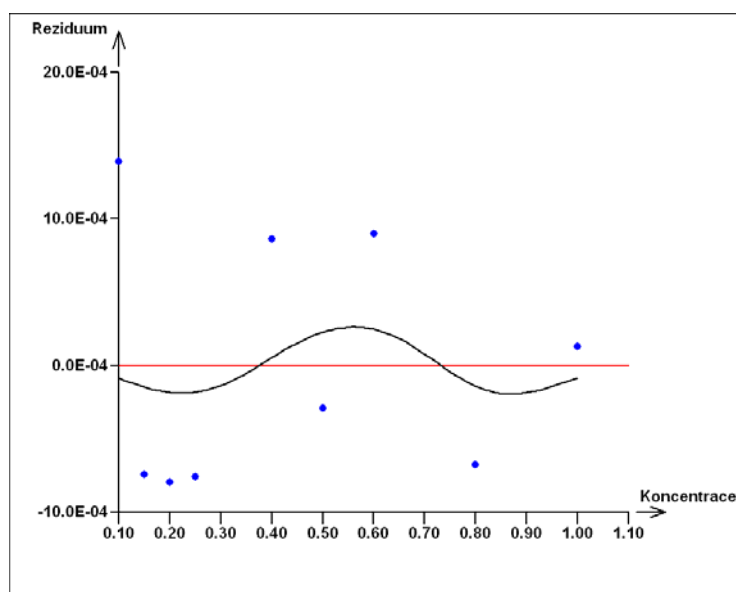
Číslo vzorku	Zpětný odhad	Spodní mez	Horní mez	Naměřené hodnoty
1	0.11777	0.11083	0.12430	0.045
2	0.38589	0.38061	0.39126	0.125
3	0.82266	0.81615	0.82929	0.250

Závěr

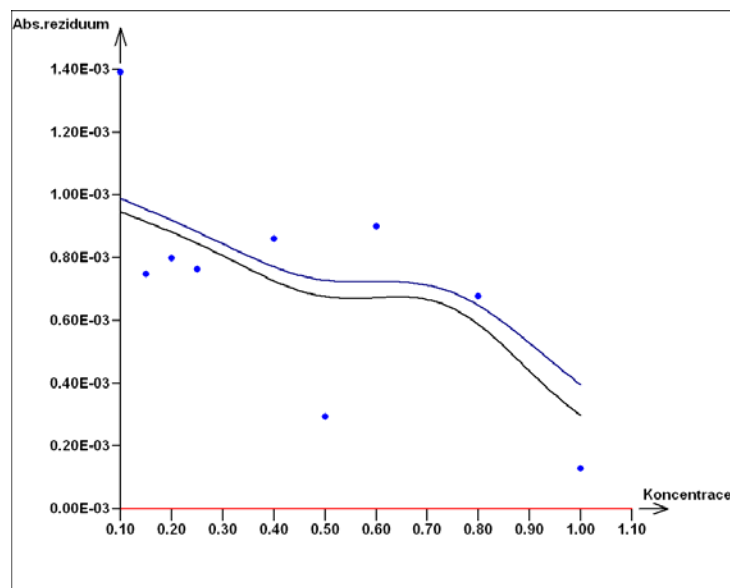
Byl zvolen kvadratický kalibrační model $y = 0.00907 + 0.30708x - 0.01728x^2$. Všechny regresní koeficienty kalibračního modelu jsou statisticky významné (tab. 7). Dále byly stanoveny kritické hodnoty (c), limita detekce (d) a mez kvalifikace (q) pro závislou (tab. 8) i nezávislou (tab. 9) proměnnou šesti různými metodami. Byla stanovena koncentrace fosforu pro tři neznámé vzorky spolu s jejich 95% konfidenčními intervaly (tab. 10). Konfidenční intervaly kalibrační křivky jsou poměrně úzké (obr. 4). Graf reziduí s neparametrickým jádrovým modelem nevykazuje výrazný trend a model je zřejmě vhodně zvolen (obr. 5). Graf absolutních reziduí nese svědčí o výrazné heteroskedasticitě i když rezidua vykazují nepatrný pokles s rostoucí koncentrací fosforu (obr. 6).



Obr. 4
Graf kalibrační závislosti (QC-Expert)



Obr. 5
Graf reziduí (QC-Expert)



Obr. 6
Graf absolutních reziduí (QC-Expert)