

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko – technologická

Katedra analytické chemie

Licenční studium chemometrie

Statistické zpracování dat

Kalibrace a limity její přesnosti

**Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě
Odbor hygienických laboratoří Karviná**

V Karviné dne 10.9.2005

Ing. Miluše Galuszková

Předmět:

2.2 Kalibrace a limity její přesnosti

Přednášející: Prof.RNDr. Milan Meloun, DrSc.

Obsah

Úloha 1. Lineární kalibrace:.

Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců	3
Regresní diagnostika	6
Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců po odstranění vlivných bodů	8
Závěr	10

Úloha 2. Nelineární kalibrace:

Kalibrace kvadratický spline	10
Závěr	13

Úloha 3. Rozlišení mezi lineární a nelineární kalibrací:

Regresní diagnostika	14
Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců	16
Kalibrace kvadratický spline	18
Kalibrace kvadratický spline 6 uzlů	19
Závěr	20

Úloha 1. Lineární kalibrace:

U přímkové kalibrační závislosti vyčíslete bodový a intervalový odhad pro tři neznámé koncentrace a současně vyčíslete i limity přesnosti.

Zadání

Stanovení oxidů dusíku (NO_x) v ovzduší se provádí fotometrickou metodou. Určete kalibrační přímkou, kde x je koncentrace NO_x v $\mu\text{g/ml}$ a y je absorbance barevné reakce NO_x s činidly při vlnové délce 540 nm.

Z kalibrační křivky pak odhadněte koncentraci NO_x (x_1, x_2, x_3) ve vzorcích, u kterých byla naměřena absorbance $y_1 = 0,227, y_2 = 0,031, y_3 = 0,454$

Data:

x ($\mu\text{g/ml}$)	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60
y	0,059	0,089	0,122	0,157	0,187
x ($\mu\text{g/ml}$)	0,80	1,00	1,20	1,40	1,60
y	0,246	0,308	0,372	0,426	0,480

Program: **ADSTAT**
Modul: **Kalibrace**

Řešení: **1.Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců**

2.Regresní diagnostika

Vyšetření vlivných bodů pomocí diagnostických grafů

3.Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců po odstranění vlivných bodů

1. Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců

Název: **NO_x v ovzduší**

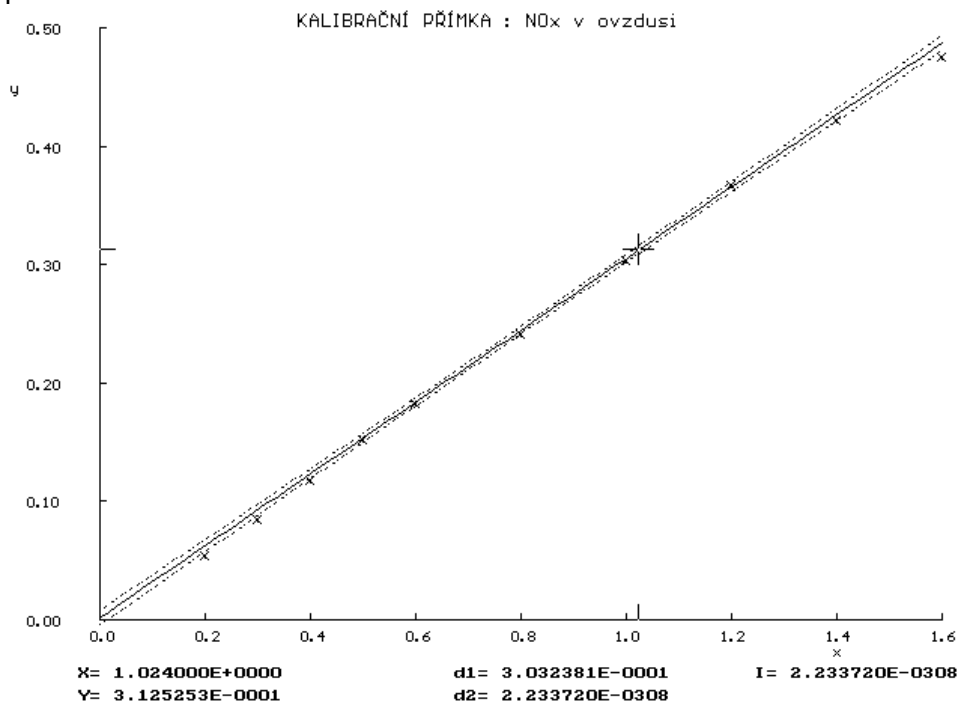
Program: **ADSTAT**
Modul: **Kalibrace**

V S T U P

PODMÍNKY

Hladina významnosti, alpha : 0.050
Počet bodů, n : 10
Kvantil Studentova rozdělení $t(1-\alpha, n-m)$: 2.306
Jméno výstupního souboru : NOX.TXT

VÝSTUP



Obr.1 Kalibrační přímka 1

STATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY PROMĚNNÝCH:

Proměnná	Průměr	Směrodatná odchylka	Var.koef		
x	8.0000E-0	4.8305E-01	60.381		
y	2.4460E-01	1.4653E-01	59.908		
Součty čtverců					
Sxx:	2.1000E+00	Syy:	1.9325E-01	Sxy:	6.3680E-01
SumX ² :	8.5000E+00	SumY ² :	7.9154E-01	SumXY:	2.5936E+00
Korelační koeficient:	0.99961				

PARAMETRY KALIBRACE:

Parametr	Odhad	Směrodatná odchylka	Test H ₀ : B _[j] = 0 vs. H _A : B _[j] <> 0		
			t-kritérium	Hypotéza H ₀	Hladina významnosti
úsek	2.0095E-03	2.7584E-03	7.2852E-01	Akceptována	0,487
Směrnice	3.0324E-01	2.9919E-03	1.0135E+02	Zamítnuta	0,000

ANALÝZA REZIDUÍ:

Bod i	Měřená hodnota yexp[i]	Predikovaná hodnota yvyp[i]	Absolutní reziduum e[i]	Relativní reziduum er[i]
1	5.9000E-02	6.2657E-02	3.6571E-03	6.1986E+00
2	8.9000E-02	9.2981E-02	3.9810E-03	4.4730E+00
3	1.2200E-01	1.2330E-01	1.3048E-03	1.0695E+00
4	1.5700E-01	1.5363E-01	-3.3714E-03	-2.1474E+00
5	1.8700E-01	1.8395E-01	-3.0476E-03	-1.6297E+00
6	2.4600E-01	2.4460E-01	-1.4000E-03	-5.6911E-01
7	3.0800E-01	3.0525E-01	-2.7524E-03	-8.9363E-01
8	3.7200E-01	3.6590E-01	-6.1048E-03	-1.6411E+00
9	4.2600E-01	4.2654E-01	5.4285E-04	1.2743E-01
10	4.8000E-01	4.8719E-01	7.1905E-03	1.4980E+00

Reziduální součet čtverců RSC	5038E-04
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me	3.3352E-03
Průměr relativních reziduí, Mer[%]	2.025
Odhad reziduálního rozptylu, s ² (e)	1.8798E-05
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e)	4.3356E-03

KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň	yc:	8.3703E-03	xc:	2.0976E-02
Limita detekce	yd:	1.4486E-02	xd:	4.1146E-02
Mez stanovitelnosti	ys:	5.1387E-02	xs:	1.6283E-01

KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota	Přímý odhad	Naszodiho odhad	Konfidenční interval	
yexp[i]	xvyp[i]	xvyp[i]	dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
2.2700E-01	7.4196E-01	7.4197E-01	7.0735E-01	7.7656E-01
3.1000E-02	9.5603E-02	9.5672E-02	5.7490E-02	1.3372E-01
4.5400E-01	1.4905E+0	1.4905E+0	1.4526E+0	1.5285E+00

2. Regresní diagnostika

Vyšetření vlivných bodů pomocí diagnostických grafů

Program: ADSTAT
Modul: LINEÁRNÍ REGRESE
Regresní diagnostika

Název: NOx1

VSTUP

ZVOLENÁ STRATEGIE REGRESNÍ ANALÝZY:

Omezení, P : 1.0000E-34

Transformace : Ne

Váhy : Ne

Absolutní člen zahrnut: Ano

PODMÍNKY A KVANTILY PRO STATISTICKÉ TESTY:

Hladina významnosti, alfa : 0.050

Počet bodů, n : 10

Počet parametrů, m : 2

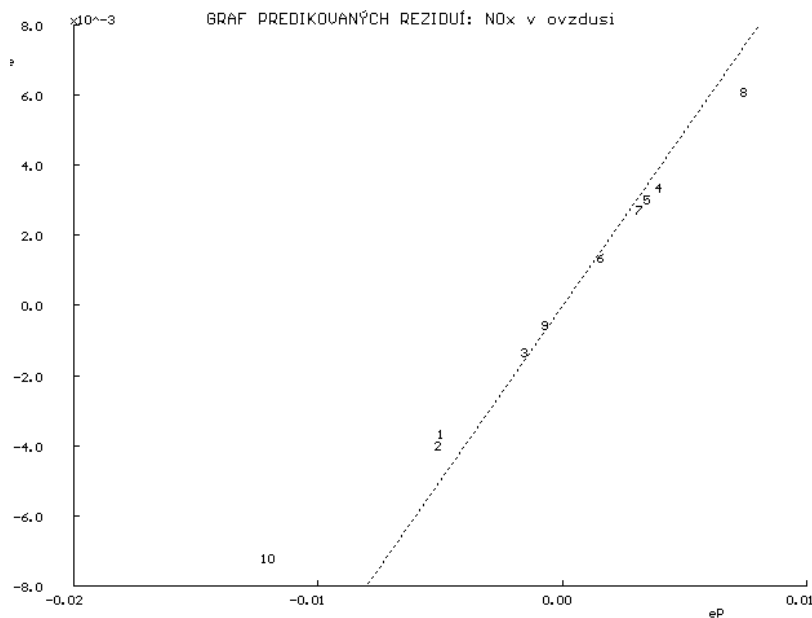
Kvantil Studentova rozdělení $t(1-\alpha/2, n-m)$: 2.306

Kvantil rozd. χ^2 -kvadrát $\chi^2(1-\alpha, m)$: 5.991

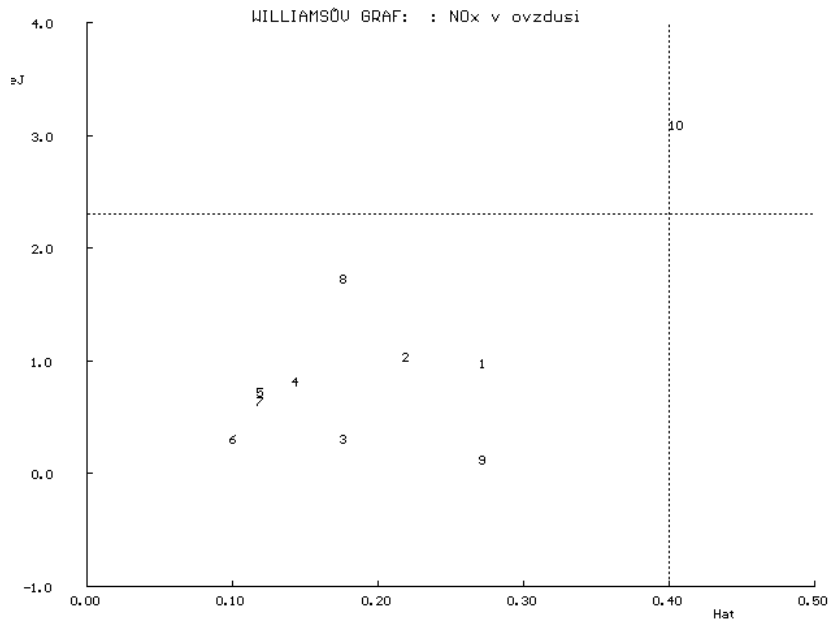
INDIKACE VLVNÝCH BODŮ:

Bod i	Standardizované reziduum eS[i]	Jackknife reziduum eJ[i]	Predikované reziduum eP[i]	Diagonální prvky H[i,i]
10	-2.1496E+00	-3.0939E+00*	-1.2080E-02	4.0476E-01*

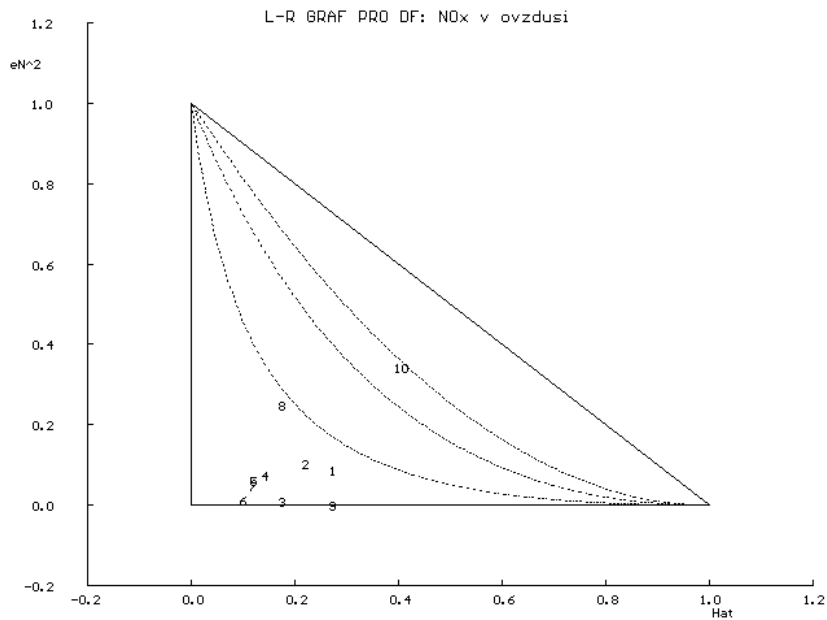
(*indikuje odlehlý nebo vlivný bod)



Obr.2 Graf predikovaných reziduí



Obr.3 Williamsův graf



Obr.4 L – R graf

Závěr vyšetření vlivných bodů pomocí diagnostických grafů:

V datech se vyskytuje podezřelý bod č.8.

Odlehlý bod č.10 ze souboru odstraníme a z takto upravených dat získáme kalibrační přímku a vypočteme limitu detekce a neznámé koncentrace x_1, x_2, x_3 .

3. Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců

Název: NOx v ovzduší

Program: ADSTAT
Modul: Kalibrace

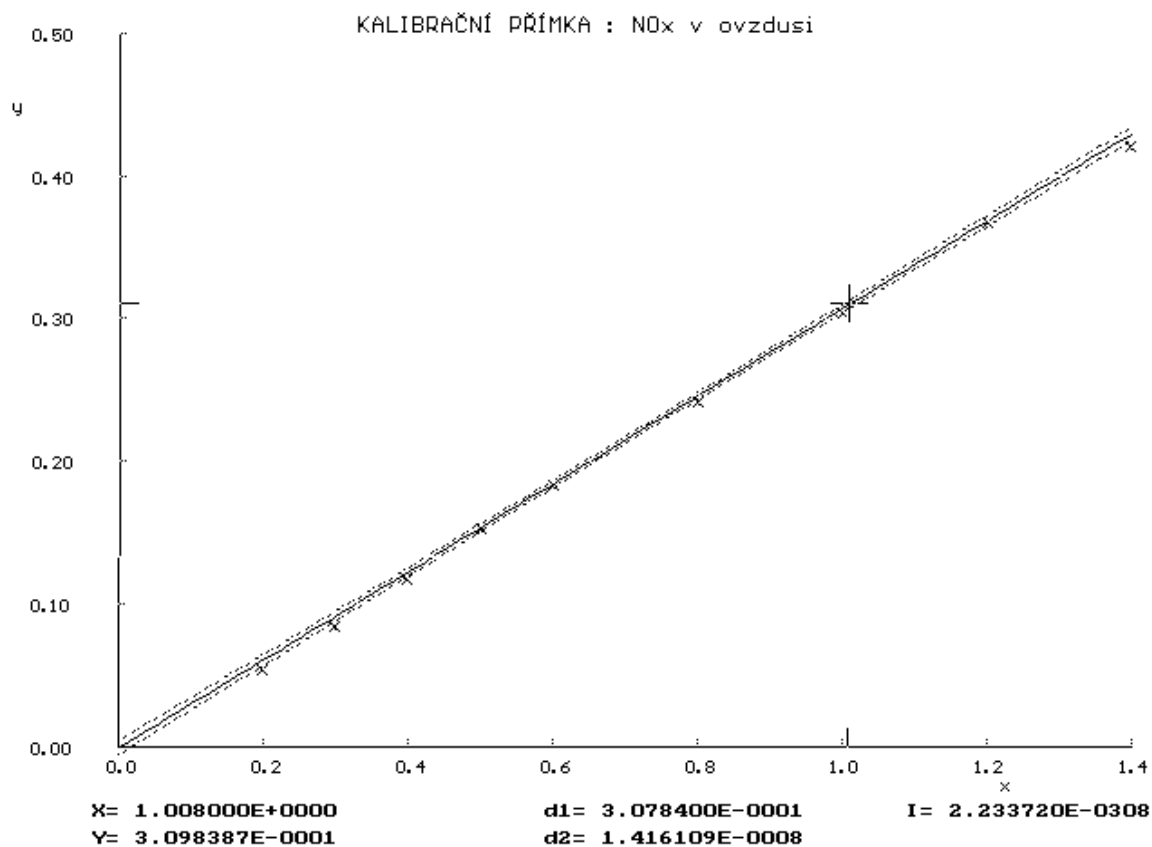
VSTUP

PODMÍNKY

Hladina významnosti, alpha : 0.050
Počet bodů, n : 9
Kvantil Studentova rozdělení t(1-alpha,n-m) : 2.365
Jméno výstupního souboru : NOX1.TXT

VSTUPNÍ DATA

x (µg/ml)	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60
y	0,059	0,089	0,122	0,157	0,187
x (µg/ml)	0,80	1,00	1,20	1,40	
y	0,246	0,308	0,372	0,426	



Obr.5 Kalibrační přímka 2

V Ý S T U P

STATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY PROMĚNNÝCH:

Proměnná	Průměr	Směrodatná odchylka	Var.koef		
x	7.1111E-01	4.1667E-01	58.594		
y	2.1844E-01	1.2830E-01	58.732		
Součty čtverců					
Sxx:	1.3889E+00	Syy:	1.3168E-01	Sxy:	4.2756E-01
SumX^2:	5.9400E+00	SumY^2:	5.6114E-01	SumXY:	1.8256E+00
Korelační koeficient:	0.99976				

PARAMETRY KALIBRACE:

			Test H0: B[j] = 0 vs. HA: B[j] <> 0		
Parametr	Odhad	Směrodatná odchylka	t-kritérium	Hypotéza H0	Hladina významnosti
úsek	-4.6400E-04	2.0766E-03	2.2345E-01	Akceptována	0.830
Směrnice	3.0784E-01	2.5561E-03	1.2044E+02	Zamítnuta	0.000

ANALÝZA REZIDUÍ:

Bod i	Měřená hodnota yexp[i]	Predikovaná hodnota yvp[i]	Absolutní reziduum e[i]	Relativní reziduum er[i]
1	5.9000E-02	6.1104E-02	2.1040E-03	3.5661E+00
2	8.9000E-02	9.1888E-02	2.8880E-03	3.2449E+00
3	1.2200E-01	1.2267E-01	6.7200E-04	5.5082E-01
4	1.5700E-01	1.5346E-01	-3.5440E-03	-2.2573E+00
5	1.8700E-01	1.8424E-01	-2.7600E-03	-1.4759E+00
6	2.4600E-01	2.4581E-01	-1.9200E-04	-7.8050E-02
7	3.0800E-01	3.0738E-01	-6.2400E-04	-2.0260E-01
8	3.7200E-01	3.6894E-01	-3.0560E-03	-8.2150E-01
9	4.2600E-01	4.3051E-01	4.5120E-03	1.0592E+00

Reziduální součet čtverců RSC	6.3520E-05
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me	2.2613E-03
Průměr relativních reziduí, Mer[%]	1.473
Odhad reziduálního rozptylu, s^2(e)	9.0743E-06
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e)	3.0124E-03

KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň	yc:	4.4463E-03	xc:	1.5951E-02
Limita detekce	yd:	9.1915E-03	xd:	3.1365E-02
Mez stanovitelnosti	ys:	3.6587E-02	xs:	1.2036E-01

KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota	Přímý odhad	Naszodiho odhad	Konfidenční interval	
			dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
yexp[i]	xvyp[i]	xvyp[i]		
2.2700E-01	7.3890E-01	7.3890E-01	7.1451E-01	7.6330E-01
3.1000E-02	1.0221E-01	1.0225E-01	7.5046E-02	1.2937E-01
4.5400E-01	1.4763E+00	1.4762E+00	1.4477E+00	1.5049E+00

Závěr kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců:

Odstraněním vlivného bodu č.10 jsme dosáhli laboratoří požadovanou limitu detekce $y_d = 0,01$, $x_d = 0,03$.

Závěr:

V tabulce jsou uvedeny bodové a intervalové odhady pro tři neznámé koncentrace, které jsme vyčíslili z přímkové kalibrační závislosti:

vzorek	absorbance	přímý odhad µg/ml	Naszodiho odhad µg/ml	intervalový odhad / µg/ml	
				dolní mez	horní mez
1	0,227	0,739	0,739	0,715	0,763
2	0,031	0,102	0,102	0,075	0,129
3	0,454	1,48	1,48	1,45	1,50

Limity přesnosti kalibrační přímkou stanovení NO_x v ovzduší jsou:

limita detekce	yd:	9.1915E-03	xd:	3.1365E-02
mez stanovitelnosti	ys:	3.6587E-02	xs:	1.2036E-01

Úloha 2. Nelineární kalibrace:

U nelineární (křivkové) kalibrační závislosti vyčíslete bodový a intervalový odhad pro tři neznámé koncentrace a současně vyčíslete i limity přesnosti.

Zadání

Vápník v podzemních vodách se stanovuje metodou AAS. Jedná se o nelineární kalibraci.

Vytvořte kalibrační křivku, kde x je koncentrace vápníku v mg/l a y je absorbance.

Z kalibrační křivky pak odhadněte koncentraci vápníku x (x_1, x_2, x_3) vzorcích, u kterých byla naměřena absorbance $y_1 = 0,084, y_2 = 0,216, y_3 = 0,423$

Data:

x (mg/l)	5,00	10,0	15,0	20,0	25,0
y	0,084	0,132	0,221	0,280	0,346
x (mg/l)	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0
y	0,419	0,519	0,602	0,654	0,695

Program: **ADSTAT**
Modul: **Kalibrace**

Řešení: **Kvadratický spline**

Název: Vapnik v podzemnich vodach

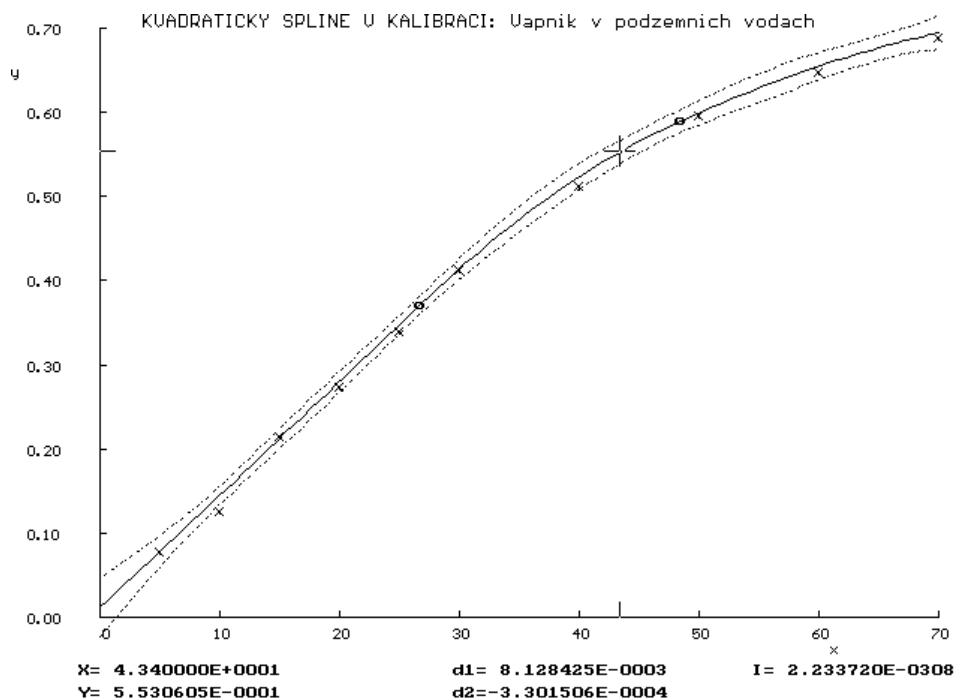
V S T U P

PODMÍNKY:

Počet bodů, n : 10
Počet uzlů, m : 2
Strategie výběru uzlů : Konstantní uzlové intervaly
Jméno výstupního souboru : VAPNIK.TXT

HODNOTY UZLŮ:

a :5.0000E+00 k[1] : 2.6667E+01 k[2] : 4.8333E+01
b : 7.0000E+01



Obr.1 Kalibrační křivka

V Ý S T U P

PARAMETRY KALIBRACE:

Koeficienty rovnice: $f[i]*x^2+g[i]*x+h[i]$ pro $k[i-1] < x \leq k[i]$

k[i]	f[i]	g[i]	h[i]
2.6667E+01	7.4825E-06	1.3254E-02	1.2065E-02
4.8333E+01	-1.6508E-04	2.2457E-02	-1.1064E-01
7.0000E+01	-7.4940E-05	1.3744E-02	9.9923E-02

ANALÝZA REZIDUÍ:

Bod i	Měřená hodnota yexp[i]	Predikovaná hodnota yvyp[i]	Absolutní reziduum e[i]	Relativní reziduum er[i]
1	8.4000E-02	7.8522E-02	-5.4781E-03	-6.9766E+00
2	1.3200E-01	1.4535E-01	1.3352E-02	9.1862E+00
3	2.2100E-0	2.1256E-01	-8.4429E-03	-3.9721E+00
4	2.8000E-01	2.8014E-01	1.3594E-04	4.8528E-02
5	3.4600E-01	3.4809E-01	2.0889E-03	6.0011E-01
6	4.1900E-01	4.1450E-01	-4.5013E-03	-1.0860E+00
7	5.1900E-01	5.2352E-01	4.5156E-03	8.6255E-01
8	6.0200E-01	5.9977E-01	-2.2322E-03	-3.7218E-01
9	6.5400E-01	6.5477E-01	7.7254E-04	1.1799E-01
10	6.9500E-01	6.9479E-01	-2.1078E-04	-3.0338E-02

Reziduální součet čtverců RSC	3.3024E-04
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me	4.1731E-03
Průměr relativních reziduí, Mer[%]	2.325
Odhad reziduálního rozptylu, s ² (e)	6.6048E-05
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e)	8.1270E-03

ANALÝZA DERIVACÍ A INTEGRÁLŮ:

Bod i	Predikovaná hodnota Yvyp[i]	První derivace der1[i]	Druhá derivace der2[i]	Integrál int[i]
1	7.8522E-02	1.3329E-02	1.4965E-05	2.2337E-08
2	1.4535E-01	1.3404E-02	1.4965E-05	5.5953E-01
3	2.1256E-01	1.3478E-02	1.4965E-05	1.4541E+00
4	2.8014E-01	1.3553E-02	1.4965E-05	2.6857E+00
5	3.4809E-01	1.3628E-02	1.4965E-05	4.2561E+00
6	4.1450E-01	1.2552E-02	-3.3015E-04	6.1651E+00
7	5.2352E-01	9.2509E-03	-3.3015E-04	1.0883E+01
8	5.9977E-01	6.2499E-03	-1.4988E-04	1.6526E+01
9	6.5477E-01	4.7511E-03	-1.4988E-04	2.2811E+01
10	6.9479E-01	3.2523E-03	-1.4988E-04	2.9571E+01

KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň	yc:	4.746861E-02	xc:	2.667142E+00
Limita detekce	yd:	6.825141E-02	xd:	4.229115E+00

KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota	Inverzní odhad	Konfidenční interval	
		dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
yexp[i]	xvyp[i]		
8.400000E-02	5.410909E+00	3.746455E+00	6.554314E+00
2.160000E-01	1.525540E+01	1.438766E+01	1.616120E+01
4.230000E-01	3.068341E+01	2.969711E+01	1.048561E+02

Závěr:

V tabulce jsou uvedeny bodové a intervalové odhady pro tři neznámé koncentrace, které jsme vyčíslili z kalibrační závislosti:

vzorek	absorbance	odhad mg/l	intervalový odhad / mg/l	
			dolní mez	horní mez
1	0,084	5,41	3,75	6,55
2	0,216	15,25	14,39	16,16
3	0,423	30,68	29,70	104,9

Limity přesnosti kalibrační křivky stanovení vápníku v podzemních vodách jsou:

limita detekce	yd:	0,068	xd:	4,23
----------------	-----	-------	-----	------

Úloha 3. Rozlišení mezi lineární a nelineární kalibrací

U experimentální kalibrační závislosti rozhodněte o počtu uzlových bodů, typu splinové závislosti a současně vyčíslete bodový a intervalový odhad pro tři neznámé koncentrace a současně i limity přesnosti.

Zadání

Metodou atomové absorpční spektrometrie – elektrotermickou atomizací je možné využitím speciální lampy (podle údajů výrobce) měřit absorbance prvku v širokém rozsahu koncentrací. Pro využití v analýze odpadních vod byla proměřena kalibrace antimonu v rozsahu koncentrací 5 – 250 $\mu\text{g/l}$. U této kalibrační křivky rozhodněte o počtu uzlových bodů, typu splinové závislosti. Vypočtete bodový a intervalový odhad pro naměřené absorbance $y_1 = 0,084$, $y_2 = 0,690$, $y_3 = 0,732$. Vyčíslete limity přesnosti.

Data:

	1	2	3	4	5	6	7
x ($\mu\text{g/l}$)	5,00	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	75,0
y	0,038	0,083	0,180	0,270	0,338	0,443	0,636
	8	9	10	11	12	13	14
x ($\mu\text{g/l}$)	100	125	150	175	200	225	250
y	0,789	0,909	1,053	1,190	1,396	1,520	1,548

Program: **ADSTAT**
Modul: **Kalibrace**

Řešení: **1.Regresní diagnostika**
Vyšetření vlivných bodů pomocí diagnostických grafů
2.Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců
3.Kalibrace kvadratický spline
volba uzlů 0-7

1. Regresní diagnostika
Vyšetření vlivných bodů pomocí diagnostických grafů

Program: ADSTAT
Modul: LINEÁRNÍ REGRESE
Regresní diagnostika

Název: **Antimon ultra lampa**
1

V S T U P

ZVOLENÁ STRATEGIE REGRESNÍ ANALÝZY:
Omezení, P : 1.0000E-34
Transformace : Ne
Váhy : Ne
Absolutní člen zahrnut : Ano

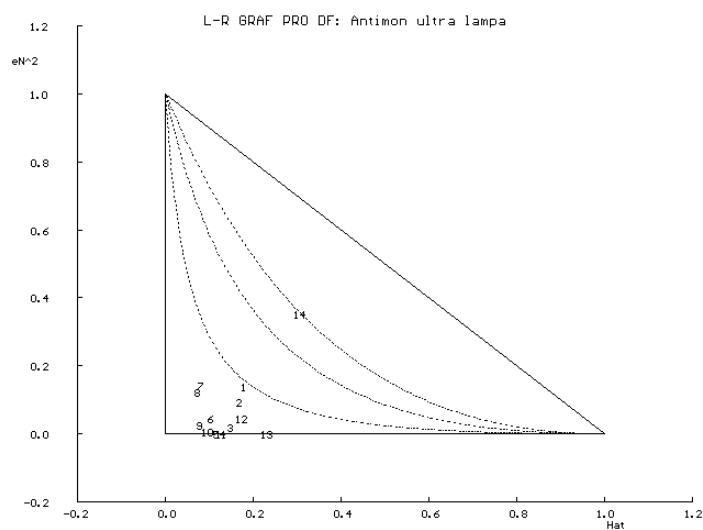
PODMÍNKY A KVANTILY PRO STATISTICKÉ TESTY:

Hladina významnosti, alfa : 0.050
 Počet bodů, n : 14
 Počet parametrů, m : 2
 Kvantil Studentova rozdělení $t(1-\alpha/2, n-m)$: 2.179
 Kvantil rozd. Chí-kvadrát $\text{Chi-square}(1-\alpha, m)$: 5.991

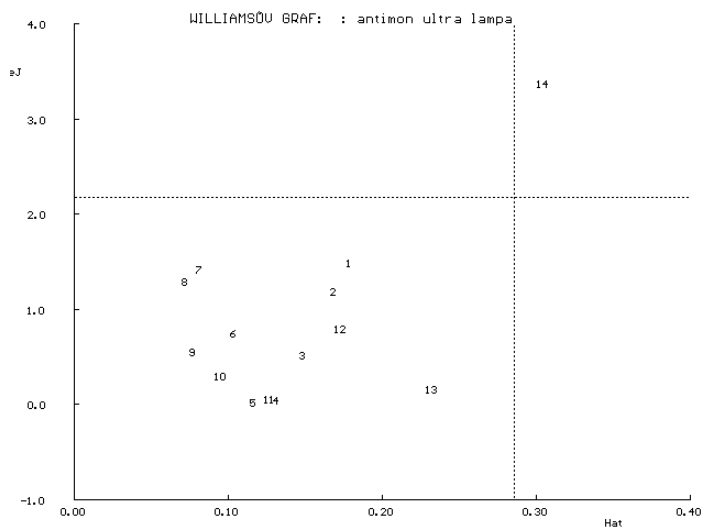
INDIKACE VLIVNÝCH BODŮ:

Bod i	Jackknife reziduum eJ[i]	Diagonální prvky H[i,i]
14	-3.3748E+00*	3.0383E-01*

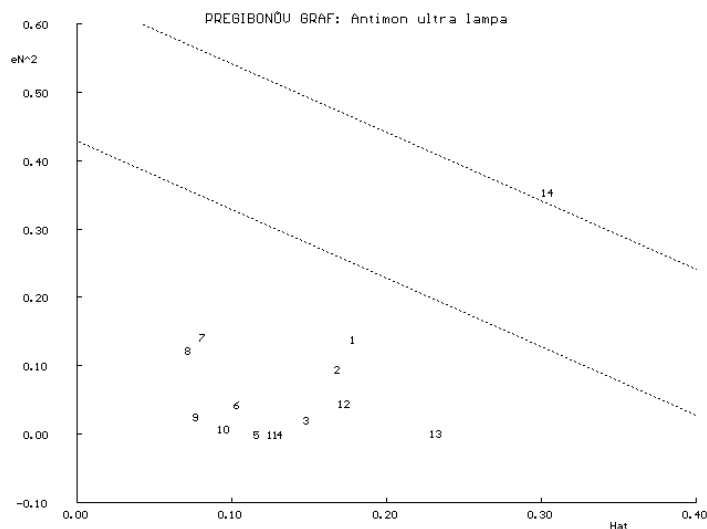
(*indikuje odlehlý nebo vlivný bod)



Obr.1 L - R graf



Obr.2 Williamsův graf



Obr.3 Pregibonův graf

Závěr vyšetření vlivných bodů pomocí diagnostických grafů:

Grafy (obr.1-3) potvrdily výskyt odlehlého bodu č.14, který odstraníme.

2.Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců

Program: **ADSTAT**
 Modul: **Kalibrace**
 Řešení: **Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců**

V S T U P

PODMÍNKY

Hladina významnosti, alpha : 0.050
 Počet bodů, n : **13**
 Kvantil Studentova rozdělení t(1-alpha,n-m) : 2.201
 Jméno výstupního souboru : **ANTIMON1.TXT**

PARAMETRY KALIBRACE:

			Test H0: B[j] = 0 vs. HA: B[j] <> 0		
Parametr	Odhad	Směrodatná odchylka	t-kritérium	Hypotéza H0	Hladina významnosti
úsek	6.6099E-02	1.9421E-02	3.4035E+00	Zamítnuta	0.006
Směrnice	6.6271E-03	1.6480E-04	4.0212E+01	Zamítnuta	0.000

ANALÝZA REZIDUÍ:

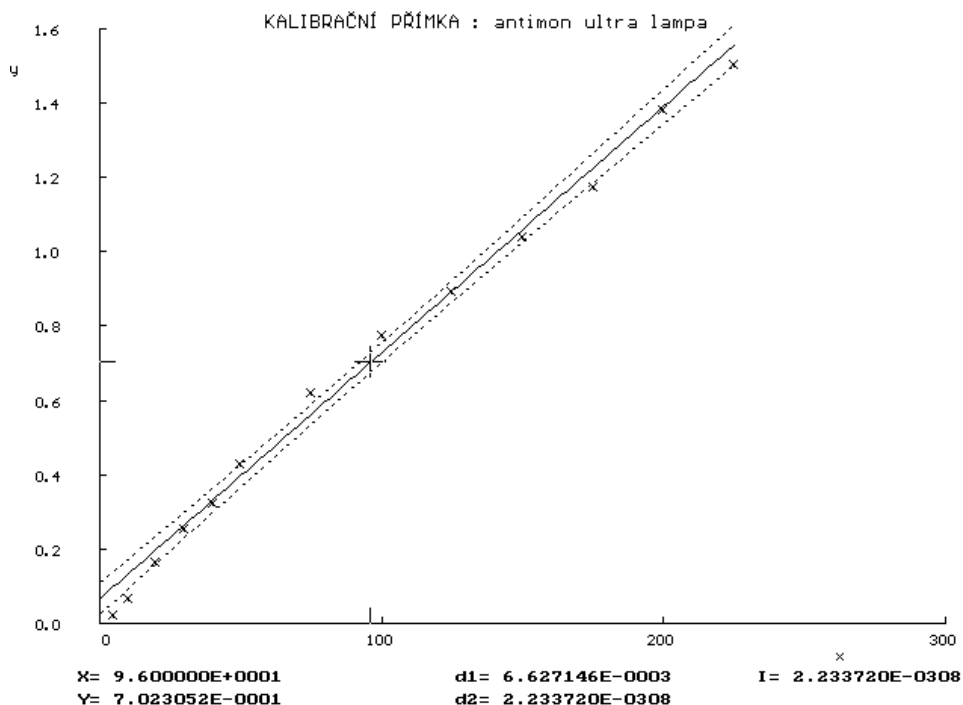
Reziduální součet čtverců RSC : 2.0564E-02
 Průměr absolutních hodnot reziduí, Me : 3.2227E-02
 Průměr relativních reziduí, Mer[%] : 20.947
 Odhad reziduálního rozptylu, s^2(e) : 1.8695E-03
 Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 4.3238E-02

KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň	yc:	1.0884E-01	xc:	6.4500E+00
Limita detekce	yd:	1.4815E-01	xd:	1.2382E+01
Mez stanovitelnosti	ys:	7399E-01	xs:	6.1548E+01

KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota	Přímý odhad	Nasodiho odhad	Konfidenční interval	
			dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
yexp[i]	xvyp[i]	xvyp[i]		
8.4000E-02	2.7011E+00	2.7568E+00	-1.2994E+01	1.8396E+01
6.9000E-01	9.4143E+01	9.4142E+01	7.9241E+01	1.0905E+02
7.3200E-01	9.9722E+01	9.9707E+01	8.4867E+01	1.1458E+01



Obr.4 Kalibrační přímka

Závěr kalibrace přímku metodou nejmenších čtverců:

Navržený model kalibrace metodou nejmenších čtverců není vhodný pro atomovou absorpční spektrometrii v proměřovaném rozsahu koncentrací.

3. Kalibrace kvadratický spline

Program: **ADSTAT**
 Modul: **Kalibrace**

Řešení: **Kvadratický spline**

Postupně volíme počet uzlů (0-7) a hledáme přijatelnou těsnost proložení , to je sledujeme vzhled kalibrační křivky a porovnáváme odhady směrodatné odchyly reziduí.

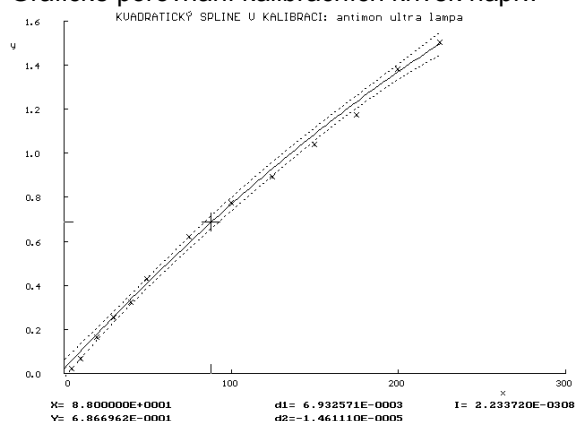
Název: Antimon ultra lampa

V S T U P

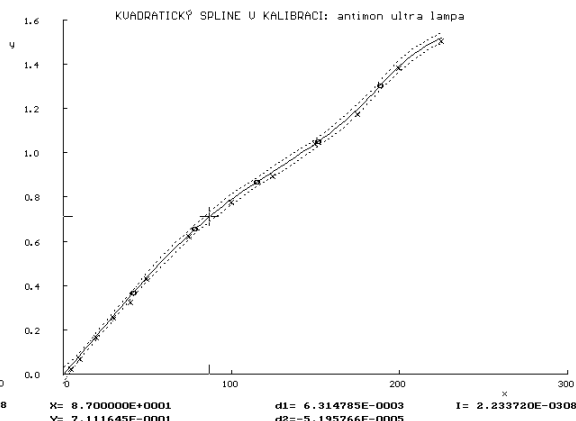
PODMÍNKY:

Počet bodů, n : 13
 Počet uzlů, m : 0-7
 Strategie výběru uzlů : Konstantní uzlové intervaly
 Jméno výstupního souboru : ANTIMON2.TXT

Grafické porovnání kalibračních křivek např.:



Obr.5.1. Kvadratický spline 0 uzlů



Obr.5.2 Kvadratický spline 5 uzlů

Tabulka porovnání směrodatných odchylek s(e)

počet uzlů	odhad směrodatné odchyly s(e)
0	$2,9667 \cdot 10^{-2}$
1	$1,509 \cdot 10^{-2}$
2	$1,8719 \cdot 10^{-2}$
3	$1,3098 \cdot 10^{-2}$
4	$1,147 \cdot 10^{-2}$
5	$1,045 \cdot 10^{-2}$
6	$8,496 \cdot 10^{-3}$
7	$8,995 \cdot 10^{-3}$

Závěr : Postupně jsme v kvadratickém splinu volili 0-7 uzlů a hledali jsme přijatelnou těsnost proložení. Nejvhodnější je model se 6 uzly.

Program: **ADSTAT**
Modul: **Kalibrace**
Řešení: **Kvadratický spline**
Název: **Antimon ultra lampa**

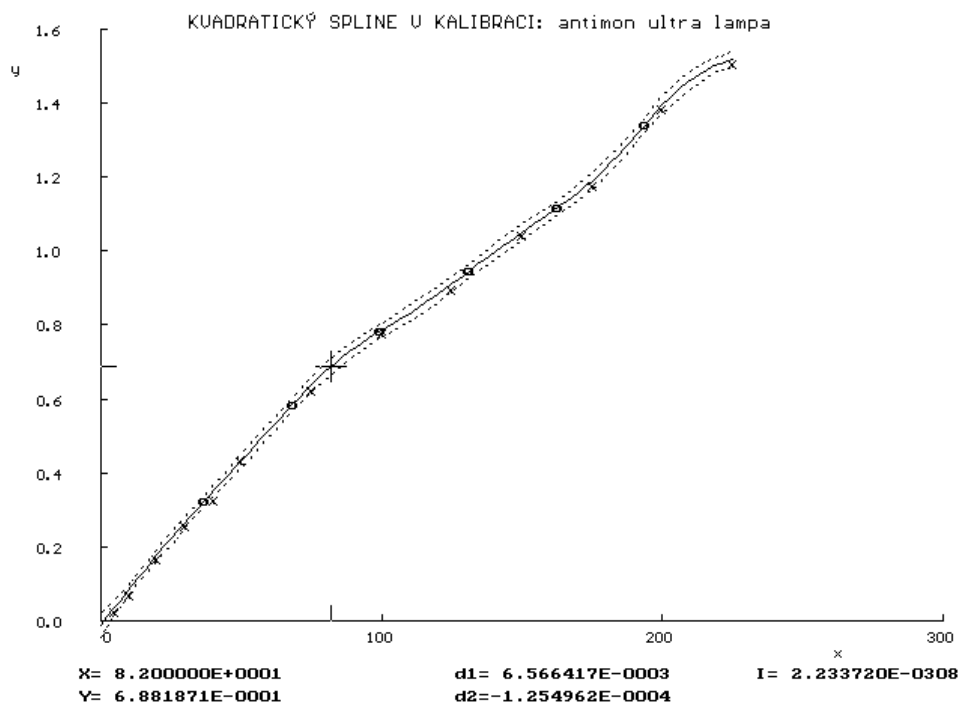
VSTUP

PODMÍNKY:

Počet bodů, n : **13**
Počet uzlů, m : **6**
Strategie výběru uzlů : **Konstantní uzlové intervaly**
Jméno výstupního souboru : **ANTIMON6.TXT**

HODNOTY UZLŮ:

a	:5.0000E+00	k[1]	: 3.6429E+01	k[2]	: 6.7857E+01
k[3]	: 9.9286E+01	k[4]	: 1.3071E+02		
k[5]	: 1.6214E+02	k[2]	: 1.9357E+02		
b	: 2.2500E+02				



Obr.6 Kvadratický spline 6 uzlů

V Ý S T U P

ANALÝZA REZIDUÍ:

Reziduální součet čtverců RSC	2.8874E-04
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me	3.1218E-03
Průměr relativních reziduí, Mer[%]	1.089
Odhad reziduálního rozptylu, s ² (e)	7.2185E-05
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e)	8.49620E-03

KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň	yc:	2.115796E-02	xc:	3.340950E+00
Limita detekce	yd:	4.060090E-02	xd:	5.343695E+00

KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota	Inverzní odhad	Konfidenční interval	
		dolní mez	horní mez
y _{exp} [i]	x _{vyp} [i]	L _{xvyp} [i]	L _{uxvyp} [i]
8.4000E-02	9.878913E+00	8.294137E+00	1.128709E+01
6.9000E-01	8.227681E+01	7.895911E+01	8.586143E+01
7.3200E-01	8.916249E+01	8.532028E+02	9.28490E+02

Závěr:

Pro kalibrační závislost stanovení antimonu v odpadních vodách metodou atomové absorpční spektrometrie byla zvolena závislost kvadratický spline pro optimální počet uzlů 6.

V tabulce jsou uvedeny bodové a intervalové odhady pro tři neznámé koncentrace:

vzorek	absorbance	odhad μg/l	intervalový odhad	
			dolní mez	horní mez
1	0,084	9,87	8,29	11,29
2	0,690	82,27	78,95	85,86
3	0,732	89,16	85,32	92,85

Limity přesnosti jsou:

limita detekce	yd:	0,041	xd:	5,34
----------------	-----	-------	-----	------