

2.2 Kalibrace a limity její přesnosti

Prof. RNDr. Milan Meloun, DrSc.

Obsah předmětu: V laboratoři bývá často nelineární kalibrační závislost nesprávně aproximována přímkou. Systém ADSTAT umožňuje užívat vedle lineárního modelu i nelineární kalibrační modely, a to včetně vyčíslení všech parametrů přesnosti kalibrace a intervalového odhadu neznámé koncentrace. U nelineární kalibrace je důležitou volbou i počet uzlů u splinové aproximace křivky. Na řadě příkladů je ukázán postup systematického vyšetření dat a hledání věrohodného kalibračního modelu, jež dokonale popisuje kalibrační data. S vyšetřením dat souvisí i ověření předpokladů metody nejmenších čtverců a volba vhodné modifikace této metody. Dostáváme se tak ke zpřesněnému kalibračnímu modelu. U experimentálních dat jsou především vyšetřovány vlivné body, tj. vybočující body a extrémy a diskutován jejich vliv na parametry kalibrace i odhadovanou neznámou koncentraci. Splinové aproximace lze využít i ke stanovení bodu ekvivalence na titračních křivkách sigmoidálního tvaru (např. potenciometrických).

Sylabus předmětu:

1. Druhy kalibrace a kalibrační modely.
2. Lineární kalibrace:
 - 2.1 Bodový odhad neznámé koncentrace: přímý odhad, modifikované odhady Naszodiho, Kruchthoftův a Schwartzův.
 - 2.2 Intervalový odhad neznámé koncentrace.
3. Nelineární kalibrace, volba vhodné splinové funkce, volba počtu uzlů:
 - 3.1 Lineární spline.
 - 3.2 Kvadratický spline.
 - 3.3 Kubický spline.
4. Parametry přesnosti kalibrace:
 - 4.1 Kritická úroveň (slepý pokus).
 - 4.2 Limita detekce.
 - 4.3 Limita stanovení a modifikovaná limita stanovení.
5. Vyšetření regresního tripletu (data - model - metoda) při hledání kalibračního modelu:
 - 5.1 Vyšetření vlivu vybočujících bodů a extrémů na odhadované parametry kalibrace.
 - 5.2 Vyšetření kalibračního modelu.
 - 5.3 Ověření předpokladů metody nejmenších čtverců a nalezení vhodné metody.
6. Praktické příklady stanovení neznámé koncentrace u řady instrumentálních kalibrací.

Literatura povinná:

1. M. Meloun, J. Militký: *Statistické zpracování experimentálních dat*, PLUS Praha 1994 (1. vydání), EAST PUBLISHING Praha 1998 (2. vydání), Academia Praha 2004 (3. vydání).
2. M. Meloun, J. Militký: *Kompendium statistického zpracování dat*, Academia Praha 2002 (1. vydání), Academia Praha 2006 (2. vydání).

Semestr/hodin: 7 hodin