

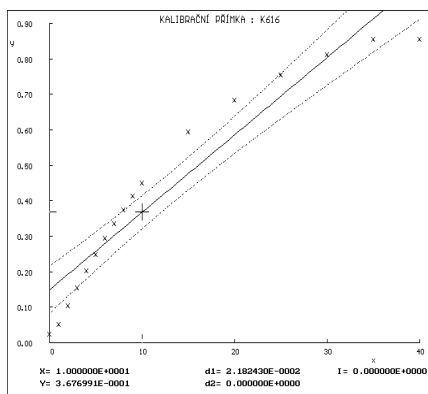
6.3 Lineární a nelineární kalibrace

Vzorová úloha 6.3 Postup nelineární kalibrace spline funkcí

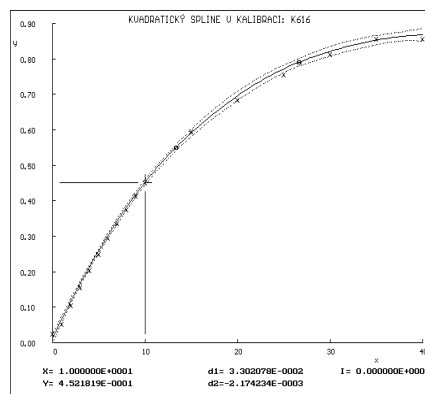
Na úloze **K6.16** Kalibrační model chromu v mineralizátech kalů a míra detekce ukážeme postup kalibrace: sestrojte kalibrační model pro stanovení obsahu chromu v mineralizátech kalů metodou AAS. Pro kalibraci bylo použito standardů, které mají obsah 10 % Lefortovy lučavky, shodný s mineralizáty kalů. Čára chromu byla 357.9 nm, šířka spektrálního intervalu 0.2 nm a plamen acetylen-vzduchový. (1) Vyšetřete linearitu kalibračního modelu, určete jeho parametry a míry přesnosti kalibrace. (2) Jaká je koncentrace chromu u neznámých vzorků, když naměřené absorbance vzorků byly $y^* = 0.272, 0.464$ a 0.535 ? (3) Jsou v kalibračních datech odlehle hodnoty? (4) Je nejnižší koncentrace neznámého vzorku ještě nad limitou detekce?

Řešení:

1. Návrh modelu: podle typu kalibrace nebo charakteru dat se hledá návrh regresního modelu tak, že se daty prokládá *lineární model*, tj. přímka, nebo *nelineární model*, tj. křivka. Jako “univerzální” křivky jsou voleny lineární spline, kvadratický spline, kubický spline, tj. regrese s různými alternativami zadávání uzlových bodů. Kvalitou proloženého kalibračního grafu je jak grafická, tak i statistická analýza reziduí.



Obr. 6.3-1 Lineární (přímkový) kalibrační graf.



Obr. 6.3-2 Nelineární kalibrační graf, *ADSTAT*.

2. Statistická analýza reziduí: těsnost proložení, čili velikost klasických reziduí, střídání znaménka a statistické charakteristiky jsou mírou vhodnosti navrženého kalibračního grafu.

Bod	Měřená hodnota	Predikovaná hodnota	Absolutní reziduum	Relativní reziduum
i	$y_{exp,i}$	$y_{vyp,i}$	e_i	$e_{r,i}$
1	3.2000E-02	1.3262E-02	-1.8738E-02	-1.4128E+02
2	5.8900E-02	6.6938E-02	8.0383E-03	1.2009E+01
3	1.1120E-01	1.1844E-01	7.2401E-03	6.1129E+00
4	1.6190E-01	1.6777E-01	5.8677E-03	3.4975E+00
5	2.1040E-01	2.1492E-01	4.5210E-03	2.1035E+00
6	2.5670E-01	2.5990E-01	3.2000E-03	1.2313E+00
7	3.0120E-01	3.0270E-01	1.5049E-03	4.9714E-01
8	3.4340E-01	3.4334E-01	-6.4528E-05	-1.8795E-02
9	3.8250E-01	3.8179E-01	-7.0815E-04	-1.8548E-01
10	4.2150E-01	4.1807E-01	-3.4260E-03	-8.1948E-01
11	4.5740E-01	4.5218E-01	-5.2181E-03	-1.1540E+00
12	6.0300E-01	5.9152E-01	-1.1480E-02	-1.9408E+00
13	6.9180E-01	6.9627E-01	4.4725E-03	6.4235E-01
14	7.6350E-01	7.7209E-01	8.5880E-03	1.1123E+00
15	8.1930E-01	8.2159E-01	2.2950E-03	2.7933E-01
16	8.6310E-01	8.5334E-01	-9.7633E-03	-1.1441E+00
17	8.6430E-01	8.6797E-01	3.6703E-03	4.2287E-01
Reziduální součet čtverců, RSC			:	9.1459E-04
Průměr absolutních hodnot reziduí, M_e			:	5.8115E-03
Průměr relativních reziduí, M_{er} [%]			:	10.262
Odhad reziduálního rozptylu, $s^2(e)$:	7.6215E-05
Odhad směrodatné odchylky reziduí, $s(e)$:	8.7301E-03

3. Analýza derivací a integrálů kalibračního grafu:

Bod	Predikovaná hodnota	První derivace	Druhá derivace	Integrál
i	$y_{vyp,i}$	$der1_i$	$der2_i$	int_i
1	1.3262E-02	5.4763E-02	-2.1742E-03	0.0000E+00
2	6.6938E-02	5.2589E-02	-2.1742E-03	4.0282E-02
3	1.1844E-01	5.0415E-02	-2.1742E-03	1.3315E-01
4	1.6777E-01	4.8240E-02	-2.1742E-03	2.7644E-01
5	2.1492E-01	4.6066E-02	-2.1742E-03	4.6796E-01
6	2.5990E-01	4.3892E-02	-2.1742E-03	7.0555E-01
7	3.0270E-01	4.1718E-02	-2.1742E-03	9.8704E-01
8	3.4334E-01	3.9543E-02	-2.1742E-03	1.3102E+00
9	3.8179E-01	3.7369E-02	-2.1742E-03	1.6730E+00
10	4.1807E-01	3.5195E-02	-2.1742E-03	2.0731E+00
11	4.5218E-01	3.3021E-02	-2.1742E-03	2.5084E+00
12	5.9152E-01	2.3844E-02	-1.1575E-03	5.1376E+00
13	6.9627E-01	1.8057E-02	-1.1575E-03	8.3691E+00
14	7.7209E-01	1.2269E-02	-1.1575E-03	1.2052E+01
15	8.2159E-01	8.0592E-03	-6.8432E-04	1.6045E+01
16	8.5334E-01	4.6375E-03	-6.8432E-04	2.0239E+01
17	8.6797E-01	1.2159E-03	-6.8432E-04	2.4550E+01

4. Kalibrační meze přesnosti:

Kritická úroveň, y_c :	0.02586	x_c :	0.2293
Limita detekce, y_{di} :	0.0370	x_{di} :	0.4371

5. Kalibrační tabulka: obsahuje výsledky neznámých koncentrací či obsahů. Vedle bodového odhadu je tištěn i intervalový odhad neznámé koncentrace či neznámého obsahu (ADSTAT).

Měřený signál	Inverzní odhad (bodový)	Interval spolehlivosti koncentrace (obsahu)	
$y_{exp,i}$	$x_{vyp,i}$	dolní mez $LDx_{vyp,i}$	horní mez $LHx_{vyp,i}$
0.2720	5.278	5.128	5.431
0.4640	10.362	10.116	10.613

0.5350	12.758	12.454	13.083
--------	--------	--------	--------

Lze uzavřít, že každý výsledek kvantitativního stanovení z kalibrační křivky se v analytické chemii uvádí intervalovým odhadem, jímž se vystihuje interval, ve kterém se s 95% statistickou jistotou nachází stanovovaný obsah. Ten bývá dále doplněn limitou detekce, výjimečně také limitou kvantifikace. Kritická úroveň (*slepy pokus*) se uvádí zřídka. Limita detekce dokresluje úroveň práce analytické laboratoře a třídu přesnosti přístroje, takže vyjadřuje všechny nejistoty analytických operací, chemikálií, laboratorního skla atd.