

# Optimalizace ICP a vývoj analytické metody

Viktor Kanický

6. Kurs ICP 2011

Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity

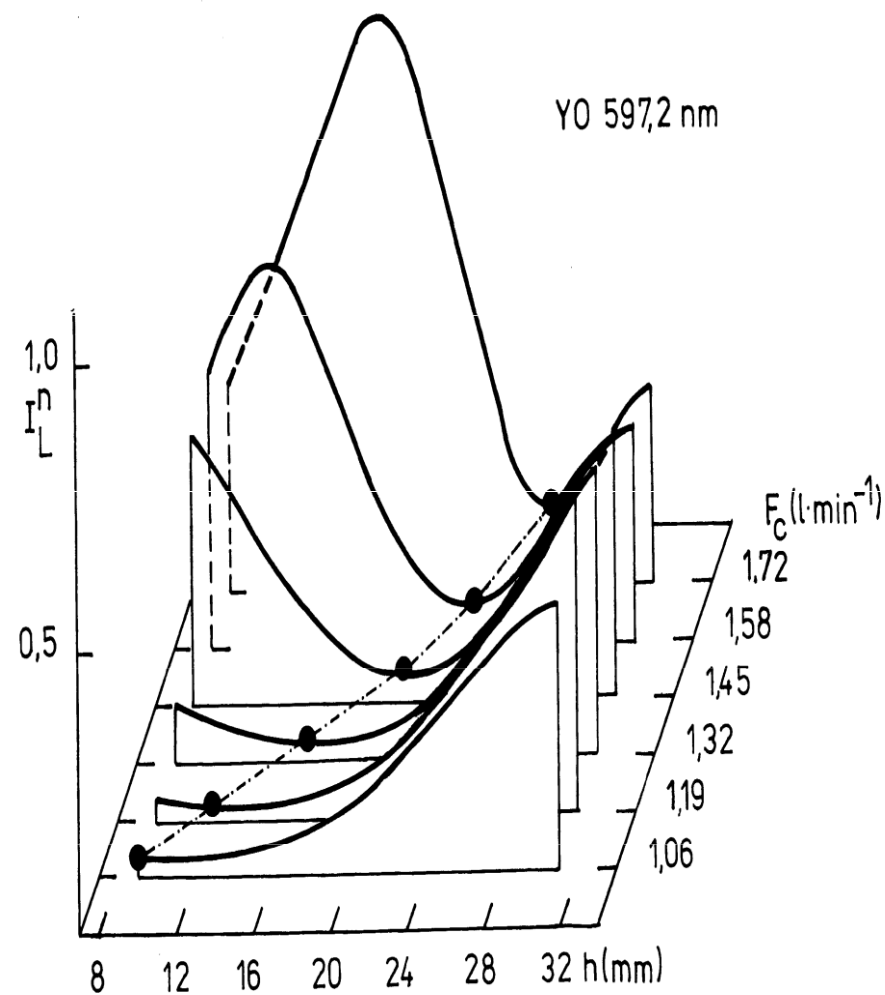
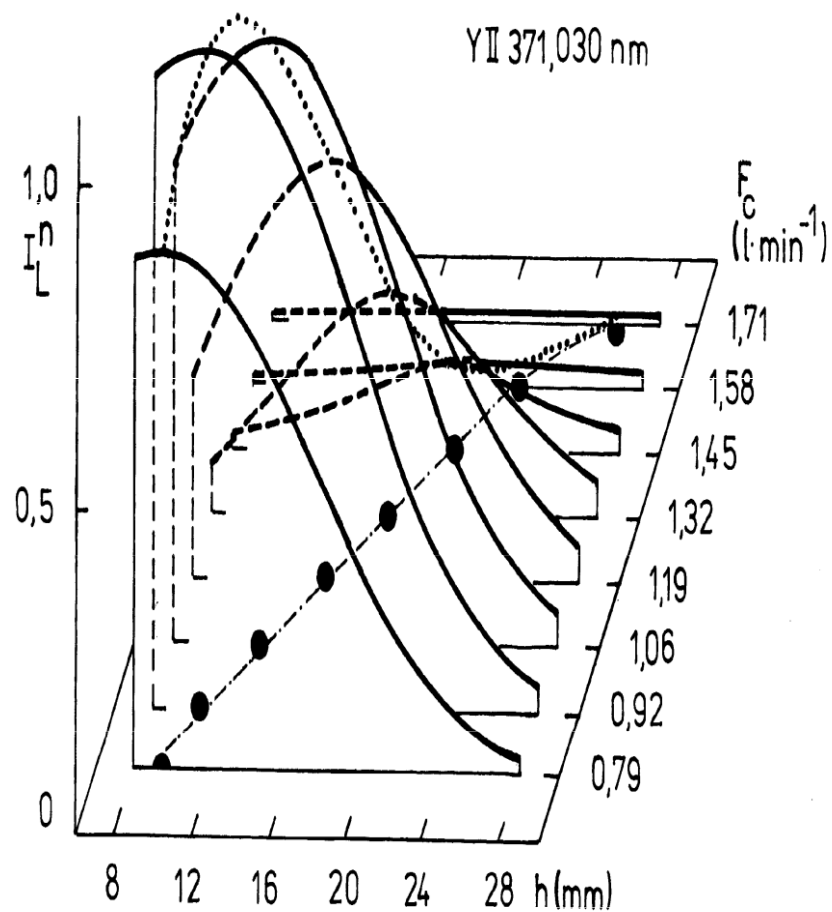
# Analytické vlastnosti ICP-OES

- Stanovení 73 prvků včetně P, S, Cl, Br, I
- Simultánní a rychlé sekvenční stanovení
- Vysoká selektivita (rozlišení spektrometru)
- Nízké meze detekce (0.1-10 ng/ml)
- Lineární dynamický rozsah 5-6 řádů
- Minimální interference osnovy ( $< \pm 10$  % rel.)
- Přesnost (0.5 - 2 % rel.)
- Správnost ( $\sim 1$  % rel.)
- Vnášení kapalných, plynných a pevných vzorků
- Běžné průtoky (ml/min) i mikrovzorky ( $\mu\text{l}/\text{min}$ )
- Rychlost stanovení  $10^2 - 10^3$  /hod.
- Automatizace provozu

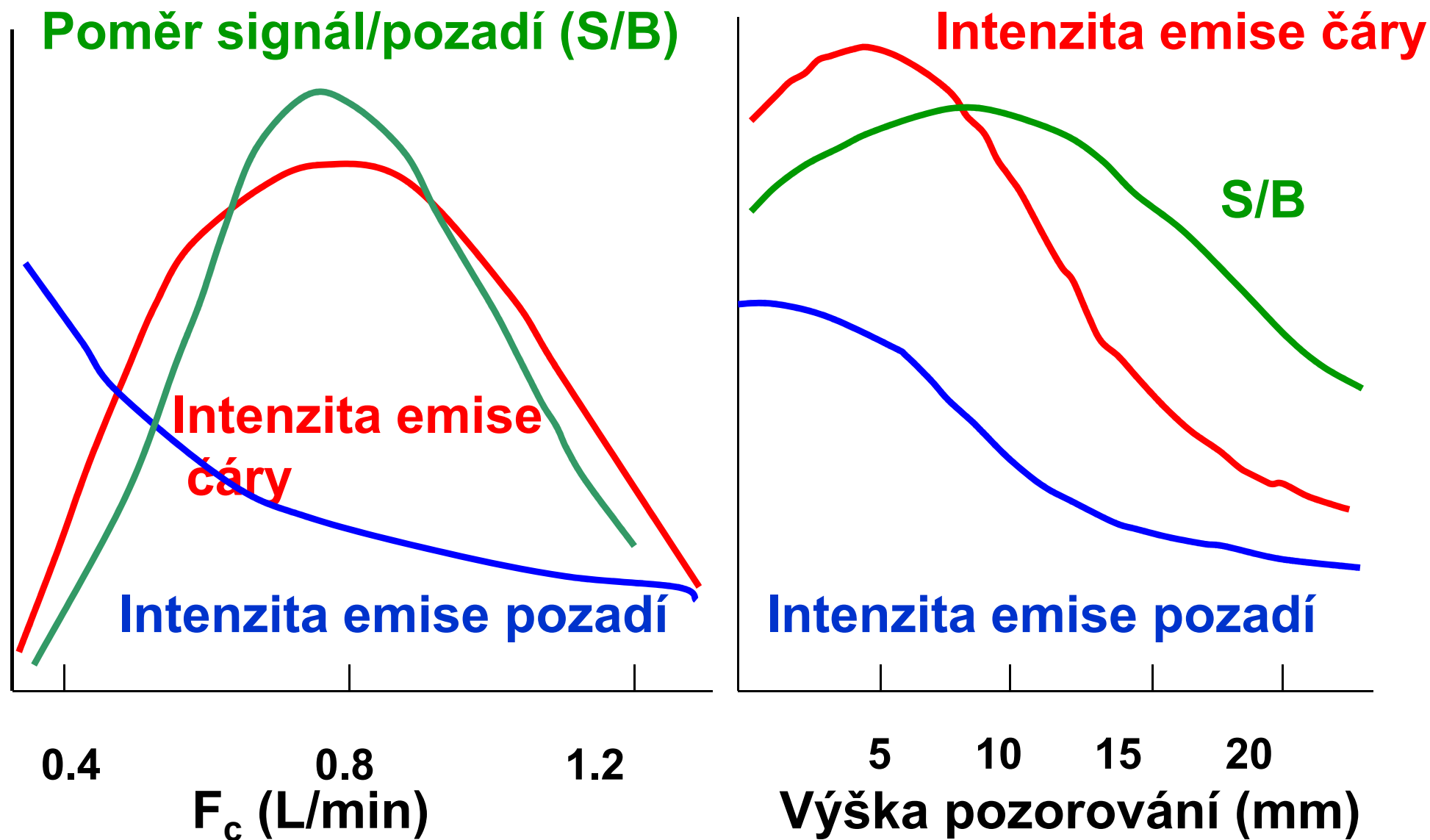
# Pracovní parametry zdroje ICP

- Frekvence generátoru  $f$
- Příkon do plazmatu  $P$
- Průtoky plynů  $F$ :
  - vnější plazmový  $F_p$
  - střední plazmový  $F_a$
  - nosný aerosolu  $F_c$
- Průtok roztoku vzorku  $v$
- Výška pozorování  $h$
- Integrační doba  $t_i$

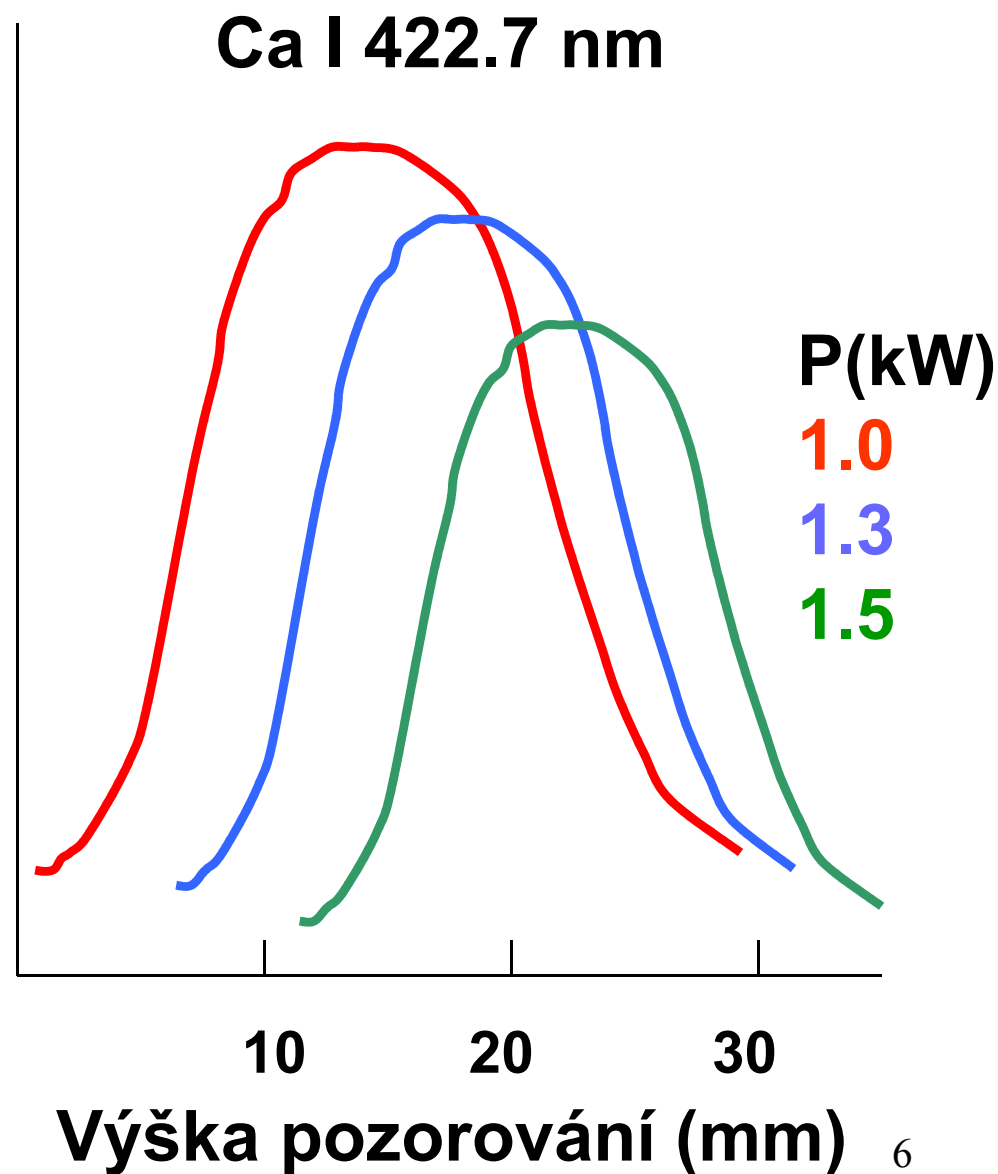
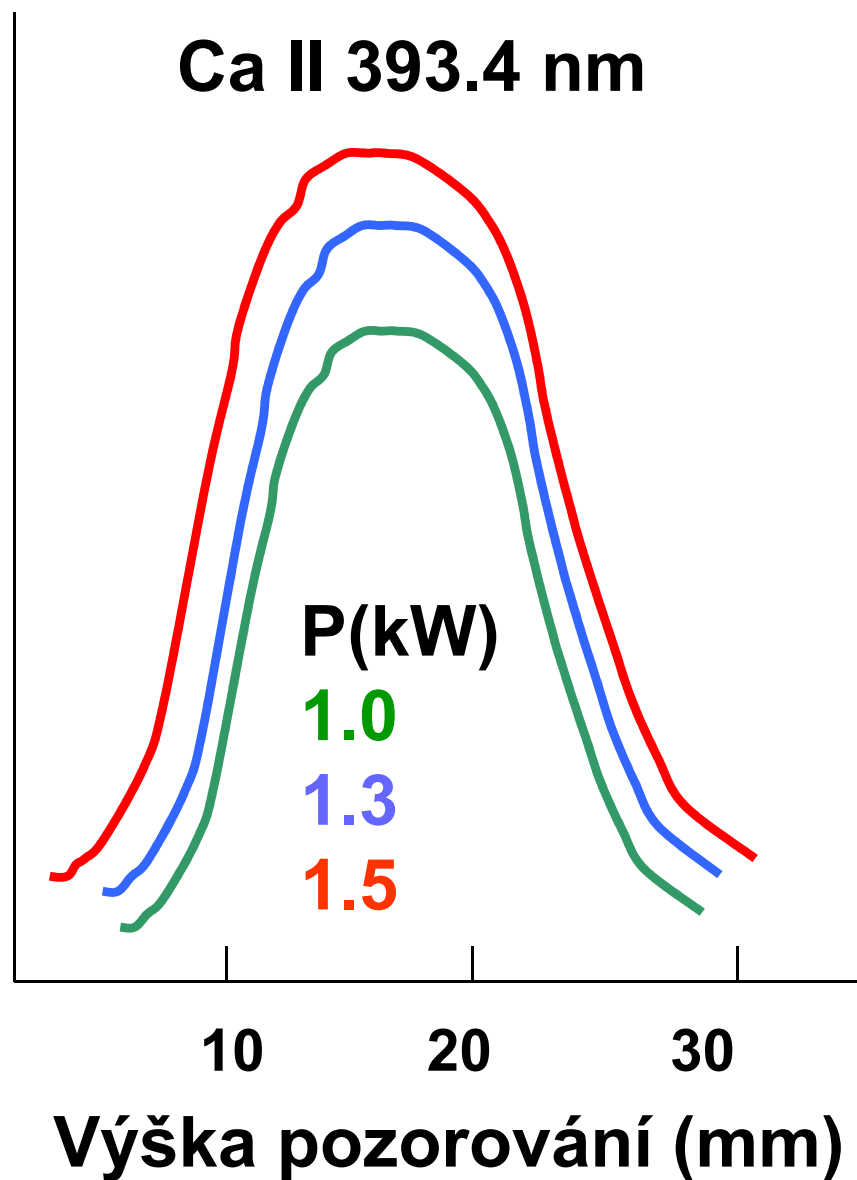
# Vliv výšky pozorování a průtoku nosného plynu na emisi „tvrdé“ čáry a molekulového pásu



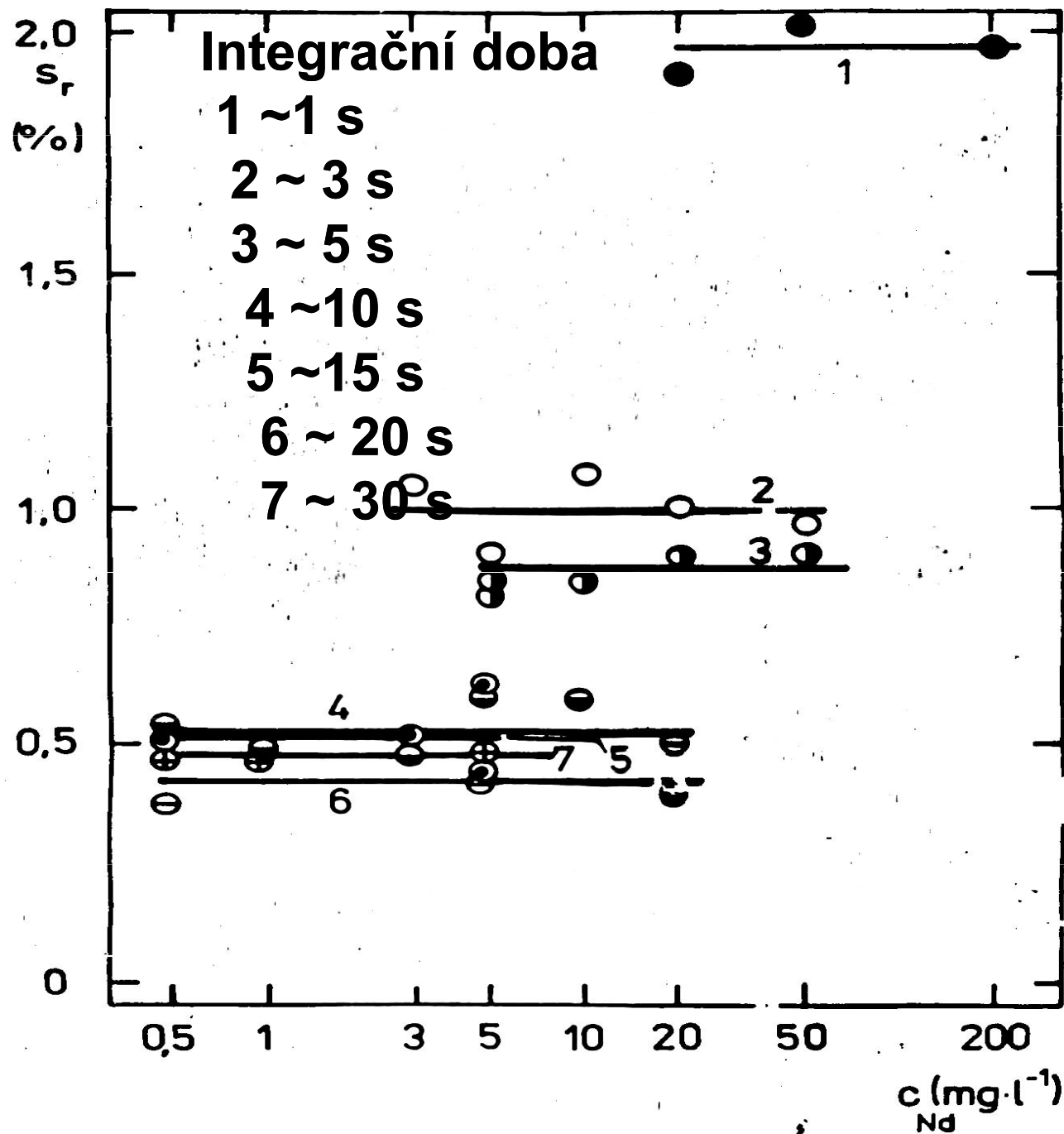
# Vliv průtoku nosného plynu a výšky pozorování na emisi čáry a pozadí a jejich poměr



# Vliv příkonu a výšky pozorování na emisi atomové a iontové čáry



# Vliv integrační doby na RSD emise



Závislost relativní  
směrodatné odchylky  
 $s_r$  celkové intenzity  
emise  $I_{L+B}$  čáry Nd II  
430,358 nm na  
koncentraci Nd pro  
různé délky  
integračních časů

# Analytické parametry

## Mez detekce

- Mez detekce je důležitý parametr, který umožňuje charakterizaci metody a srovnání různých analytických technik.
- Mez detekce je definována jako nejmenší možná koncentrace  $c_L$ , kterou lze s předem stanovenou pravděpodobností odlišit od náhodných fluktuací pozadí.
- Ve spektroskopii neměříme přímo koncentraci, ale signál. Vztah mezi signálem a koncentrací je určen kalibrací.
- Za předpokladu, že fluktuace pozadí mají Gaussovské rozdělení, je šum vyjádřen jako standardní odchylka rozdělení  $\sigma$ .



# Analytické parametry

## Mez detekce

Mezi detekce odpovídá nejmenší hrubý signál  $X_L$ , který lze statisticky odlišit od spektrálního pozadí

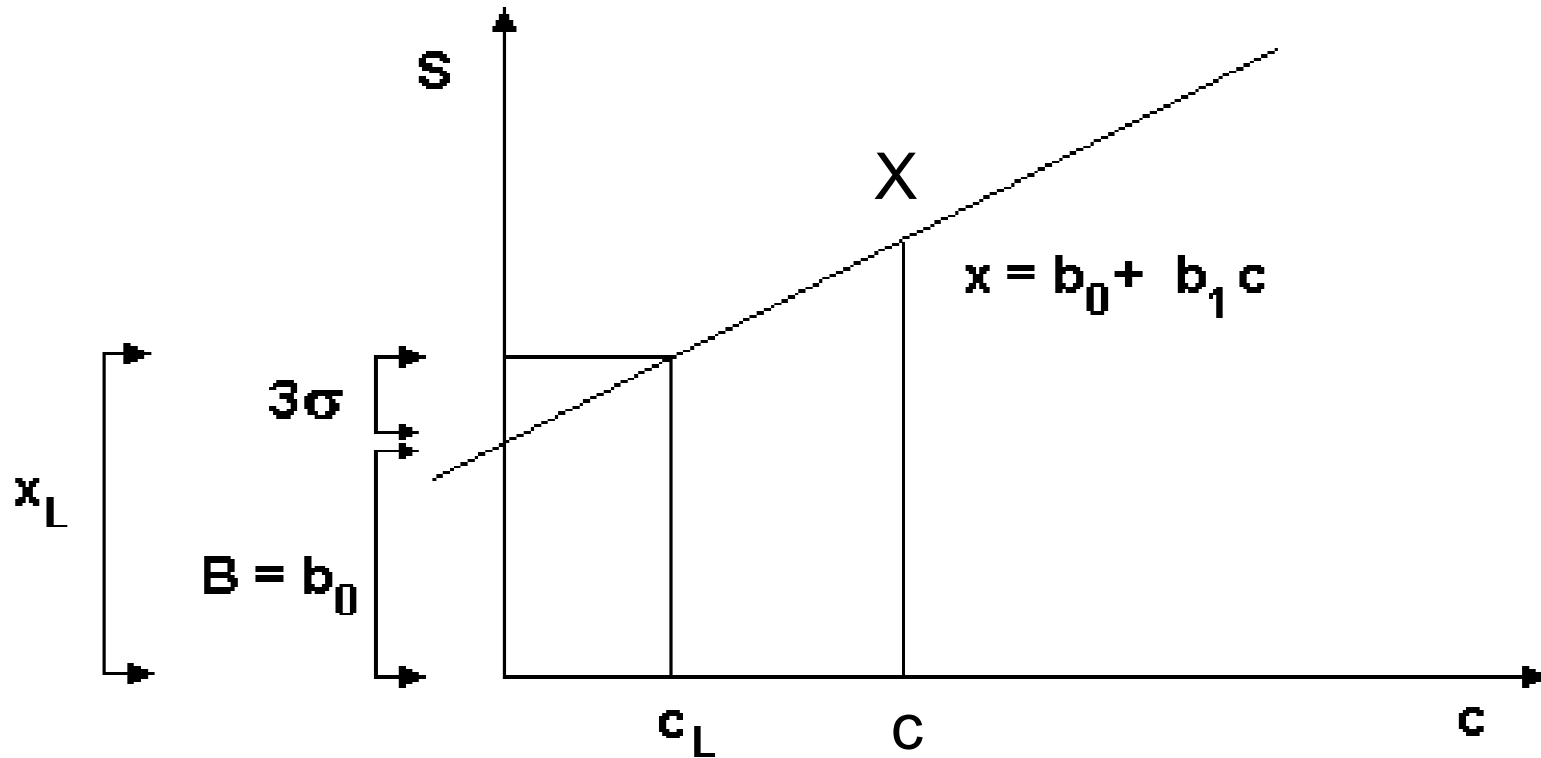
$$X_L = B + ks_B$$

kde  $B$  je průměrná hodnota měření pozadí,  $s_B$  je odhad standardní odchylky měření pozadí  $B$  a  $k$  je konstanta závislá na hladině spolehlivosti. IUPAC doporučuje  $k = 3$   
Čistý signál  $S_L$  odpovídající mezi detekce  $c_L$  je vyjádřen jako:

$$S_L = X_L - B = ks_B$$

Hrubý signál je lineárně vázán na koncentraci  $c$

# Analytické parametry



$$X = b_0 + b_1 \cdot c$$

$$X_L = B + k s_B = b_0 + b_1 \cdot c_L$$

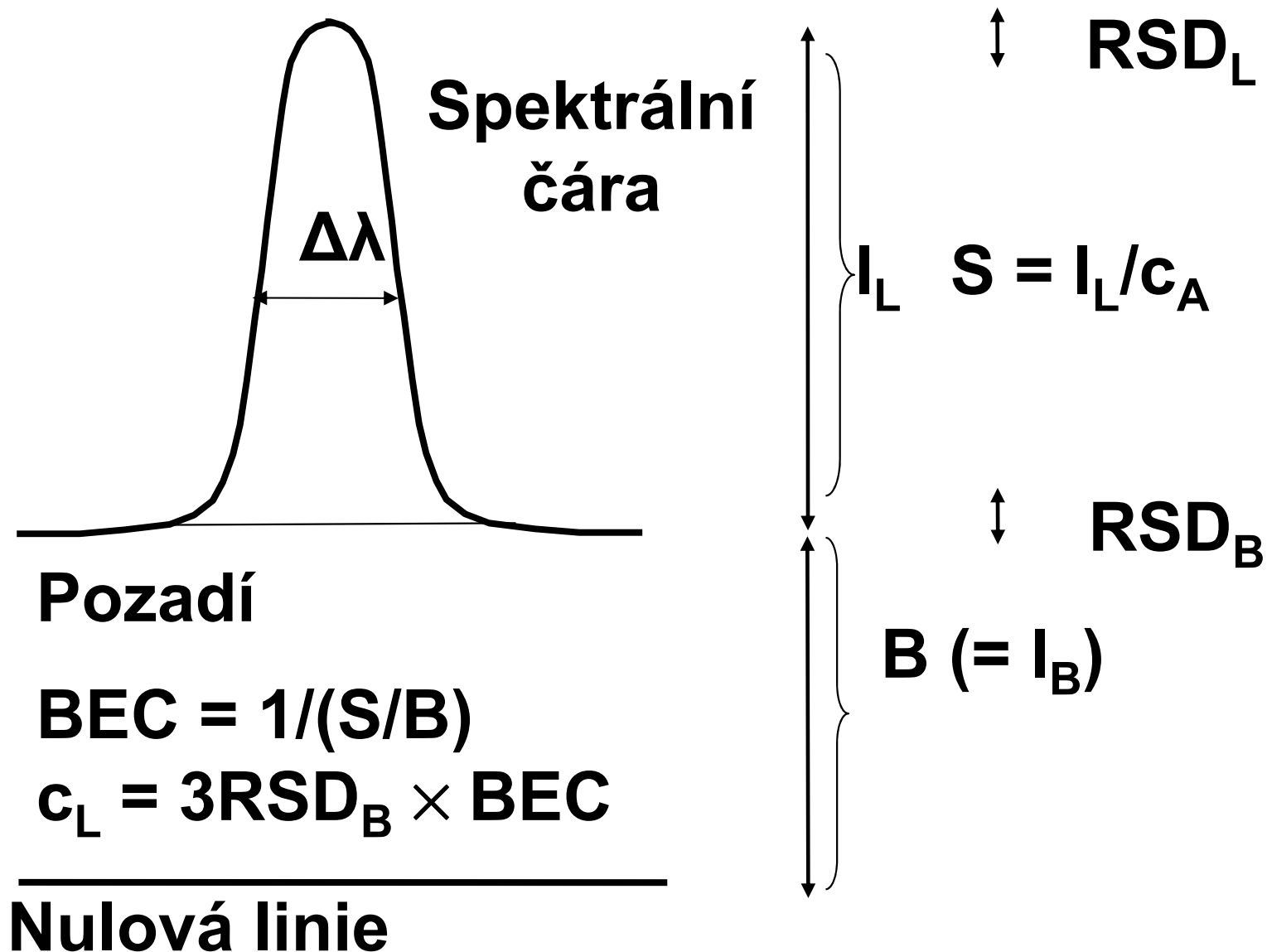
$$c_L = k \cdot s_B / b_1$$

$$b_1 = (X - B) / c = S / c$$

$$c_L = k s_B \cdot c / S$$

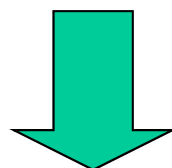
$$c_L = k \cdot c \cdot \text{RSD}_b / \text{SBR}$$

# Koncentrace ekvivalentní pozadí a mez detekce



# Optimalizační kritéria

- Signál **S** při jednotkové koncentraci = citlivost
- Poměr signálu k pozadí **S/B**, **SBR**
- Poměr signálu k šumu **S/N**, **SNR**
- Relativní standardní odchylka pozadí **RSD<sub>B</sub>**

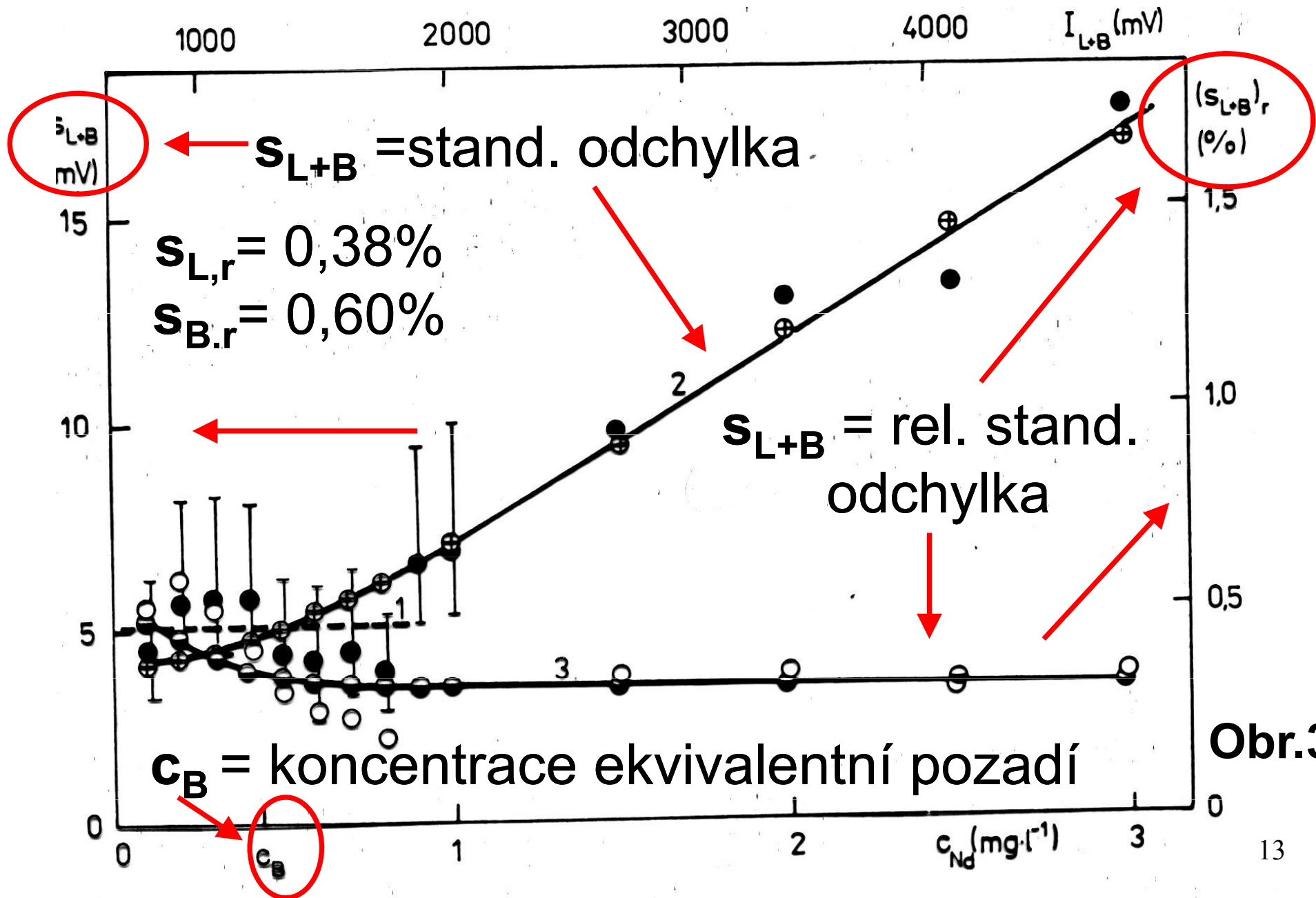


- Přesnost (opakovatelnost) **RSD<sub>S</sub> = (S/N)<sup>-1</sup>**
- Mez detekce **c<sub>L</sub>**

$$c_L = \frac{3s_B}{S} \times \frac{B}{B} = 3 \frac{s_B}{B} \times \frac{B}{S} = 3 \times RSD_B \times \frac{1}{SBR}$$
$$RSD_B = \frac{s_B}{B} \qquad \frac{B}{S} = \frac{1}{SBR}$$

The diagram shows the derivation of the detection limit  $c_L$ . The first equation is  $c_L = \frac{3s_B}{S} \times \frac{B}{B} = 3 \frac{s_B}{B} \times \frac{B}{S} = 3 \times RSD_B \times \frac{1}{SBR}$ . A red arrow points from the  $\frac{s_B}{B}$  term in the first equation to the definition  $RSD_B = \frac{s_B}{B}$ . A green arrow points from the  $\frac{B}{S}$  term in the first equation to the definition  $\frac{B}{S} = \frac{1}{SBR}$ . The terms  $\frac{s_B}{B}$  and  $\frac{B}{S}$  in the first equation are enclosed in red and green boxes, respectively.

Závislost standardní odchylky celkové intenzity čáry a pozadí  $s_{L+B}$  a relativní  $(s_{L+B})_r$  na koncentraci analytu.



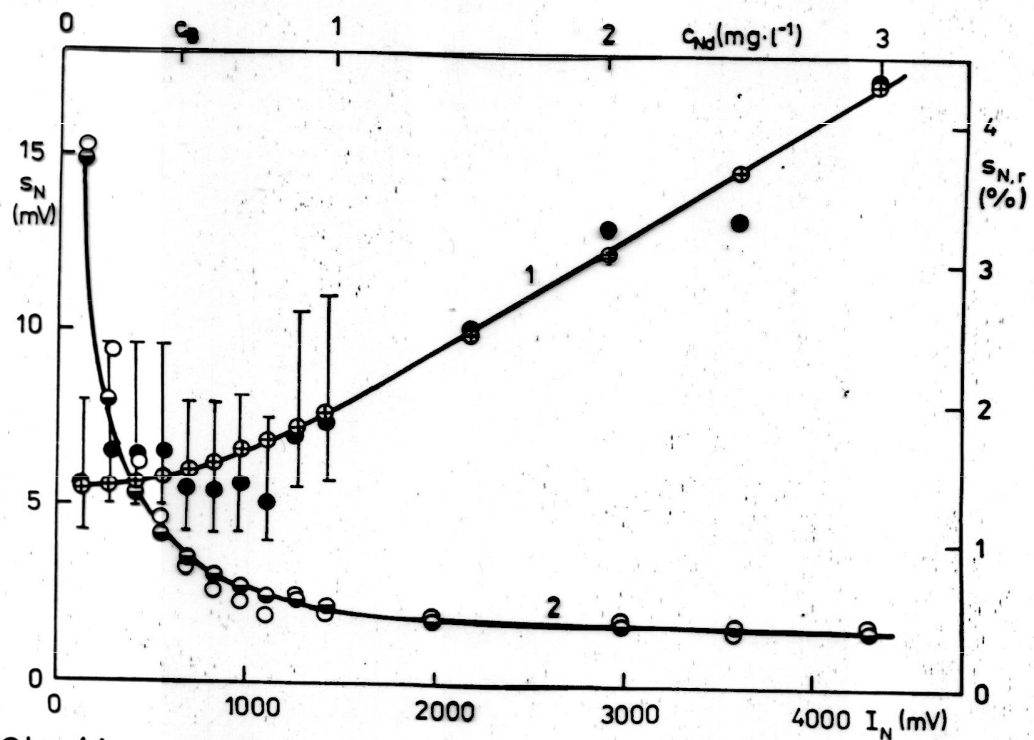
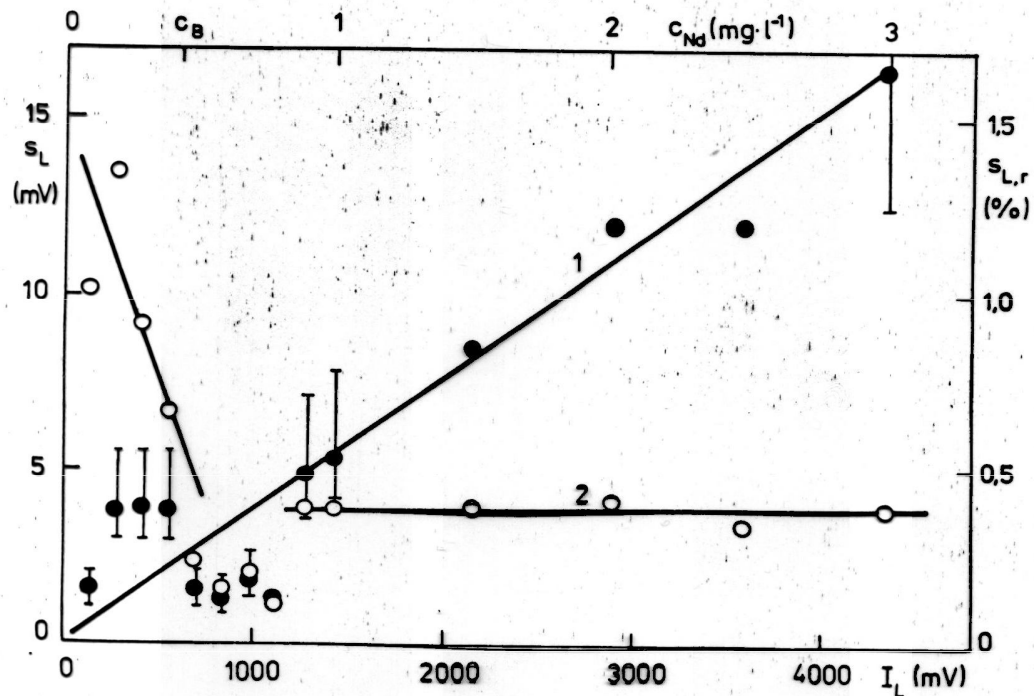
Obr.39

# Závislost směrodatné $s_{L+B}$ a relativní směrodatné odchyly $(s_{L+B})_r$ intenzity celkové emise čáry a pozadí $I_{L+B}$ na koncentraci

## Obr.39

Závislost směrodatné odchyly  $s_{L+B}$  intenzity emise  $I_{L+B}$  pozadí a čáry Nd II 430 nm (křivka č. 2) , relativní směrodatné odchyly  $s_{(L+B)r}$  (křivka č. 3) na celkové intenzitě  $I_{L+B}$ . Přímka č.1 (čárkovaně): střední hodnota směrodatné odchyly  $s_{L+B}$  v intervalu 0 až  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  Nd ; křivka č.2 : ● - experimentální hodnoty  $s_{L+B}$  , svislé úsečky vyznačují intervaly spolehlivosti směrodatných odchylyk na jednotlivých koncentračních úrovních, ⊕ - vypočtené hodnoty  $s_{L+B}$  ; křivka č. 3 : ○ - experimentální hodnoty  $s_{(L+B)r}$  , ⊖ - vypočtené hodnoty  $s_{(L+B)r}$  ;  $c_B$  - koncentrace ekvivalentní pozadí;  $s_{B,r} = 0,0060(0,6\%)$  ;  $s_{L,r} = 0,0038 (0,38\%)$  . Pro orientaci je uvedena i osa koncentrací;

Obr.40



$$I_{L+B} = I_L + I_B$$

$$S_{L+B}^2 = S_L^2 + S_B^2$$

Závislost standardní a  
relativní standardní  
odchyky čisté intenzity  
emise čáry  $I_L$  a  
korigovaní intenzity  
emise čáry  $I_N$  na  
koncentraci

$$I_N = I_{L+B} - I_B$$

$$S_N^2 = S_{L+B}^2 + S_B^2 =$$

$$S_L^2 + 2S_B^2$$

# Závislost standardní a relativní standardní odchylky čisté intenzity emise čáry $I_L$ a korigovaní intenzity emise čáry $I_N$ na

## Obr. 40 následující koncentraci

Závislost směrodatné odchylky  $s_L$  intenzity emise  $I_L$  čáry Nd II 430,3 nm (křivka č. 1) a relativní směrodatné odchylky  $s_{L,r}$  (křivka č. 2) na intenzitě emise čáry  $I_L$ . Křivka č. 1 : ● experimentální hodnoty  $s_L$ , svislé úsečky vyznačují intervaly spolehlivosti směrodatných odchylek na jednotlivých koncentračních úrovních; křivka č. 2 ○ - experimentální hodnoty  $s_{L,r}$ ;  $s_{L,r} = 0,0038$ ; pro orientaci je uvedena i osa koncentrací.

## Obr. 41

Závislost směrodatné odchylky  $s_N$  intenzity emise  $I_N$  čáry Nd II 430,3 nm (křivka č. 1) a relativní směrodatné odchylky  $s_{N,r}$  (křivka 2) na intenzitě emise  $I_N$  při korekci na pozadí. Pro orientaci je uvedena osa koncentrace. Křivka č. 1 : ● - experimentální hodnoty  $s_N$ , svislé úsečky vyznačují intervaly spolehlivosti směrodatných odchylek na jednotlivých koncentračních úrovních, ⊕ - vypočtené hodnoty  $s_N$ ; křivka č. 3 : ○ - experimentální hodnoty  $s_{N,r}$ , ⊖ - vypočtené hodnoty  $s_{N,r}$ ;  $c_B$  - koncentrace ekvivalentní pozadí.



# Analytické parametry

Vliv rozlišení na mez detekce

**Efektivní šířka spektrální čáry ovlivňuje:**



▪ Poměr signál/pozadí je nepřímo úměrný efektivní šířce spektrální čáry  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ , poněvadž intenzita emise čáry roste lineárně s šířkou štěrbiny, kdežto intenzita emise pozadí vzrůstá s druhou mocninou šířky štěrbiny.

▪ Efektivní šířka čáry  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$  zahrnuje příspěvek fyzikální šířky,  $\Delta\lambda_{\text{L}}$  a instrumentální šířky čáry  $\Delta\lambda_{\text{ins}}$

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = (\Delta\lambda_{\text{L}}^2 + \Delta\lambda_{\text{ins}}^2)^{1/2}$$

# Nespektrální interference

- Přes veškeré pozitivní vlastnosti, kterými se budicí zdroj ICP odlišuje od řady dalších, v něm existují *nespektrální interference* (interference osnovy vzorku) Nespektrální interference se často vyjadřuje jako poměr

$$X = \frac{I_L^M}{I_L}$$

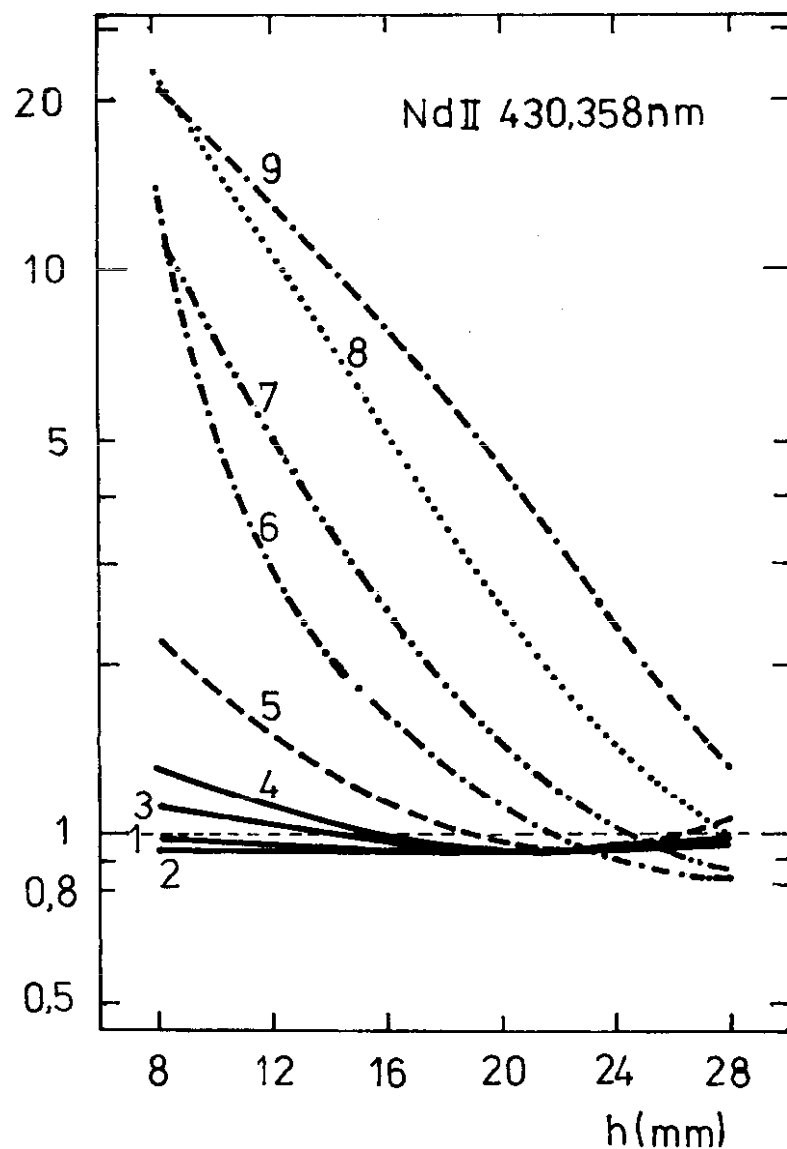
- kde  $I_L$  je čistá, tj. na pozadí korigovaná intenzita čáry analytu naměřená s čistým roztokem a  $I_L^M$  je čistá intenzita naměřená za přítomnosti interferentu o určité koncentraci. Běžné je také vyjádření rozdílu (zvýšení, snížení) v %:

$$X = \left( \frac{I_L^M}{I_L} - 1 \right) \times 100$$

# Nespektrální interference

- Podle místa vzniku:
  - Zmlžovací systém,
  - Plazmová hlavice.
- Podle interferentu:
  - Snadno ionizovatelné prvky
  - Kyseliny, rozpouštědla
- Podle mechanismu:
  - Excitační
  - Ionizační
  - Zmlžovací a transportní (povrch. napětí, viskozita, hustota, elektrostatický náboj, změna rozdělení obsahu látek v závislosti na velikosti částic, frakcionace)

# Nespektrální interference



Axiální rozdělení nespektrální interference – vliv průtoku nosného plynu

Axiální rozdělení nespektrální interference (matrix efektu) X na čáře Nd II 430,358 nm

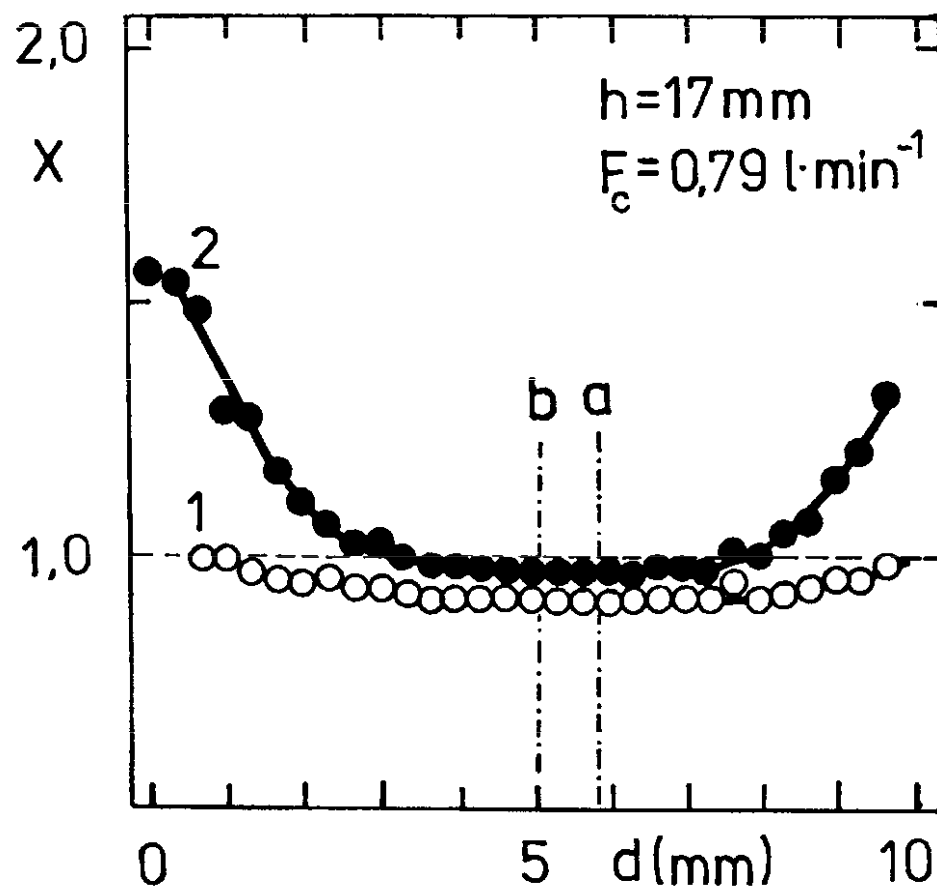
v přítomnosti 0,1 mol/l NaNO<sub>3</sub> v závislosti na průtoku nosného plynu  $F_c$ ; křivka č. –  $F_c$  (l/min): 1 -

0,79; 2 – 0,92; 3 – 1,06; 4 – 1,19; 5 – 1,32; 6 – 1,45; 7 – 1,58; 8 – 1,72;

9 – 1,85;  $P = 1,1$  kW, průtoky plynů (l/min Ar)  $F_c = 1,06$ ;  $F_a = 0,43$ ;  $F_p = 18,3$ ; 16 mg/l Nd v 1,4 mol/l HNO<sub>3</sub>

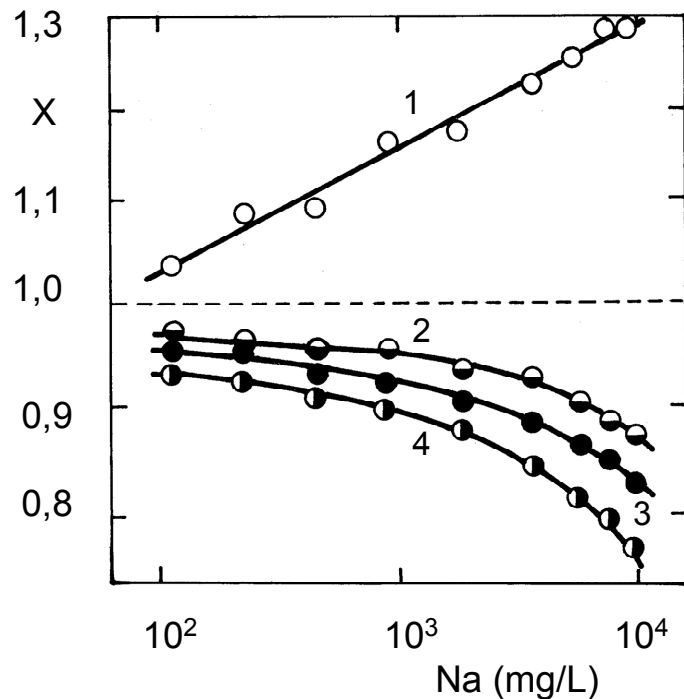
# Nespektrální interference

## Radiální rozdění nespektrální interference



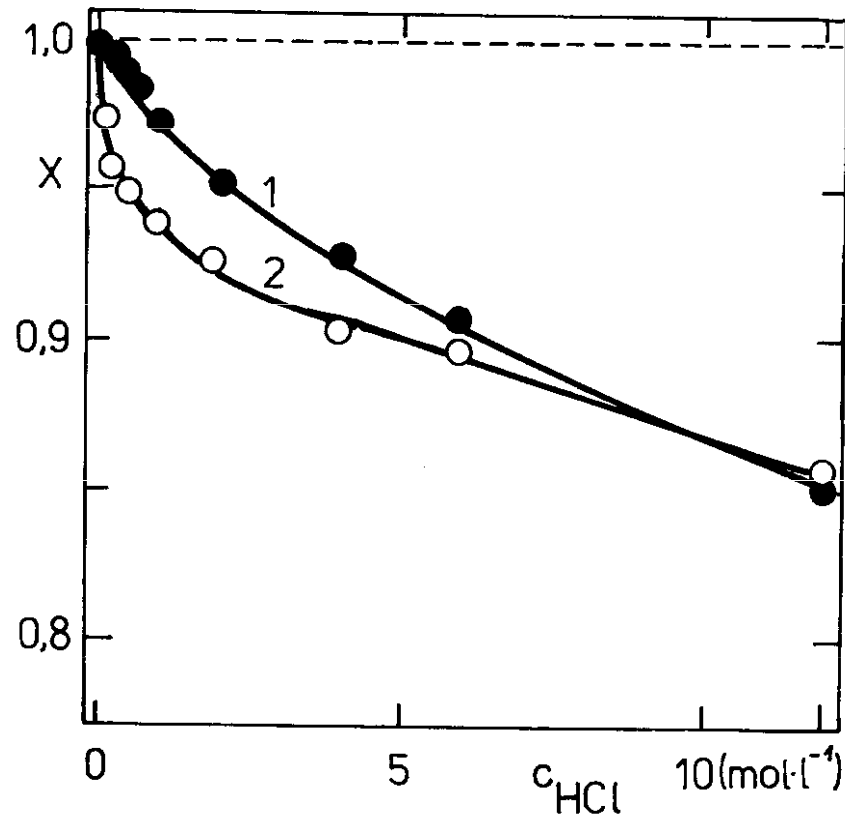
Laterální rozdění nespektrální interference (matrix efektu) X na čarách Y II 371,030 nm (1) a Y I 410,238 nm (2); Polohy maxim laterálních rozdění emise čar Y II – a, Y I – b (rozdění zde nejsou uvedena);  $P = 1,1 \text{ kW}$ ;  $F_c = 1,06$ ;  $F_a = 0,43$ ;  $F_p = 18,3$ ; 0,1 mol/l  $\text{NaNO}_3$  v 1,4 mol/l  $\text{HNO}_3$

# Nespektrální interference



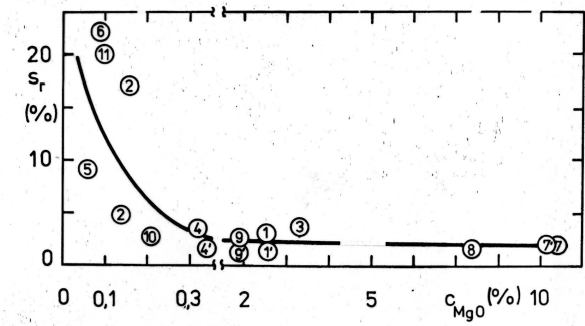
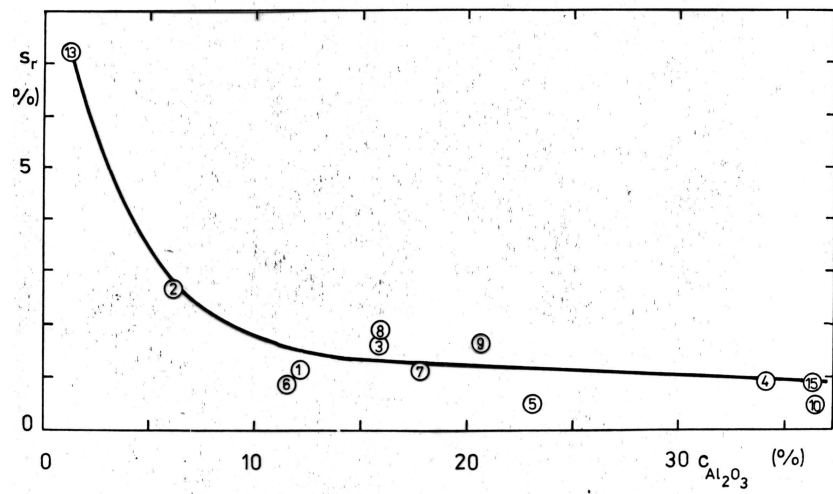
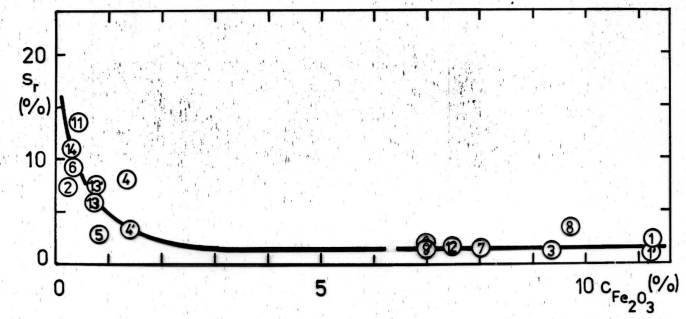
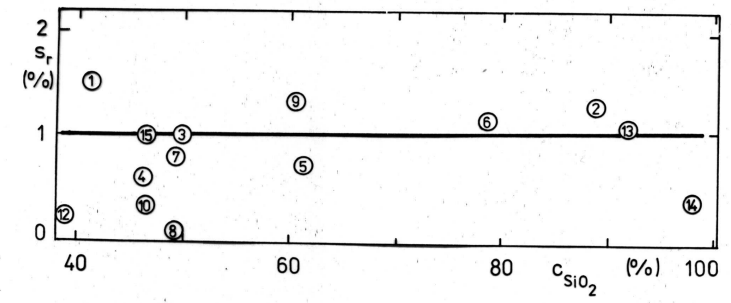
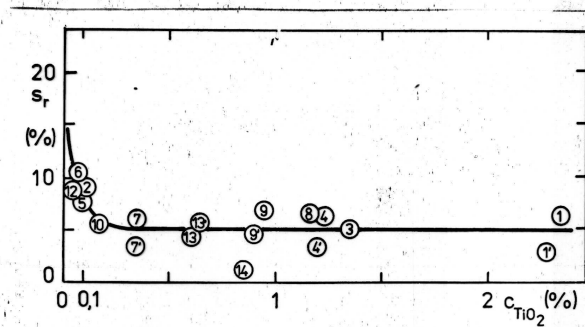
Axiální rozdělení  
nespektrální interference  
(matrix efektu)  $X$  na čáře  
Nd II 430,358 nm v 16  
mg/l Nd v 1,4 mol/l  
HNO<sub>3</sub> závislosti na  
koncentraci Na (100 –  
10000 mg/l Na) pro různé  
výšky pozorování; křivka  
č. –  $h$  (mm): 1 – 8; 2 – 16;  
3 – 20; 4 – 24;  $P = 1,1$   
kW;  $F_c = 1,06$ ;  $F_a = 0,43$ ;  
 $F_p = 18,3$ ; ; měřítko na  
obou osách je  
logaritmické

# Nespektrální interference



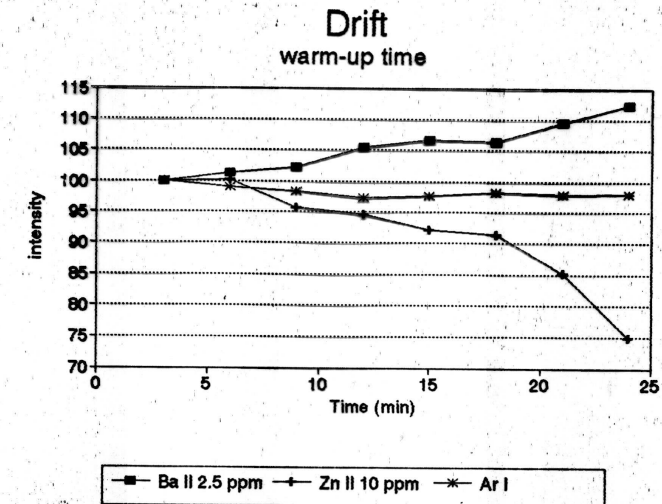
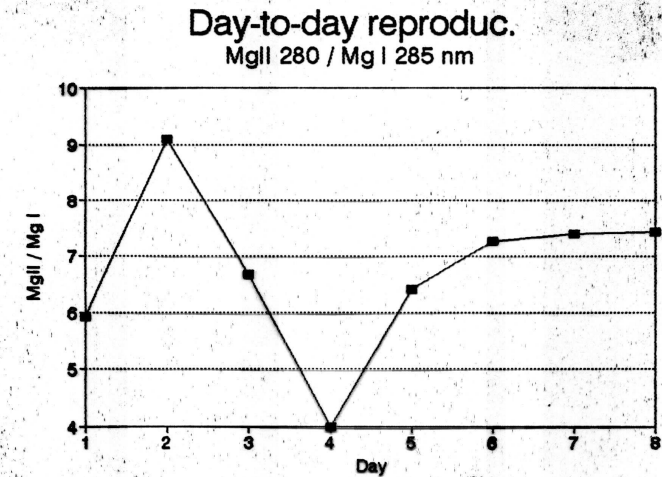
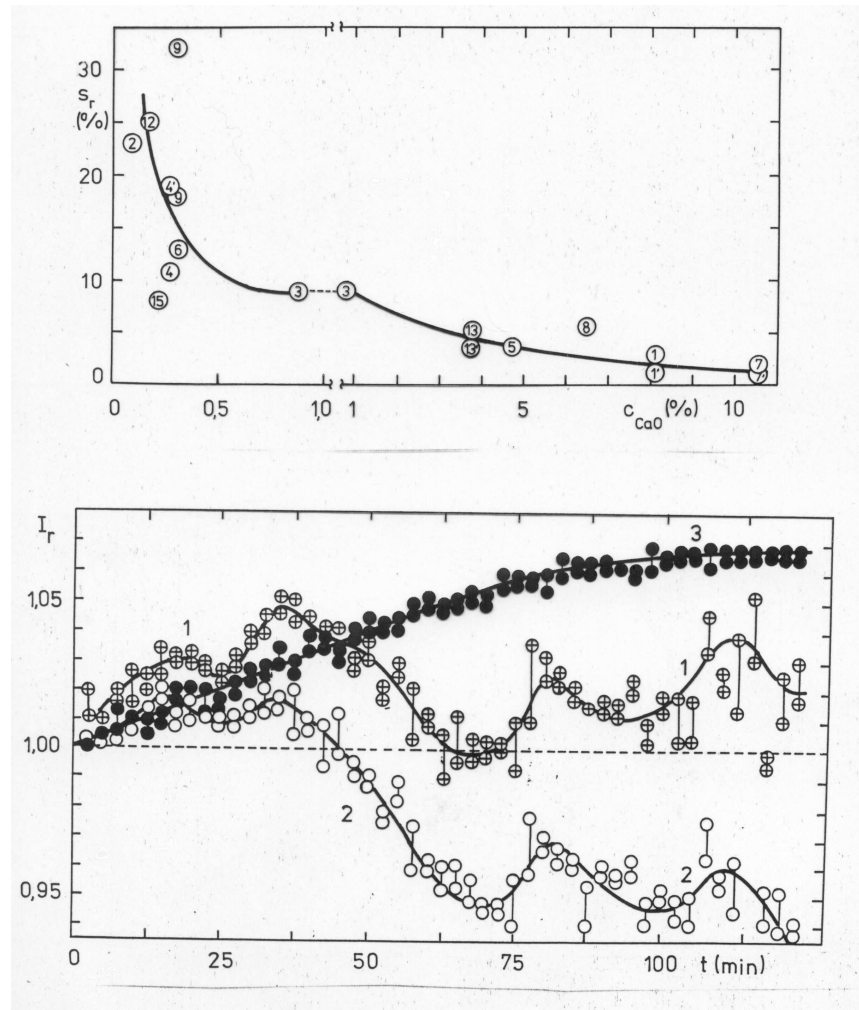
- Závislost nespektrální interference (matrix efektu)  $X$  na koncentraci kyseliny chlorovodíkové pro Nd II 430,358 nm; 16 mg/l Nd; podmínky: křivka č. 1:  $h = 16$  mm,  $Fc = 1,06$  l/min, křivka č. 2:  $h = 20$  mm,  $Fc = 1,45$  l/min;  $P = 1,1$  kW;  $Fa = 0,43$  a  $Fp = 18,3$  l/min Ar

# RSD: dlouhodobá opakovatelnost, reálné vzorky silikátů





# RSD: dlouhodobá opakovatelnost, reálné vzorky silikátů, drift přístroje, diagnostika



# Přesnost a správnost

- Podmínky měření
  - Maximální citlivost (směrnice kalibrační přímky)
  - Maximální poměr signál/šum
  - Minimální matriční efekt
- Vlivné parametry
  - Průtok nosného plynu
  - Příkon do plazmatu
  - Výška pozorování

# Přesnost a správnost

- Hlavní složka vzorku ( $\text{SiO}_2$ , Fe)
  - Normalizace – korekce na sumu (100 %)
  - Celkový rozptyl součtu všech výsledků  $(\sigma_c)^2 =$  součet rozptylů jednotlivých výsledků
  - rozdíl součtu výsledků od 100 % lze brát jako statisticky významný na dané hladině významnosti jen tehdy, leží-li vně intervalu

$$100 - \frac{3\sigma_c}{\sqrt{n_A}} \leq \sum_{j=1}^m x_j \leq 100 + \frac{3\sigma_c}{\sqrt{n_A}}$$

# Přesnost a správnost

- Použití porovnávacího prvku:
  - zlepšení přesnosti měření (kompenzace šumu vyšších frekvencí)
  - zlepšení správnosti měření (kompenzace driftu (nízkofrekvenčního šumu))
  - zlepšení správnosti měření kompenzací vlivu matrice (nespektrální interference)

# Přesnost a správnost

- Podmínky správné funkce porovnávacího prvku
  1. signály analytu a porovnávacího prvku musí korelovat v závislosti na malé změně pracovních podmínek ICP zdroje (simulace driftu), přičemž korelační koeficient musí být blízký jedničce;
  2. poměr relativních směrodatných odchylek  $b = \sigma_{P,r} / \sigma_{A,r}$  signálů  $I_P$  a  $I_A$  porovnávacího prvku a analytu musí být blízký jedničce;
  3. pokud není hodnota pozadí zanedbatelná vzhledem k signálům  $I_P$  a  $I_A$ , je nutno provést před výpočtem poměru  $I_A / I_P$  korekci pozadí;
  4. šum detekčního systému musí být zanedbatelný vůči šumu zdroje ICP. Zlepšení  $R_P$  dosažené použitím porovnávacího prvku je definováno vztahem

# Přesnost a správnost

$$R_P = \frac{\sigma_{A,r}}{\sigma_{(A/P),r}}$$

kde  $\sigma_{A,r}$  a  $\sigma_{(A/P),r}$  jsou relativní směrodatná odchylna signálu analytu  $I_A$  a relativní směrodatná odchylna podílu  $I_{(A/P)} = I_A/I_P$ . Je-li splněna podmínka 1) a současně  $b = \sigma_{P,r}/\sigma_{A,r} \neq 1$ , lze vypočítat  $R_P$  podle vztahu

$$R_P = \left| \frac{b}{b - 1} \right|$$

# Přesnost a správnost

Pro platnost podmínky 2) a  $r < 1$  je zlepšení přesnosti dáno vztahem

$$R_P = \frac{1}{\sqrt{2(1-r)}}$$

# Přesnost a správnost

Porovnávací prvek musí splňovat následující podmínky:

- a) přirozený obsah porovnávacího prvku ve vzorcích musí být nižší než jeho mez detekce metody ICP-AES;
- b) preparát porovnávacího prvku musí být dostatečně čistý, aby jeho přídavek nezvyšoval slepý pokus pro analyty;
- c) spektrum porovnávacího prvku nesmí obsahovat příliš mnoho spektrálních čar, aby nedocházelo ke spektrálnímu rušení čar analytů;
- d) porovnávací čára prvku musí být přiměřeně citlivá, aby koncentrace vnitřního standardu mohla být co nejnižší;
- e) porovnávací prvek musí být v roztoku stálý, tj. nesmí těkat, tvořit nerozpustné hydrolytické produkty nebo tvořit sraženiny s ionty analytů či se složkami osnovy vzorku.



# Analytické spektrální čáry, korekce interferencí

Výběr analytických čar pro stanovení v konkrétní osnově vzorku se provádí

- i) s ohledem na obsah stanovované složky;
- ii) s uvážením možných spektrálních interferencí.

Spektrální interference lze klasifikovat takto:

- i) přímá koincidence spektrálních čar nerozlišitelná ve spektrálním přístroji;
- ii) překryv čar závislý na propouštěném spektrálním intervalu spektrometru;
- iii) překryv křídlem rozšířené čáry;
- iv) interference vyvolaná strukturním pozadím;
- v) rozptýlené záření.

Většina prvků má alespoň jednu citlivou analytickou čáru, která není spektrálně rušena.

# Korekce spektrálních interferencí

- Korekce spektrální interference je obvykle kombinací korekce pozadí a korekce překryvu čarou. Při korekci pomocí korekčních faktorů se od nekorigované koncentrace  $j$ -tého analytu  $c_{xj}$  vypočtené z kalibrační přímky odečítá zdánlivá koncentrace analytu vyjádřená jako součin korekčního faktoru  $a_{ij}$  a koncentrace  $c_i$   $i$ -tého rušícího prvku, stanovené na jeho analytické čáře. Pro  $n$  interferentů se vypočte korigovaná koncentrace  $j$ -tého analytu  $c_j$  podle vztahu

$$c_j = c_{xj} - \sum_{i=1}^n c_i a_{ij}$$

# Vývoj metody

1. Na základě známého složení typu vzorku se zvolí vhodné spektrální čáry. Kritériem jsou požadované meze detekce, citlivost čar a případné spektrální interference.
2. Pro očekávané koncentrace a koncentrační poměry jednotlivých složek se měřením jednoprvkových roztoků interferentů ověří předpokládané spektrální interference a zvolí se body pro korekci pozadí.

# Vývoj metody

3. Optimalizují se parametry ICP: příkon do plazmatu, průtok nosného plynu, rychlost čerpání roztoku do zmlžovače v případě radiálního ICP výška pozorování, v případě axiálního ICP centrování kanálu vůči optické ose. Optimalizace se provede s čistými roztoky s cílem dosáhnout obvykle maximálního poměru signál/pozadí a minimálního poměru signál/šum. Čistým roztokem se rozumí roztok obsahující analyt v prostředí pouze zředěné kyseliny (k zabránění hydrolýze) a odpovídající slepý roztok. Měření se provádí s vypnutou korekcí pozadí, aby se neztratily informace o změnách pozadí, měřeného on-peak při zmlžování slepého roztoku.

# Vývoj metody

4. Za optimalizovaných podmínek se ověří vliv kyselin a tavidel používaných k rozkladu vzorku na směrnice kalibračních závislostí. Změří se velikost matriční interference (obvykle deprese signálu ve srovnání s čistými roztoky) a závislost této nespektrální interference na koncentraci tavidel a kyselin v přiměřeném rozmezí. Vyhodnotí se kompenzace matričního efektu porovnávacími prvky. Vyvodí se závěry pro přípravu kalibračních roztoků z hlediska obsahu tavidel a kyselin, zejména rozmezí obsahů těchto reagensů, při nichž není pozorována změna analytických signálů.

# Vývoj metody

5. Jestliže byly zjištěny podle bodu 2 spektrální interference, které nelze korigovat měřením a odečtem pozadí, změří se hodnoty korekčních faktorů v přítomnosti tavidel a kyselin používaných k rozkladu. Korekční faktory takto zjištěné mají obvykle mírně odlišné hodnoty ve srovnání s hodnotami naměřenými s čistými roztoky. Určí se meze detekce v přítomnosti matrice.

# Vývoj metody

6. Řízenou změnou parametrů ICP v definovaném malém rozmezí (průtoky, příkon, výška pozorování) se změří trendy signálů jednotlivých analytů v úplné matici (včetně tavidla a kyselin) a zjistí se, zda jsou tyto trendy kompenzovány porovnávacími prvky. Tyto trendy lze pak předpokládat v případě driftu přístroje.
7. Vyhodnotí se kompenzace skutečného driftu porovnávacím prvkem v průběhu měření modelového nebo vybraného sériového vzorku v delším časovém úseku. Zvolí se optimální porovnávací prvek. Odhadne se nutný časový interval mezi provedením kalibrací (rekalibrací).

# Vývoj metody

8. Zjistí se opakovatelnost měření a shodnost s certifikovanými hodnotami referenčních materiálů případně modelových vzorků, pokud nejsou referenční materiály k dispozici.



# Věrohodnost lineární regrese

## Lineární regresní model -metoda nejmenších čtverců, předpoklady:

- regresní parametry mohou nabývat libovolných (smysluplných) hodnot
- regresní model je lineární v parametrech
- matice nenáhodných (nastavovaných) hodnot nezávislých (vysvětlujících) proměnných neobsahuje 2 sloupcové kolineární vektory
- náhodné chyby mají nulovou střední hodnotu
- náhodné chyby mají konstantní a konečný rozptyl (homoskedasticita)
- náhodné chyby jsou vzájemně nekorelované ( $\text{cov} = 0$ )
- chyby mají normální rozdělení

# Lineární regrese

- ✎ Celkový součet čtverců = regresní součet čtverců + reziduální součet čtverců
  - 📄 Konstrukce intervalů spolehlivosti a testování významnosti parametrů přímky (F-test: významnost koeficientu determinace, t-test: významnost regresních parametrů)
  - 📄 Test multikolinearity mezi sloupci matice- vysoké hodnoty korelačních koeficientů mezi nezávisle proměnným
  - 📄 Test složených hypotéz
  - 📄 Test vhodnosti (správnosti) lineárního modelu, střední kvadratická chyba predikce, Akaikovo informační kritérium

# Regresní diagnostika

- Regresní triplet: data, model, metoda odhadu.
- Regresní diagnostika: identifikace
  - 📄 kvality dat pro navržený model
  - 📄 kvality modelu pro daná data
  - 📄 splnění základních předpokladů MNČ (7)
- Regresní diagnostika:
  - 📄 identifikace vlivných bodů
  - 📄 identifikace multikolinearity
- Regresní diagnostika:
  - 📄 ověření předpokladů užitých k odhadu parametrů
  - 📄 statistická analýza parametrů (kritika modelu)
  - 📄 identifikace vlivných bodů (kritika dat)

# Regresní diagnostika

- Exploratorní analýza dat umožňuje před vlastní regresní analýzou identifikovat:
  - ☞ nevhodnost dat (malé rozmezí, přítomnost vybočujících bodů)
  - ☞ nesprávnost navrženého modelu (skryté proměnné)
  - ☞ multikolinearitu
  - ☞ nenormalitu v případě, kdy jsou vysvětlující proměnné (nezávisle proměnné) náhodné veličiny.
- Posouzení kvality dat: výskyt vlivných bodů - 3 skupiny
  - ☞ hrubé chyby = vybočující pozorování
  - ☞ body s vysokým vlivem (golden points) - rozšiřují predikční schopnosti modelu, speciálně vybrané, přesně změřené body
  - ☞ zdánlivě vlivné body = důsledek nesprávně navrženého regresního modelu

# Regresní diagnostika

- Vlivné body:
  - 📄 vybočující pozorování (outliers) - výrazná odchylka na ose y
  - 📄 extrémny (high leverage points) - liší se v hodnotách na ose x od ostatních bodů

## Nástroje:

- statistická analýza reziduí
- analýza prvků projekční matice
- grafy identifikace vlivných bodů
- Posouzení kvality navrženého regresního modelu:

## Nástroje:

- parciální regresní grafy
- parciální reziduální grafy
- znaménkový test vhodnosti modelu

# Regresní diagnostika

- Posouzení kvality navrženého regresního modelu:

Diagnostika:

- heteroskedsticity (nekonstantnosti rozptylu)
- autokorelace (časové řady, chyby jsou vzájemně korelované)
- nenormalita chyb

Kalibrační přímka - přesnost kalibrace:

- **Kritická úroveň  $y_c$**  - horní mez  $100(1-\alpha)\%$  -ního intervalu spolehlivosti predikce signálu z kalibračního modelu pro koncentraci rovnou nule = slepý pokus
- **Limita detekce  $y_D$**  - odpovídá hodnotě koncentrace, pro kterou je dolní mez  $100(1-\alpha)\%$  -ního intervalu spolehlivosti predikce signálu z kalibračního modelu rovna  $y_c$
- **Limita stanovení  $y_s$**  - je nejmenší hodnota signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce z kalibračního modelu dostatečně malá a rovna číslu C, např. 0,1.

# Diagnostika spektrometru ICP-AES

QUID