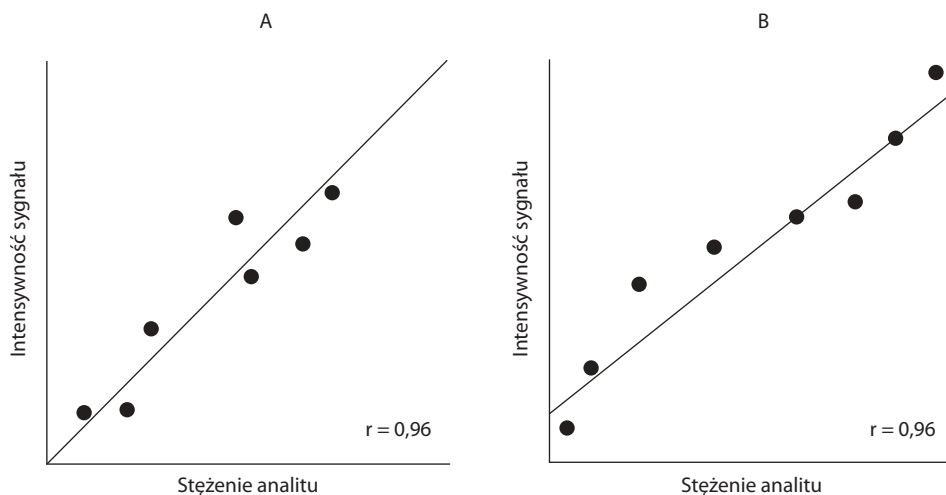


#### 4. Modelowanie chemiczne w analizie ilościowej

Współczynnik ten przyjmuje wartości od  $-1$  do  $+1$ , odpowiadające pełnej korelacji (idealnemu dopasowaniu) odpowiednio malejącej i rosnącej funkcji liniowej do punktów pomiarowych, a wartość  $0$  – brak jakiegokolwiek korelacji między intensywnością sygnału a stężeniem analitu.

Wbrew powszechnemu uznaniu i stosowaniu współczynnika korelacji nie jest on jednak właściwą miarą w zastosowaniu do celów kalibracyjnych [6, 7]. Punkty doświadczalne wykresu kalibracyjnego z reguły wyrażają bardzo dobrą korelację między intensywnością sygnału i stężeniem analitu, bo przecież obie wielkości są ze sobą związane określoną postacią funkcji modelowej. W rezultacie wykresy kalibracyjne charakteryzują się zawsze wartościami współczynnika korelacji bliskimi jedności ( $r \approx 1$ ), różniącymi się od siebie liczbą dziesiętnych po przecinku i liczbą tych cyfr nie wskazuje jednoznacznie na jakość dopasowania. Co więcej, ta sama wartość współczynnika  $r$  może odpowiadać punktom pomiarowym przypadkowo rozrzuconym wzdłuż wykresu kalibracyjnego lub położonym zgodnie z pewnymi tendencjami systematycznymi, co pokazano na rys. 4.6. Sytuacji nie może oczywiście poprawić często spotykane zastąpienie współczynnika korelacji współczynnikiem determinacji  $R$ , gdzie  $R = r^2$ . Stosowanie współczynnika korelacji lub determinacji ma również negatywne konsekwencje o podłożu psychologicznym, bowiem każda wartość większa od  $0,99$  wydaje się być tak bliska wartości  $1$ , że sprawia wrażenie wartości potwierdzającej bardzo dobre dopasowanie funkcji liniowej.



RYS. 4.6

Wykresy kalibracyjne o przypadkowym (A) i systematycznym (B) położeniu punktów pomiarowych i jednakowym współczynniku korelacji [6]

Alternatywą w stosunku do współczynnika korelacji jest np. współczynnik jakości QC [7], który oblicza się ze wzoru:

$$QC = \sqrt{\frac{\sum_i \left( \frac{Y_i - \hat{Y}_i}{\bar{Y}} \right)^2}{n - 1}} \cdot 100\% \quad (4.8)$$

Przyjmuje on wartości mieszczące się z jednakowym prawdopodobieństwem w zakresie od 0 (dla idealnego dopasowania) do 100%, przy czym za kryterium liniowego dopasowania zwykle przyjmuje się granicę  $QC < 5\%$ . Bardziej wnikliwe badanie postaci funkcji modelowej i oceny dopasowania tej funkcji do punktów doświadczalnych wykonuje się za pomocą testów statystycznych [7].

## 4.2

### Efekty niekontrolowane w analizie ilościowej

Spełnienie warunku liniowości wykresu kalibracyjnego nie gwarantuje jednak dokładnego odwzorowania funkcji rzeczywistej. **Rozbieżność funkcji modelowej i rzeczywistej wynika bowiem głównie z występowania efektów niekontrolowanych, które nie zostały wyeliminowane lub skompensowane w trakcie postępowania analitycznego.**

Występowanie efektów niekontrolowanych jest problemem znacznie bardziej poważnym w analizie ilościowej niż w analizie jakościowej, ponieważ efekty te znacznie częściej objawiają się w formie zmian intensywności sygnału analitycznego niż w formie zmian jego położenia. Dodatkowym problemem jest to, że efekty mogą mieć w analizie ilościowej różny charakter, przejawiający się różną różnicą położenia i kształtu funkcji rzeczywistej w porównaniu z funkcją modelową. Zilustrowano to na rys. 4.7.

Jeżeli funkcja modelowa jest liniowa, to pod wpływem efektów niekontrolowanych funkcja rzeczywista może przyjmować w stosunku do niej inne położenie ze zmianą kąta nachylenia (efekt multiplikatywny liniowy) lub inne położenie bez zmiany kąta nachylenia (efekt addytywny). Może też zmienić swoją postać na nieliniową (efekt multiplikatywny nieliniowy) lub też stać się funkcją liniową i nieliniową w różnym zakresie stężenia analitu (efekt złożony). Oczywiście, każdy rodzaj efektu może ujawnić się w dowolnym zakresie roboczym, a ponadto każdy efekt, niezależnie od swojego charakteru, może objawiać się wzrostem lub obniżeniem sygnału w stosunku do jego wartości pierwotnej.