

Kvantiseerimine, regressioonanalüüs

12.09.2019

1

„Absoluutsed“ ja suhtelised meetodid

- Jutt on kvantitatiivsest analüüsist
- Siin esitame veidi lihtsustatud vaatenurga
- „Absoluutsed“ meetodid:
Analüüdiga kalibreerimine ei ole vajalik
- Suhtelised meetodid:
Analüüdiga kalibreerimine on vajalik
 - Vajalik on **tunnusaine** olemasolu

12.09.2019

2

„Absoluutsed“ meetodid

- **Tiitrimetria**
 - Happe-aluse tiitrimine: Mistahes happe sisaldust saab määrata sama aluse lahusega
 - Ei ole seda hapet ennast analüüsi juures tarvis
 - Ei ole tarvis valmistada sellest hapest standardlahuseid
- **Gravimeetria**
 - Nikli gravimeetriline määramine dimetüülglüoksiimiga
 - Ei ole vaja valmistada erinevate kontsentratsioonidega standardlahuseid

12.09.2019

3

Enamik meetodeid pole absoluutsed!

Enamik meetodeid nõuab analüüdiga kalibreerimist.

12.09.2019

4

Kalibreerimisgraafiku meetod: füüsikaliskemilised eeldused

- Põhiline eeldus: **Analüüt standardlahuses peab mõjutama mõõteparaati samamoodi, kui analüüt proovis**
 - See eeldus kehtib sageli küllaltki hästi
 - Vahel siiski maatriksiefektide tõttu ei kehti
 - Selle vastu kasutatakse:
 - Segajate eraldamist
 - Segajate maskeerimist
 - Sisestandardit

12.09.2019

5

Kalibreerimine ja lisamine

- Põhiline kalibreerimismeetod:
- **Kalibreerimisgraafiku** meetod
 - Valmistatakse eraldi lahused erinevate analüüdi kontsentratsioonidega ja nende abil koostatakse kalibreerimisgraafik, millelt leitakse analüüdi sisaldus proovis
- Vähem levinud:
- **Lisamismeetod**
 - Proovi lahusele lisatakse kindlates kogustes analüüti ja mõõdetakse analüütilist signaali saadavates lahustes
- Kumbki võib olla tehtud **sisestandardiga** või ilma

12.09.2019

6

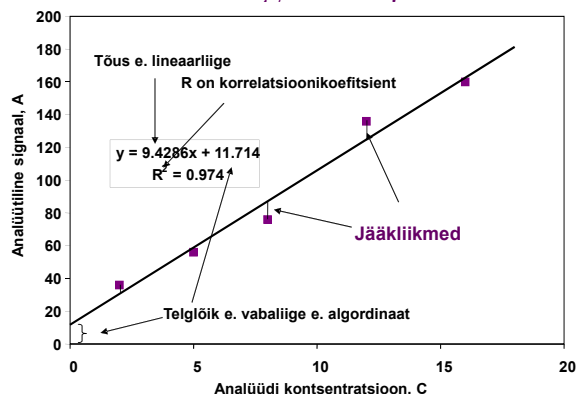
Lineaarne regressioon

- Nii kalibreerimisgraafiku- kui ka lisamismeetod põhinevad enamasti **linearsel regressioonil**
- See on statistiline meetod, mis asetab sirge läbi punktide sedasi, et punktide y-telje-sihiliste hälvetega ruutude summa sirgest oleks minimaalne
 - Eeldus: analüütilise signaali sõltuvus kontsentratsioonist on lineaarne
- Neid hälbeid nimetatakse **jääkliikmeteks**

12.09.2019

7

Kalibreerimisgraafik: juhtum 1



Lineaarne regressioon

- Lineaarse regressiooni sisendiks on punktide koordinaadid: $C_1, C_2, \dots, A_1, A_2, \dots$
- Lineaarse regressiooni väljundiks on regressioonisirge võrrandi

$$A = a \cdot C + b$$

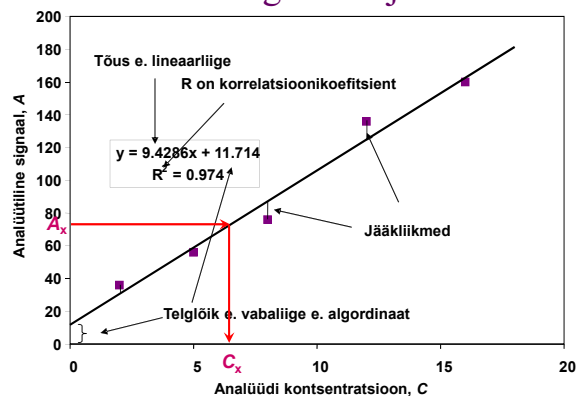
koefitsiendid:

- **Tõus** e. Lineaarliige: a
- Algdordinaat e. **Vabaliige** e. Telglõik: b

12.09.2019

9

Kalibreerimisgraafik: juhtum 1



Proovi lahuse kontsentratsiooni leidmine

- Kalibreerimisgraafiku võrrand:

$$A = a \cdot C + b$$
- Proovi lahuse kontsentratsioon C_x :

$$C_x = (A_x - b) / a$$
- Oluline:
 - A_x väärtusest nii ülesse kui ka alla peab jääma vähemalt üks kalibreerimispunkt
 - (on mõned erandjuhud)

12.09.2019

11

Proovi lahuse kontsentratsiooni leidmine

- Eeltoodud näites on punktide hajuvus "liialdatud"
- Enamiku analüüsimeetodite juures peaks R^2 olema vähemalt 0.99

12.09.2019

12

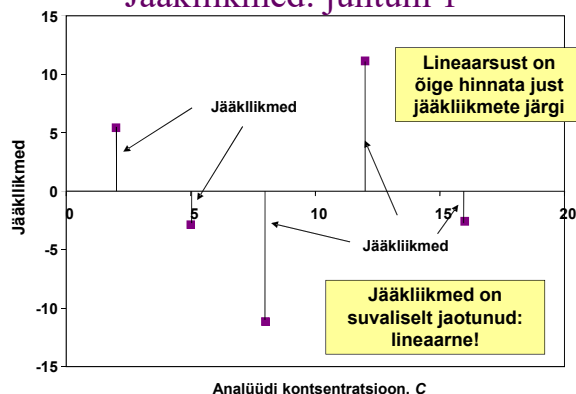
Homo- ja heteroskedastilisus

- Lineaarne regressioon eeldab punktide **ühtlast** hajuvust regressioonisirge ümber (homoskedastilisust)
- Enamasti on signaalide hajuvus **proportsionaalne** kontsentratsiooniga
- See toob kaasa selle, et kõrgete kontsentratsioonidega punktid omavad regressioonisirge kujundamisel suuremat kaalu
 - Põhimõtteliselt oleks korrektsem kasutada **kaalutud regressiooni**, aga seda tehakse harva
 - väga sageli tuleb tulemusse mujalt märksa enam määramatust kui kalibreerimisgraafiku punktide hajuvusest

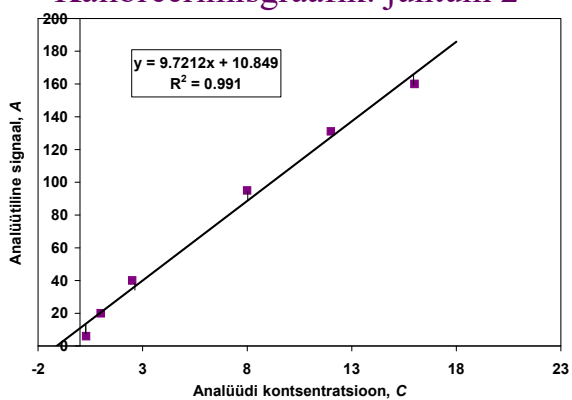
12.09.2019

13

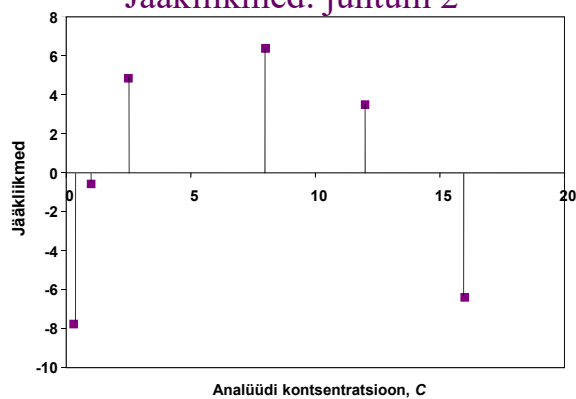
Jääkliikmed: juhtum 1



Kalibreerimisgraafik: juhtum 2



Jääkliikmed: juhtum 2



Kalibreerimisgraafik: juhtum 2

- Kõrgetel kontsentratsioonidel töötab hästi
- Aga madalatel:
 - Oletame, et analüütilise signaali väärtus oli $A_x = 9$
 - Saame $C_x = -0.19$

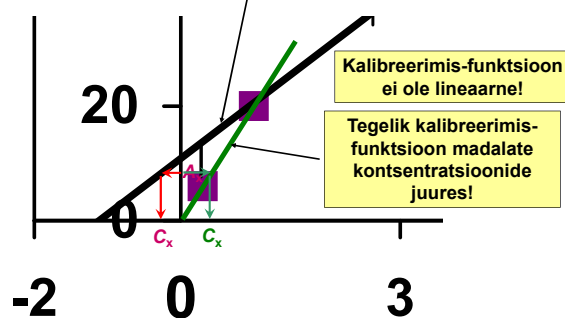
Milles on asi!?!?

12.09.2019

17

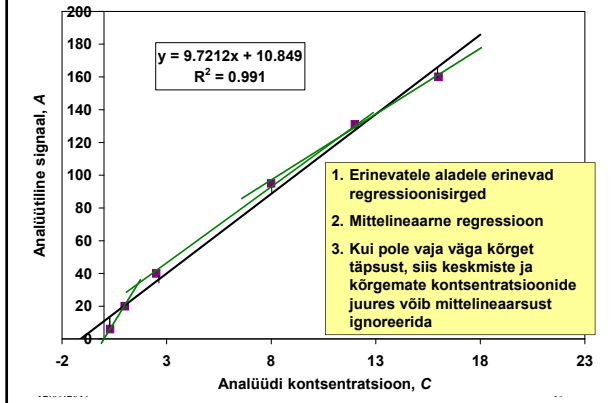
Kalibreerimisgraafik: juhtum 2

Üldine, kogu graafikut hõlmav regressioonisirge on madalate kontsentratsioonide juures täiesti ebaadekvaatne!



18

Juhtum 2: lahendused



Vabaliige

- Paljude (enamiku) meetodite puhul peaks vabaliige olema 0
 - Tulenevalt füüsikalistest alustest
- Kui vabaliige on statistiliselt nullist eristamatu, siis on tegelikult õigem kasutada regressiooni kujul

$$A = a \cdot C$$

- Lihtsustatud kriteerium: vabaliige on oluline kui $b > 2 \cdot s(b)$ ($s(b)$ on vabaliikme std hälve)

12.09.2019

20

Kalibreerimisgraafiku meetod: eelised-puudused

- Eelised:
 - Ei nõua kalibreerimisgraafiku lineaarsust
 - Ei nõua kalibreerimisgraafiku minekut läbi 0,0 punkti
 - Annab üldiselt madalama määramatuse
 - Interpoleeriv meetod
 - Töömaht väiksem, kui lisamismeetodil
- Puudused:
 - Ei ole kasutatav, kui mõni maatriksiefekt mõjutab kalibreerimisgraafiku tõusu
 - Selle vastu kasutatakse
 - Sisestandardit
 - vahel kasutatakse „maatriksis kalibreerimist“

12.09.2019

21

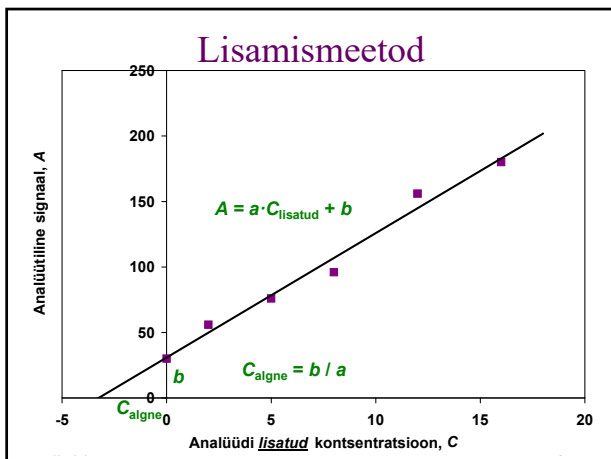
Lisamismeetod

- Põhilised eeldused:
 - **Kalibreerimisgraafik peab olema lineaarne**
 - **Kalibreerimisgraafik peab läbima punkti 0,0**
 - On terve rida meetodeid, mille puhul ei kehti
- Eelised:
 - Võimaldab töötada olukorras, kus maatriksiefektide tõttu on kalibreerimisgraafiku tõus erinev proovide ja standardlahuste korral

12.09.2019

22

Lisamismeetod



Lisamismeetod

- Puudused:
 - Ei ole kasutatav mittelineaarse kalibreerimisgraafiku korral või juhul, kui telglõik erineb nullist
 - Ei ole kasutatav, kui mõni maatriksiefekt mõjutab kalibreerimisgraafiku vabaliiget
 - Töömahukam
 - Ekstrapoleeriv meetod
- Eelised:
 - Proovi maatriks sisaldub kõikides lahustes, millega tehakse mõõtmine
 - Erinevalt kalibreerimisgraafiku meetodist võimaldab töötada juhul, kui mõni segav efekt mõjutab kalibreerimisgraafiku tõusu

12.09.2019

24

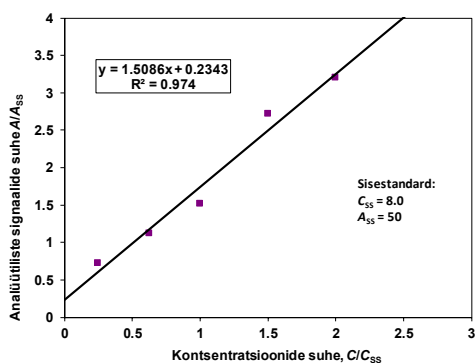
Absoluutkalibratsioon ja sisestandardi meetod

- Siiani vaadeldu oli nn **absoluutkalibratsiooni** kasutamine
- Sageli on otstarbekas kalibreerida suhteliselt, st **sisestandardi** kasutamise
- Võimaldab arvesse võtta
 - Proovi sisestamise ebatäpsust
 - Süstemaatilisi efekte proovi ettevalmistamisel
- Telgedele kantakse kontsentratsioonide ja signaalide suhted

12.09.2019

25

Kalibreerimisgraafik sisestandardiga



12.09.2019

26

Sisestandard

- Sisestandard lisatakse võimalikult samas sisalduses nii proovidele kui ka kalibreerimisstandarditele
- Sisestandardiks kasutatakse ainet, mis
 - On kasutatud meetodiga määratav
 - Ei sega analüütide määramist
 - Proovis kindlasti ei esine
 - On omaduste poolest analüütidega sarnane
 - Väga hea on **isotoopmärgistatud sisestandard**
- Regressioonivõrrand sisestandardi korral:

$$A/A_{SS} = a \cdot C/C_{SS} + b$$

Mis on isotoopmärgistatud sisestandardi head omadused?

12.09.2019

27