

Az AMC technikai hírlevelek informális, de irányadó közlönyök az analitikai társadalom számára érdekes technikai ügyekről. Az RSC Analitikai Részlegének Analitikai Módszerek Bizottsága adja ki, gondosan lektorálva.

Levelezési cím: The Analytical Methods Committee, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN.

A technikai hírlevelek a webhelyen megtalálhatók: <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>

Lineáris-e a kalibráció?

Egy kalibrációs függvény linearitásának vizsgálata mindennapos feladat a rutin analitikai munkában és az analitikai módszerek validálása során. A linearitás egy analitikai módszer fontos és kívánatos jellemzője. Például, ha a kalibrációs függvény lineáris, könnyebb az egyenletet kiszámolni és a kiértékelés hibája (az ismeretlen koncentráció becslése a kalibráló függvényből) valószínűleg kisebb. Ezen kívül a kalibráció lineáris megközelítése alapfeltétele a standard addíciós módszer érvényes alkalmazásának. Tekintve a lineáris kalibráció fontosságát, furcsa, hogy a legtöbb analitikus a korrelációs együtthatót akarja alkalmazni a linearitás vizsgálatára.

A korrelációs együttható tulajdonságai

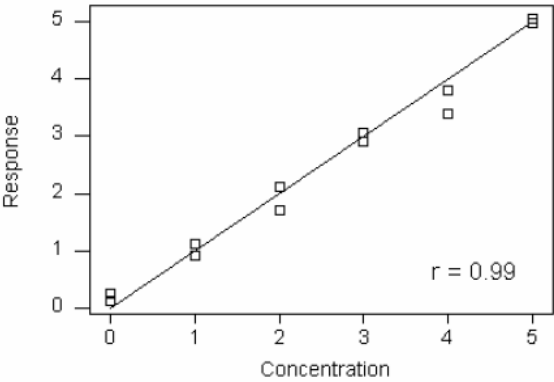
Az r korrelációs együttható, melyet a következő egyenlet ad meg, két változó, az x és y közötti összefüggés mértéke.

$$r = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}}$$

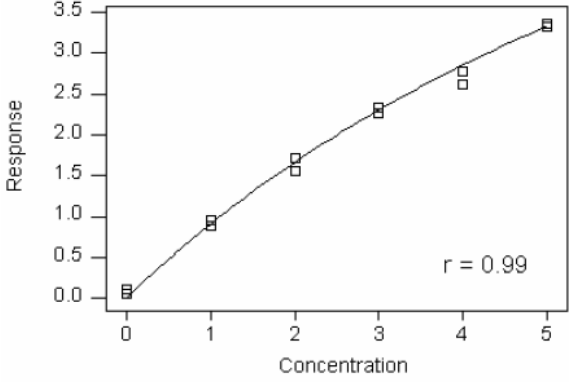
Sok értékes tulajdonsága van. A kalibráció során történő alkalmazása azonban egy széles körben elterjedt félreértésen alapul. Való igaz, hogy ha a kalibráció pontjai szorosan egy egyenes köré csoportosulnak, az r kísérleti értéke egyhez közeli lesz (1. ábra, A adatsor). Ennek a fordítottja azonban nem igaz. Az egyhez közeli r érték nem szükségszerűen lineáris összefüggés eredménye, lehet például egy enyhén görbülő vonal körül elhelyezkedő pontokból is kapni (2. ábra, B adatsorozat)

Még további gond is van a korrelációs együtthatóval. Az r értékeit nem tudjuk megfelelően összehasonlítani. Érvényesen nem mondhatjuk, hogy egy $r=0,99$ korrelációs koefficiensű adatsor jobban lineáris, mint az, ahol

$r = 0,95$. Ugyanez vonatkozik a regressziós szoftverrel kiszámolt R^2 statisztika alkalmazására is.



1. ábra: Kalibráció egy valódi egyenes körüli pontokkal (tetszőleges egységek, $r=0,99$ (A adatsor))



2. ábra: Kalibráció egy valódi görbe körüli pontokkal (tetszőleges egységek, $r=0,99$ (B adatsor))

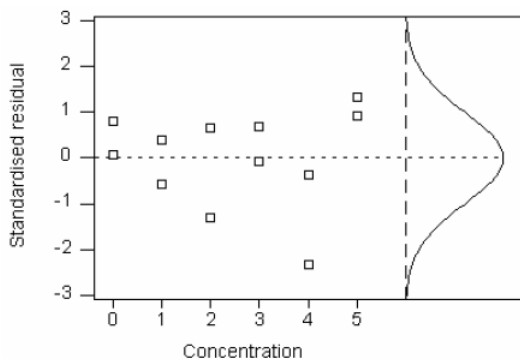
Természetesen minden csak fokozat kérdése. Egy $r=0,9999$ -es kalibráció szükségképpen közel lesz egy egyeneshez. A probléma az, hogy nem tudjuk megmondani, milyen közel vagy elég közel van-e.

A gyenge illesztés vizsgálata

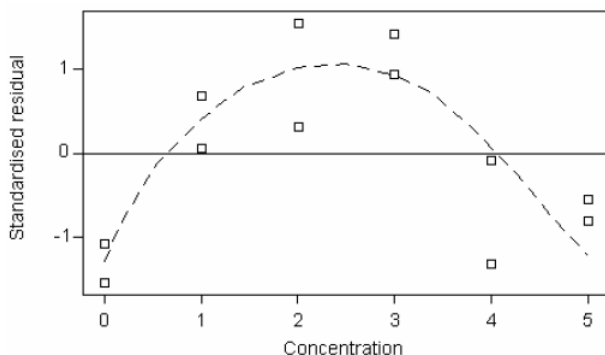
Pontosan fogalmazva a linearitást magát nem tudjuk vizsgálni. A legjobb, amit elérhetünk, ha kimutatjuk, a linearitástól való eltérés a mérhetőnél kisebb, azaz statisztikailag nem szignifikáns. A linearitás statisztikailag megfelelő megközelítése a lineáris regressziótól való eltérések (reziduálisok) vizsgálata (ezt mindenképpen jó megtennünk).

A reziduális a kísérleti pont távolsága az illesztett regressziós egyenestől, a választengellyel párhuzamos irányban. Ha az illesztés jó (azaz a kalibráció valóban lineáris) a koncentráció függvényében ábrázolt reziduálisok úgy fognak kinézni, mint egy véletlenszerű minta egy normál eloszlásból, nulla átlaggal. A 3. ábrán mutatunk erre példát az A adatsor reziduálisaiból a koncentráció függvényében.

Ha nem jó az illesztés, ez felismerhető a reziduálisok ábrázolásából, tipikusan íves alakban rendeződnek a pontok (4. ábra, B adatsor). Hogyan mondjuk meg azonban, hogy a látható függvény szignifikáns-e? Ezt úgy érhetjük el, ha a méréseket minden kalibrációs pontban megismételjük. Ez információt ad a válasz mérések valódi variabilitásáról (a tiszta hibáról). Így például a 4. ábrán láthatjuk, hogy a reziduálisok rendszeres eltérése nullától a párhuzamos mérésekhez képest nagy volt, ezáltal statisztikailag valószínűleg szignifikáns.



3. ábra: A lineáris regresszió standardizált reziduálisai az A adatsorból. A reziduálisok nem mutatnak elrendeződési trendet



4. ábra: A lineáris regresszió standardizált reziduálisai a B adatsorból. Világos tendenciát, mutat (szaggatott vonal)

Kétséges esetben statisztikai próba alkalmazható az adatokra a regresszió részeként (a reziduálisok varianciaanalízise a gyenge illesztés és tiszta hiba vizsgálatára). Ha az illeszkedés szignifikánsan gyenge és a reziduálisok elemzése alátámasztja azt az értelmezést, egyértelműen igazoltuk, hogy az összefüggés szignifikánsan nem lineáris. (A 4. ábra adatait nézve, a statisztika azt mutatja, hogy az illeszkedés szignifikánsan gyenge, $p \approx 0,01$.) Ha bizonyítékunk van arra nézve, hogy a válasz varianciája nem egyenletes, ami tág tartományt átfogó kalibrációnál gyakori, a legjobb eredményeket súlyozott regresszióval kaphatjuk.

Mindezen statisztikai próbák (beleértve a reziduálisok ábrázolását is) statisztikai programcsomagokkal könnyen kivitelezhetők.

Kísérlettervezés

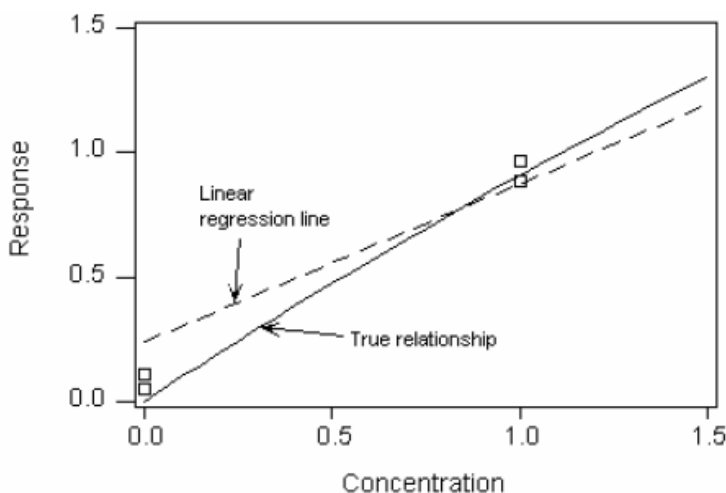
Természetesen a kísérletet jól kell megtervezni. A hatékony kísérleti tervhez az elemzendő anyag 6 vagy több koncentrációját, egyenletes eloszlásban a vizsgálandó koncentrációtartományban alkalmazzuk. Mindegyiket kétszer mérjük meg, de véletlenszerű sorrendben. Ennek a magyarázata egyszerű: (a) elég kalibrációs pontnak kell lennie a lefutás egyértelmű megítéléséhez; a praktikus minimum a 6; (b) A véletlenszerű sorrenddel megelőzhetjük az ideiglenes hatások okozta zavaró nem-linearitást, például a kalibráció során a műszer mászásának problémáját.

Kell a pontos linearitás?

Záró gondolatként feltehetjük a kérdést, szükségünk van-e valóban a pontos linearitásra. Elfogadhatjuk a linearitástól való eltérést, ha a lineáris kalibráló függvény alkalmazásából eredő kiértékelési bizonytalanság csak elhanyagolható mértékben járul hozzá a mérési eredmény teljes

bizonytalanságához, ami gyakori eset. Át kell azonban gondolni, hogy a kalibráció melyik szakasza felel meg a céljainkra.

Az alsó koncentrációtartományhoz közel egy lineáris összefüggés alkalmazása egy valójában görbe kalibrációs függvényre azt eredményezheti, hogy az illesztés gyenge lesz, ami komolyan félrevezető eredményeket adhat. Az 5. ábrán látható ennek eredménye a B adatsorra. Az elemzendő anyag alacsony koncentrációit viszonylag nagy rendszeres hiba fogja terhelni.



5. ábra: A kalibrációs ábra egy kinagyított része (2. ábra, B adatsor), amely alacsony koncentrációk mellett eltérést mutat a valódi összefüggés (folytonos vonal) és a lineáris regresszió (szaggatott vonal) között.

Javaslatok

A linearitásvizsgálat kontextusában a korrelációs együttható esetleg félrevezető lehet és elkerülendő. Az illeszkedés jóságát a lineáris regressziót követően a reziduálisok vizsgálatával kell elemezni, ami statisztikailag helyes és könnyen kivitelezhető.

További irodalom:

AMC, Uses (Proper and Improper) of Correlation Coefficients, Analyst, 1988, **113**, 1469

AMC, Is My Calibration Linear? Analyst, 1994, **119**, 2363