

10. Kalibracyjne badanie efektu interferencyjnego

Na rysunku 10.11 widać, że przesunięcie wartości stężenia centralnego c_c w kierunku poziomu niższego c_1 znaczenie poprawia dopasowanie modelu do sytuacji rzeczywistej, choć nadal dopasowanie to nie jest całkiem dokładne. Ustalono pewne ogólne kryteria wyboru wartości stężenia c_c [17], ale w konkretnej sytuacji analitycznej ich zastosowanie może stanowić pewien problem.

Zaproponowano zatem, aby ustalać wartość stężenia centralnego na poziomie średniej wartości stężeń skrajnych, ale „w zamian” plan 2^2 rozszerzyć o dodatkowe cztery doświadczenia. Całość badań wymaga więc wykonania 8 doświadczeń według planu przedstawionego w tab. 10.10.

TAB. 10.10

Rozszerzony plan 2^2 uwzględniający nieliniowe modelowanie dwuwymiarowej funkcji rzeczywistej w układzie analit (c_1) – interferent (c_2)

Nr roztworu wzorcowego	Stężenia w jednostkach kodowanych		Stężenia w jednostkach naturalnych		Intensywność sygnałów $Y_i^{(1)}$
	\check{c}_1	\check{c}_2	c_1	c_2	
1	-1	-1	$c_{1,l}$	$c_{2,l}$	$Y_1^{(1)}$
2	+1	-1	$c_{1,u}$	$c_{2,l}$	$Y_2^{(1)}$
3	-1	+1	$c_{1,l}$	$c_{2,u}$	$Y_3^{(1)}$
4	+1	+1	$c_{1,u}$	$c_{2,u}$	$Y_4^{(1)}$
5	q_1'	-1	$c_{1,c}$	$c_{2,l}$	$Y_5^{(1)}$
6	q_1''	+1	$c_{1,c}$	$c_{2,u}$	$Y_6^{(1)}$
7	-1	q_2'	$c_{1,l}$	$c_{2,c}$	$Y_7^{(1)}$
8	+1	q_2''	$c_{1,u}$	$c_{2,c}$	$Y_8^{(1)}$

Sygnały analityczne mierzy się w warunkach charakterystycznych dla analitu. Wyniki pomiarowe $Y_1^{(1)}, \dots, Y_4^{(1)}$ otrzymane w doświadczeniach zgodnych z planem 2^2 pozwalają na wyznaczenie wartości współczynników $B_0^{(1)}, \dots, B_3^{(1)}$ w modelu:

$$\begin{aligned} \hat{Y}^{(1)} = & B_0^{(1)} + B_1^{(1)} \cdot f(c_1, q_1^{(1)}) + B_2^{(1)} \cdot f(c_2, q_2^{(1)}) + \\ & + B_3^{(1)} \cdot f(c_1, q_1^{(1)}) \cdot f(c_1, q_2^{(1)}) \end{aligned} \quad (10.15)$$

Sygnały $Y_5^{(1)}, \dots, Y_8^{(1)}$ służą do wyznaczenia wartości parametrów wybranej nieliniowej funkcji transformacyjnej (tab. 10.9). Szczególnie dogodna jest transformacja

hiperboliczna, ponieważ, jak można zauważyć, funkcja ta dla wartości $c = c_c = (c_1 + c_u)/2$ przyjmuje prostą postać $\tilde{c} = q$. Ważne są wtedy równania:

$$Y_5^{(1)} = B_0^{(1)} + B_1^{(1)} \cdot q_1^{(1)' } - B_2^{(1)} - B_{12}^{(1)} \cdot q_1^{(1)' } \quad (10.16)$$

$$Y_1^{(6)} = B_0^{(1)} + B_1^{(1)} \cdot q_1^{(1)'' } + B_2^{(1)} + B_{12}^{(1)} \cdot q_1^{(1)'' } \quad (10.17)$$

$$Y_7^{(1)} = B_0^{(1)} - B_1^{(1)} + B_2^{(1)} \cdot q_2^{(1)' } - B_{12}^{(1)} \cdot q_2^{(1)' } \quad (10.18)$$

$$Y_8^{(1)} = B_0^{(1)} + B_1^{(1)} + B_2^{(1)} \cdot q_2^{(1)'' } - B_{12}^{(1)} \cdot q_2^{(1)'' } \quad (10.19)$$

Z równań (10.16) i (10.17) można obliczyć wartość $q_1^{(1)} = (q_1^{(1)' } + q_1^{(1)'' })/2$, a z równań (10.18) i (10.19) wartość $q_2 = (q_2^{(1)' } + q_2^{(1)'' })/2$. Końcowa postać modelu jest więc następująca:

$$\begin{aligned} \hat{Y}^{(1)} = & B_0^{(1)} + B_1^{(1)} \cdot \frac{2 \cdot c_1 - c_{1,u} - c_{1,l} + q_1^{(1)} \cdot (c_{1,u} - c_{1,l})}{c_{1,u} - c_{1,l} + q_1 \cdot (2 \cdot c_1 - c_{1,u} - c_{1,l})} + B_2^{(1)} \cdot \\ & \frac{2 \cdot c_2 - c_{2,u} - c_{2,l} + q_1^{(1)} \cdot (c_{2,u} - c_{2,l})}{c_{2,u} - c_{2,l} + q_2 \cdot (2 \cdot c_2 - c_{2,u} - c_{2,l})} + B_3^{(1)} \cdot \frac{2 \cdot c_1 - c_{1,u} - c_{1,l} + q_1^{(1)} \cdot (c_{1,u} - c_{1,l})}{c_{1,u} - c_{1,l} + q_1 \cdot (2 \cdot c_1 - c_{1,u} - c_{1,l})} \cdot \\ & \cdot \frac{2 \cdot c_2 - c_{2,u} - c_{2,l} + q_1^{(1)} \cdot (c_{2,u} - c_{2,l})}{c_{2,u} - c_{2,l} + q_2 \cdot (2 \cdot c_2 - c_{2,u} - c_{2,l})} \end{aligned} \quad (10.20)$$

10.4.3

Analiza wieloskładnikowa

Powierzchnię kalibracyjną (10.20) można wykorzystać do oznaczania analitu (c_1) w próbce zawierającej interferent (c_2) pod warunkiem, że stężenie tego interferenta jest znane. Taka sytuacja jest oczywiście bardzo rzadka. Dlatego postępuje się raczej tak, że tworzy się również powierzchnię kalibracyjną dla interferenta i wykonuje się analizę dwuskładnikową, traktując naprzemiennie oba składniki jako anality i interferenty. Taka procedura ma tę zaletę, że oba składniki są oznaczane z uwzględnieniem potencjalnych wzajemnych interferencji addytywnych i multiplikatywnych.

Analizę dwuskładnikową można wykonać za pomocą rozszerzonego planu 2^2 przedstawionego w tab. 10.10, lecz sygnały należy mierzyć dla każdego roztworu wzorcowego w warunkach ustalonych dla obu oznaczanych składników [17], co pokazano w tab. 10.11. Po wykonaniu pomiarów dla roztworów wzorcowych w obu warunkach pomiarowych należy wykonać pomiary sygnałów $Y_x^{(1)}$ i $Y_x^{(2)}$ dla obu