

Kontrola obsahu aditiva v uhlí rentgenovou difraktometrií Zpracování kalibračního modelu statistickým programem ADSTAT

Kontroll des Additivinhaltes in Kohle durch die Röntgendiffraktometrie. Verarbeitung eines Kalibrierungsmodells durch das statistische Program ADSTAT

Der Beitrag informiert über die Möglichkeit einer schnellen Bestimmung der in die Kohle in staubiger Konsistenz beigemischten Additivmittel durch die Methode einer Röntgendiffraktometrie. Angeführte Methode wurde präsentiert durch die Kalibrierungsergebnisse, die mithilfe der modernen statistischen Methoden des Programmsystems ADSTAT bewertet wurden.

Weiter werden im Beitrag die Möglichkeiten der Verarbeitung der Kalibrierungsmodelle durch Programm ADSTAT, Geradekalibrierung durch die Methode der kleinsten Quadrate und Linearekalibrierung spline, die durch eine Gerade nicht zu klären sind, angeführt.

Regulation of the additive content in coal through the method of X-ray diffractometrics

Elaboration of a calibration model by the ADSTAT statistic programme

A submitted article informs of the possibility incidental to fast quantitative assesment of an additive mixtured in coal in a dust shape by the method of X-ray diffractometrics. The presented method was introduced by results of calibration that had been evaluated by modern statistic methods of the ADSTAT programme system.

Furthermore, possibilities of treatment of calibration models by using the ADSTAT programme, straight line calibration by the method of the smallest squares, and calibration of linear spline for calibrations that cannot be expressed by a straight line are presented in this article.

Контроль содержания аддитивного вещества в угле путем рентгеновской дифрактометрии

Разработка калибровочной модели при помощи статистической программы ADSTAT

Предлагаемая статья информирует о возможности скоростного количественного установления аддитивного вещества, примешанного в уголь в форме пыли, методом рентгеновской дифрактометрии. Данный метод был представлен результатами калибрования, оценка которых осуществлялась современными статистическими методами программой системы ADSTAT.

Кроме того, в статье приводятся возможности разработки калибровочных моделей при помощи программы ADSTAT, калибрования прямой - методом наименьших квадратов - и калибрования линейной дорожкой для калибровок, которых нельзя определить прямой.

Kontrola obsahu aditiva v uhlí rentgenovou difraktometrií

Zpracování kalibračního modelu statistickým programem ADSTAT

Předložený článek informuje o možnosti rychlého kvantitativního stanovení aditiva přimíchaného do uhlí v prachové formě metodou rentgenové difraktometrie, uvedená metoda byla prezentována výsledky kalibrace, které byly zhodnoceny moderními statistickými metodami programového systému ADSTAT.

Dále jsou v článku uvedeny možnosti zpracování kalibračních modelů programem ADSTAT, kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců a kalibrace lineární spline pro kalibrace, které nelze vyjádřit přímkou.

1. Úvod do problematiky

Znečištění ovzduší je jedním z hlavních problémů životního prostředí v oblasti severočeské hnědouhelné pánve. Největší mírou se na něm podílejí emise škodlivin z chemické výroby, z tepelných elektráren, z důlních podniků, z lokálních topenišť aj. Spalováním uhlí se do ovzduší dostávají pevné částice, oxidy uhlíku, dusíku, síry aj. škodliviny. V rámci ekologie je snaha tyto škodliviny omezit.

Elektrárny řeší problémy oxidů síry volbou vhodné odsiřovací metody. Menší odběratelé, kteří spalují uhlí v lokálních topeništích, mají rovněž podíl na produkci oxidů síry. Ovšem možnost malých odběratelů ovlivňovat produkci těchto oxidů je malá, protože výstavba odsiřovacích zařízení je velmi nákladná. Řešením této problematiky je výroba aditivovaného prachového paliva. Aditivace se provádí vápenným hydrátem, který umožňuje snížení plynných emisí SO_2 při spalování uhlí.

Ve Výzkumném ústavu pro hnědé uhlí, a.s., Most byla zkoumána možnost kvantitativního stanovení obsahu aditiva přimíchaného do uhlí rentgenovou difraktometrií. Tato nedestruktivní metoda umožní identifikaci přítomných strukturních látek a tedy i aditiva, a tím i jeho odlišení od dalších komponent, ve kterých je případně vázán vápník. Z kvalitativně vyhodnocených rentgenových záznamů lze rovněž provést kvantitativní vyhodnocení přítomného aditiva.

2. Kvantitativní stanovení obsahu aditiva uhlí rentgenovou difraktometrií

Pro zpracování kalibračního modelu za účelem kvantitativního stanovení aditiva v uhlí bylo připraveno 10 kalibračních směsí z kalciumhydroxidu a uhlí. Jako standard byl použit kalciumhydroxid „Merck“ a směsný vzorek uhlí z Dolů Bílina. Směsi byly připraveny s obsahem aditiva: 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.5 a 10%.

Rentgenové difraktogramy práškových směsí, čistého kalciumhydroxidu a vzorku uhlí byly změřeny na rtg difraktometru SIEMENS D5000 v rozsahu $20\text{--}32^\circ 2\theta$. V této oblasti se nachází hlavní linie kalciumhydroxidu a křemene. Linie křemene slouží jako základní standard pro celkovou kontrolu rentgenového záznamu. Měření vzorků bylo provedeno v programu, kde byla nastavena délka úhlového kroku měření 0.01° a doba měření kroku byla zvolena 2s. Měření proběhlo ve 20 cyklech a měřící program sám provedl vyhodnocení průměrného rtg záznamu z 20 měření.

Z rtg záznamu lze vyhodnotit přítomné strukturní látky, intenzitu a plochu difrakčních linií příslušných strukturních látek. Na difraktogramech byl proveden odečet pozadí a vyhodnocena výška intenzity v cps (impulsy za sekundu) hlavní linie kalciumhydroxidu: $d = \text{cca } 4.93 \text{ \AA}$.

3. Statistické vyhodnocení kalibračního modelu

Statistické zpracování naměřených a vyhodnocených výsledků z rtg záznamů bylo provedeno pomocí software ADSTAT 2.0 modulem regresní diagnostika a modulem kalibrace.

3.1 Regresní diagnostika

Protože se předpokládá, že kalibrační model bude vyjádřen přímkou, tedy lineárním regresním vztahem, bylo před vlastním zpracováním kalibračního modelu provedeno testování výsledků experimentálního měření metodou regresní diagnostiky za účelem zjištění případných statistických zvláštností dat.

Pro zajištění maximální flexibility lineární regrese jsou definovány vstupní podmínky. Zadává se omezení P na vlastní čísla. Implicitní hodnota je $1E-34$. Pro běžné úlohy odpovídá tato volba klasické metodě nejmenších čtverců. Čím je tento parametr vyšší, tím je také vyšší vychýlení odhadů. Statistické zpracování je provedeno na hladině významnosti $\alpha = 0.05$. Dále je provedena volba přítomnosti absolutního členu v regresním modelu. V tab. 1 jsou uvedena vstupní data. Za nezávisle proměnnou x je zvolen obsah aditiva a za závisle proměnnou y je zvolena intenzita sledované linie kalciumhydroxidu.

Tab. 1 Vstupní data

pořadové číslo vzorku	nezávisle proměnná x	závisle proměnná y
	obsah aditiva [%]	intenzita linie aditiva [cps]
1	0	11
2	0.1	13
3	0.5	19
4	1	29
5	2	46
6	3	64
7	4	74
8	5	93
9	6	111
10	7.5	131
11	10	158

Číselný výstup regresní diagnostiky programu ADSTAT 2.0 zobrazuje odhady parametrů, jejich směrodatné odchylky, t -statistiky pro testování významnosti individuálních parametrů, korelační koeficienty a další. V tab. 2 jsou uvedeny statistické charakteristiky regrese. V této fázi statistického testování jsou podstatné kromě charakteristik regrese zejména výsledky testování regresního tripletu, které jsou uvedeny v tab. 3 a výsledky testování přítomnosti vlivných bodů uvedené v tab. 4.

Tab. 2 Statistické charakteristiky regrese

Vicenásobný korelační koeficient, R	9.9682E-01
Koeficient determinace, R^2	9.9366E-01
Predikovaný korelační koeficient, R_p^2	9.9264E-01
Střední kvadratická chyba predikce, MEP	3.3707E+01
Akaikeho informační kritérium, AIC	3.3470E+01

Tab. 3 Testování regresního tripletu (data + model + metoda)

Fisher-Snedocorův test významnosti regrese, F	1.4101E+03
Tabulkový kvantil, $F(1-\alpha, m-1, n-m)$	5.1174E+00
Závěr	Navržený model je významný.
Spočtená hladina významnosti	0.000
Scottovo kritérium multikolinearity, M	-1.8520E-02
Závěr	Navržený model je korektní.
Cook-Weisbergův test heteroskedasticity, Sf	3.1053E+00
Tabulkový kvantil, $\chi^2(1-\alpha, 1)$	3.8415E+00
Závěr	Rezidua vykazují homoskedasticitu.
Spočtená hladina významnosti	0.078
Jarque-Berraův test normality reziduí, L(e)	4.5194E-01
Tabulkový kvantil, $\chi^2(1-\alpha, 2)$	5.9915E+00
Závěr	Normalita je prokázána.
Spočtená hladina významnosti	0.798
Waldův test autokorelace, Wa	8.1412E-01
Tabulkový kvantil, $\chi^2(1-\alpha, 1)$	3.8415E+00
Závěr	Rezidua nejsou autokorelována.
Spočtená hladina významnosti	0.367
Znaménkový test, Dt	-6.1237E-01
Tabulkový kvantil, $N(1-\alpha/2)$	1.6449E+00
Závěr	Rezidua nevykazují trend.
Spočtená hladina významnosti	0.270

Testy regresního tripletu uvedené v tab. 3 zahrnují statistiku F-testu významnosti vícenásobného korelačního koeficientu, statistiku M pro testaci stupně multikolinearity, statistiku SF pro test heteroskedasticity a statistiku L pro ověření normality reziduí. Dále jsou provedeny testy autokorelace a znaménkový test trendu v reziduích.

Heteroskedasticita je průvodním jevem řady měřených dat a může indikovat nesprávnost v datech. Nenormalita i heteroskedasticita bývá nejčastěji způsobena přítomností vlivných bodů, ale může i indikovat nevhodnost dat. Při autokorelaci nejsou chyby vzájemně nezávislé, ale korelují. Autokorelace nastává tehdy, jestliže jsou pozorování neboli měření závislá, pak jsou i chyby vzájemně závislé. Znaménkový test se využívá k ověření vhodnosti navrženého modelu s ohledem na analyzovaná data.

Jak vyplývá z tab. 3 jsou závěry testů regresního tripletu všechny pozitivní.

Tab. 4 Indikace vlivných bodů (* indikuje odlehlý nebo vlivný bod)

Bod	Standardizované reziduum	Jackknife reziduum	Predikované reziduum	Diagonální prvky
I	eS[i]	eJ[i]	eP[i]	H[i,i]
1	-8.0329E-01	-7.8605E-01	-3.8077E+00	2.0733E-01
2	-6.7313E-01	-6.5124E-01	-3.1778E+00	2.0087E-01
3	-6.8542E-01	-6.6378E-01	-3.1883E+00	1.7688E-01
4	-5.9275E-02	-5.5896E-02	-2.7150E-01	1.5104E-01
5	3.9184E-01	3.7262E-01	1.7560E+00	1.1318E-01
6	1.0815E+00	1.0932E+00	4.7944E+00	9.3743E-02
7	-2.1575E-01	-2.0394E-01	-9.5593E-01	9.2737E-02
8	7.3360E-01	7.1330E-01	3.2820E+00	1.1016E-01
9	1.4637E+00	1.5809E+00	6.6842E+00	1.4601E-01
10	7.8256E-01	7.6426E-01	3.7743E+00	2.3434E-01
11	-2.6590E+00	-5.4141E+00*	-1.5468E+01	4.7371E-01*

K identifikaci vlivných a odlehlých bodů se používají rezidua standardizovaná, Jackknife a predikovaná a diagonální prvky matice. Dále se k identifikaci vlivných bodů používají speciální diagnostické grafy vlivných bodů, které rozlišují jednak odlehlé body (liší se v y-ové složce od ostatních) a jednak extrém (liší se v x-ové složce od ostatních). Diagnostické grafy nejsou v článku zobrazeny. Číselné i grafické výstupy ukazují shodně na přítomnost vlivného bodu č. 11, tj. vzorek s obsahem aditiva 10%.

Na základě výsledků vyčíslených regresní diagnostikou byl směsný vzorek s obsahem aditiva 10% z dalšího statistického zpracování vyřazen.

3.2 Regresní diagnostika bez vlivného bodu

Provedením regresní diagnostiky bez vyhodnocení vlivného bodu č. 11 byly vyčísleny odhady parametrů, které jsou uvedeny v tab. 5. Protože kalibrační model představuje přímkou, bude regresní vztah vyjádřen lineární závislostí. V tabulce 6 jsou uvedeny statistické charakteristiky kalibrační přímky bez vlivného bodu. Testování regresního tripletu bylo opět pozitivní a tabulka vlivných bodů číselného výstupu programu ADSTAT neukazovala na přítomnost vlivných bodů.

Tab. 5 Odhady parametrů a testy významnosti

Parametr	Odhad	Směrodatná odchylka	Test $H_0: B[j] = 0$ vs. $H_A: B[j] \neq 0$		
			t-kriterium	hypotéza H_0 je	Hlad. výz.
B[0]	1.2159E+01	1.0043E+00	1.2107E+01	Zamítnuta	0.000
B[1]	1.6131E+01	2.6148E-01	6.1690E+01	Zamítnuta	0.000

Tab. 6 Statistické charakteristiky regrese

Vícenásobný korelační koeficient, R	9.9895E-01
Koeficient determinace, R^2	9.9790E-01
Předikovaný korelační koeficient, R_p^2	9.9831E-01

3.3 Kalibrace přímkou metodou nejmenších čtverců

Zpracování kalibračního modelu ve tvaru přímky bylo provedeno programem ADSTAT 2.0 modulem kalibrace metodou nejmenších čtverců. Vstupní soubor tvořila data bez vlivného bodu 11. Za nezávisle proměnnou x je zvolen obsah aditiva a za závisle proměnnou y je zvolena intenzita sledované linie kalciumhydroxidu stejně jako při zpracování dat regresní diagnostikou. Metoda umožnila odhad parametrů regresní přímky včetně základní statistické analýzy. Byla určena kritická úroveň, mez detekce a limit (mez) stanovení.

V tab. 7 jsou uvedeny parametry kalibrace, které jsou shodné s odhady parametrů regresní diagnostiky uvedené v tab. 5. Korelační koeficient kalibrace je rovněž shodný s koeficientem korelace vyhodnoceným regresní diagnostikou.

Tab. 7 Parametry kalibrace

Parametr	Odhad	Směrodatná odchylka	Test $H_0: B[j] = 0$ vs. $H_A: B[j] \neq 0$		
			t-kriterium	hypotéza H_0 je	Hlad.výz
Úsek	1.2159E+01	1.0043E+00	1.2107E+01	Zamítnuta	0.000
Směrnice	1.6131E+01	2.6148E-01	6.1690E+01	Zamítnuta	0.000

Na základě výsledků uvedených v tab. 7 lze kalibrační model vyjádřit regresním vztahem:

$$y = 1.61E+01(2.61E-01)x + 1.22E+01(1.00E+00),$$

kde x je obsah aditiva v uhlí [%]

y intenzita [cps]

Korelační koeficient : 0.99895

K vyjádření přesnosti kalibrační metody jsou definovány tři limitní hodnoty, které souvisejí s úrovní koncentrace, pro kterou je signál ještě statisticky významně odlišný od šumu. V souvislosti s vyjádřením přesnosti a citlivosti kalibrace se definují tři specifické úrovně signálu.

1. **Kritická úroveň y_c** představuje horní mez 100(1- α)%ního intervalu spolehlivosti predikce signálu z kalibračního modelu pro koncentraci rovnou nule, tzv. slepý pokus. Kritickou úroveň y_c lze vyjádřit vztahem:

$$y_c = \bar{y} - b_1 \bar{x} + t_{1-\alpha/2}(n-2) \sigma \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}},$$

kde $\bar{x}, \bar{y}$ jsou aritmetické průměry proměnných x_i, y_i

b_1 směrnice přímky

σ reziduální směrodatná odchylka

$t_{1-\alpha/2}(n-2)$ kvantil Studentova rozdělení

n počet měření

Nad hodnotou y_c lze signál odlišit od šumu. Intenzita difrakční linie kalcium hydroxidu x_c , odpovídající hodnotě kritické úrovně, se určí z kalibračního modelu pomocí vztahu:

$$x_c = \frac{y_c - \bar{y}}{b_1} + \bar{x}$$

2. **Limita detekce y_D** odpovídá hodnotě koncentrace, pro kterou je dolní mez 100(1- α)%ního intervalu spolehlivosti predikce signálu z kalibračního modelu rovna y_c . Pro lineární kalibrační model lze limitu detekce vyjádřit vztahem:

$$y_D = y_c + \sigma t_{1-\alpha/2}(n-2) \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_D - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Odpovídající intenzita difrakční linie kalciumhydroxidu x_D se pak vypočte podle vztahu:

$$x_D = \frac{y_D - \bar{y}}{b_1} + \bar{x}$$

Limita detekce x_D udává skutečnou úroveň signálu, která umožňuje ještě detekci difrakční linie kalciumhydroxidu.

3. **Mez stanovitelnosti y_s** je nejmenší hodnota signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce z kalibračního modelu dostatečně malá a rovna číslu **C**. Pro číslo C se volí obvykle velikost **C = 0.1**. Mez stanovitelnosti y_s lze vyjádřit vztahem:

$$y_s = \frac{\sigma}{C} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_s - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Odpovídající intenzita difrakční linie kalciumhydroxidu x_s je pak rovna:

$$x_s = \frac{y_s - \bar{y}}{b_1} + \bar{x}$$

Kalibrační meze zpracovaného lineárního kalibračního modelu (bez vlivného bodu) jsou uvedeny v tab. 8.

Tab. 8 Kalibrační meze

Kritická úroveň	yc	1.7473E+01	xc	3.2941E-01
Limita detekce	yd	2.2786E+01	xd	6.5882E-01
Mez stanovitelnosti	ys	2.3031E+01	xs	6.7401E-01

Tab. 9 Kalibrační tabulka

Měřená hodnota	Přímý Odhad	Následující odhad	Konfidenční interval	
			dolní mez	horní mez
yexp[i]	xvyp[i]	xvyp[i]	Llxvyp[i]	Luxvyp[i]
1.1000E+01	-7.1850E-02	-7.1066E-02	-4.0199E-01	2.5829E-01
1.3000E+01	5.2136E-02	5.2886E-02	-2.7647E-01	3.8074E-01
1.9000E+01	4.2409E-01	4.2475E-01	9.9738E-02	7.4845E-01
2.9000E+01	1.0440E+00	1.0445E+00	7.2553E-01	1.3625E+00
4.6000E+01	2.0979E+00	2.0981E+00	1.7857E+00	2.4101E+00
6.4000E+01	3.2138E+00	3.2137E+00	2.9028E+00	3.5247E+00
7.4000E+01	3.8337E+00	3.8334E+00	3.5210E+00	4.1464E+00
9.3000E+01	5.0116E+00	5.0110E+00	4.6910E+00	5.3321E+00
1.1100E+02	6.1274E+00	6.1266E+00	5.7942E+00	6.4606E+00
1.3100E+02	7.3673E+00	7.3661E+00	7.0147E+00	7.7199E+00

3.4 Kalibrace metodou lineární SPLINE

Metoda lineární spline umožnila flexibilní konstrukci kalibračního modelu složeného z přímkových úseků spojených v místech vzájemného styku (uzlech) ve funkčních hodnotách. Pro odhad parametrů tohoto modelu byla využita metoda nejmenších čtverců. Této metody lze využít v případě, kdy naměřené hodnoty nelze proložit jednou přímkou.

Při konstrukci kalibračního modelu metodou lineární spline ze všech 11ti bodů, tj. i s vlivným bodem č.11, byly jako optimální počet vyhodnoceny 2 uzly. V tab. 10 jsou uvedeny polohy uzlů. Byla zvolena strategie konstantních uzlových intervalů. Při této volbě se provedlo rozdělení intervalu x-ových složek [a,b] na stejně dlouhé úseky a vyčíslení jejich polohy $k[1]$ a $k[2]$.

Tab. 10 Hodnoty uzlů

a	0.0000E+00	K[1]	3.3333E+00
b	1.0000E+01	K[2]	6.6667E+00

V tab. 11 jsou uvedeny parametry kalibrace pro jednotlivé úseky kalibračního modelu.

Tab. 11 Parametry kalibrace

Koeficienty rovnice : $g[i]*x+h[i]$ pro $k[i-1] < x \leq k[i]$

k[i]	g[i]	h[i]
2.5000E+00	1.7378E+01	1.1034E+01
8.7500E+00	1.5451E+01	1.5852E+01
1.0000E+01	5.5594E+00	1.0241E+02

Tab. 12 Kalibrační meze

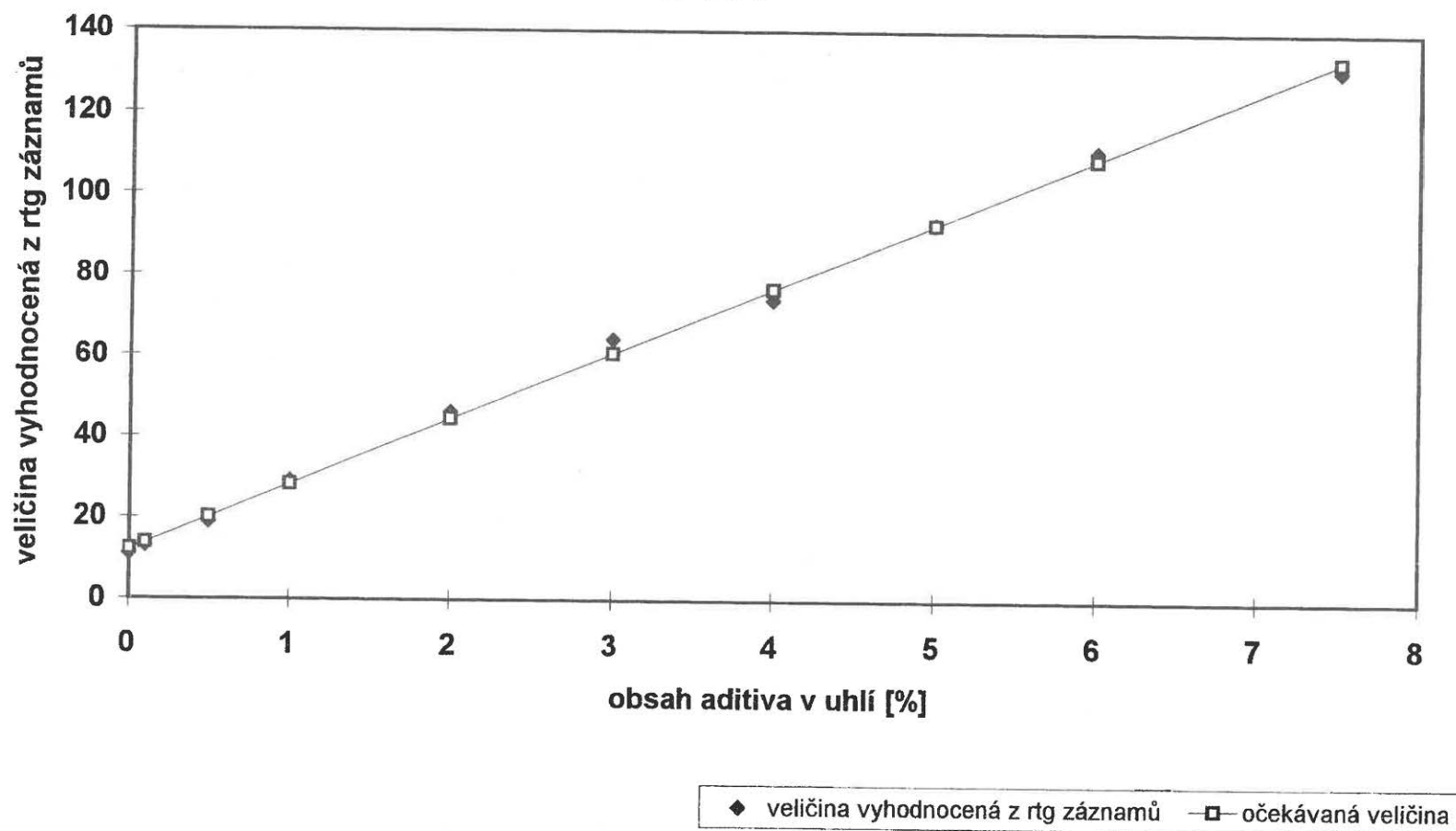
Kritická úroveň	yc	1.365633E+01	xc	1.508644E-01
Limita detekce	yd	1.592673E+01	xd	2.815253E-01

4. Závěr

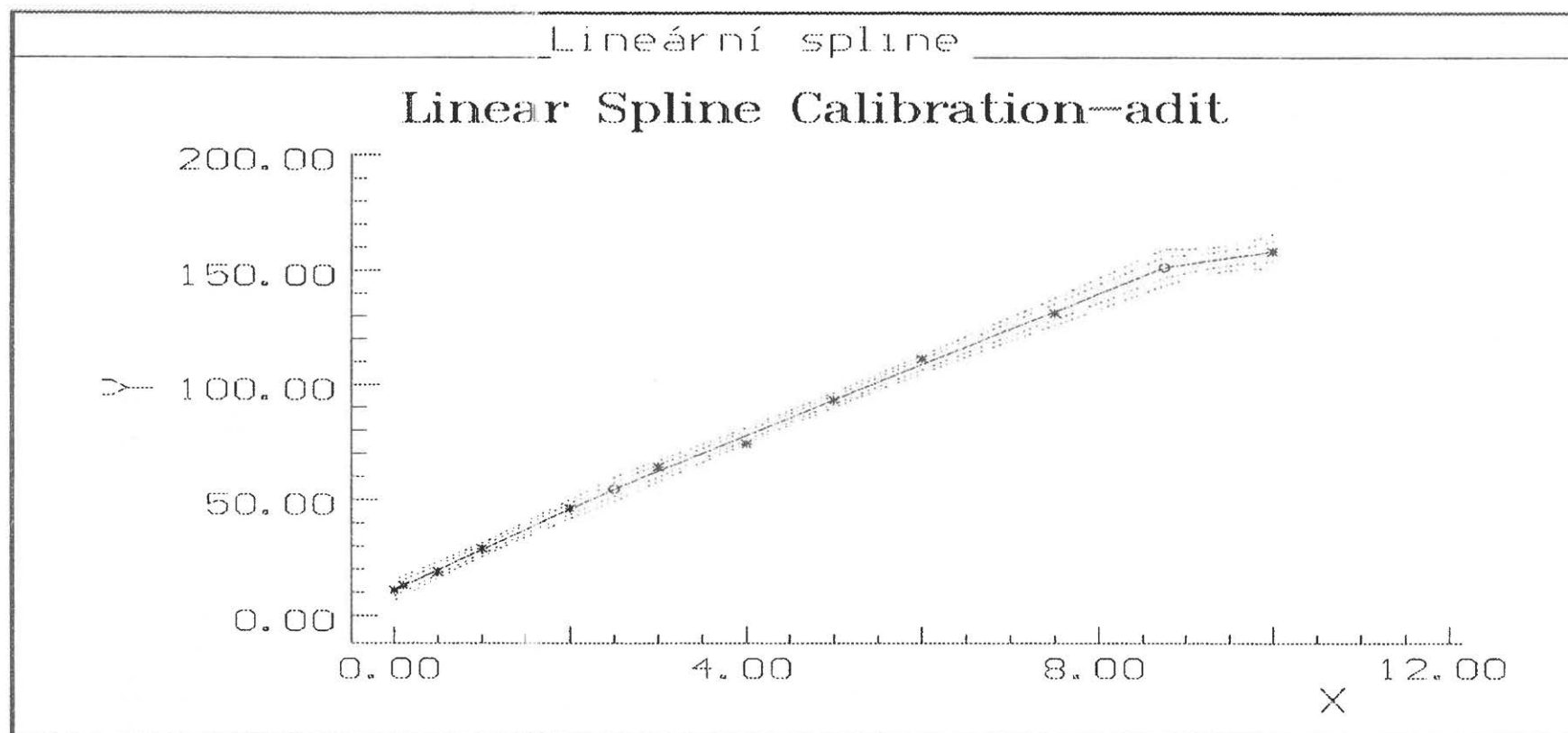
Cílem předloženého článku bylo seznámit odbornou veřejnost s možností kvantitativního stanovení aditiva přimíchaného do uhlí metodou rentgenové difraktometrie. Uvedená metoda byla prezentována výsledky kalibrace, které byly zhodnoceny statistickými metodami pomocí programu ADSTAT.

Kvantitativní stanovení aditiva v uhlí rtg difraktometrií

Kalibrace



Obr. 1



Obr.2 Kalibrační model lineární spline

x - obsah Ca(OH)_2

y - veličina vyhodnocená z rtg záznamů

Výsledky kalibračních měření byly nejdříve testovány regresní diagnostikou programu Adstat za účelem posouzení

Kalibrační přímka je vyjádřena regresním vztahem:

$$y = 1.61E+01(2.61E-01)x + 1.22E+01(1.00E+00),$$

kde x je obsah aditiva v uhlí [%]

y intenzita [cps]

korelační koeficient: 0.999

limita detekce: 0.66%

mez stanovitelnosti: 0.67%

Grafické znázornění kalibračního modelu vyhodnoceného metodou nejmenších čtverců je uvedeno na obr. 1.

Metodou lineární spline lze využít v případech, kdy nelze kalibraci vyjádřit přímkou, např. v našem testovaném případě jde o vyjádření regresní závislosti pro vyšší obsah aditiva v uhlí. Grafické znázornění kalibračního modelu lineární spline je uvedeno na obr. 2.

Nutno upozornit, že po aditivaci uhlí dochází v určitém časovém rozmezí k chemickým reakcím, při nichž se aditivum rozkládá a vznikají nové sloučeniny. Pak je nutné provést kvantitativní stanovení nově vzniklé látky a kvantitativní přepočít na přimíchané aditivum podle stechiometrie.

Literatura

- 1) Hubáček, J.-Kessler, M. F.-Ludmila, J.-Tejnicky, B. (1962): Chemie uhlí. SNTL, Praha.
- 2) Meloun, M. - Miličský, J. (1994): Statistické zpracování experimentálních dat. Edice PLUS, Praha.
- 3) Remy, H. (1971): Anorganická chemie. SNTL, Praha.