6. Lineární regresní modely

6.1 Jednoduchá regrese a validace
6.2 Testy hypotéz v lineární regresi
6.3 Kritika dat v regresním tripletu
6.4 Multikolinearita a polynomy
6.5 Kritika modelu v regresním tripletu
6.6 Kritika metody v regresním tripletu
6.7 Lineární a nelineární kalibrace
7. Korelační modely

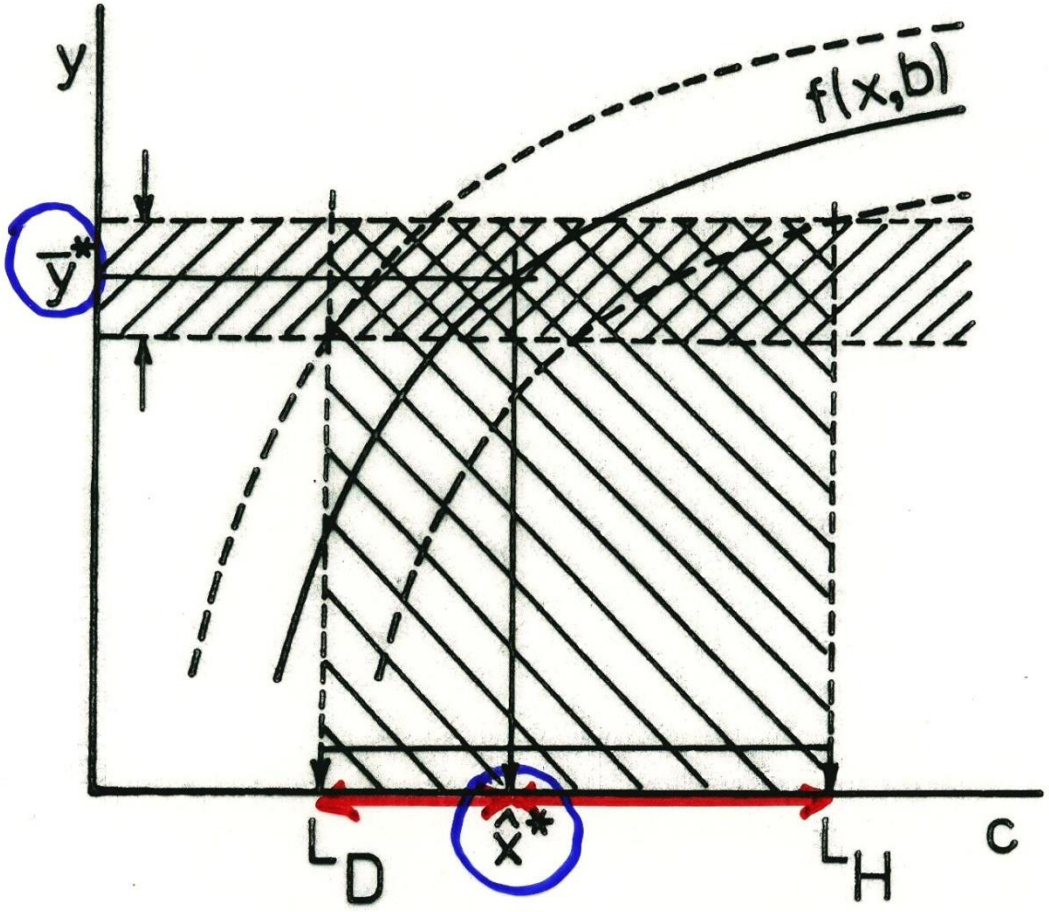
Kalibrace

Skládá se z fází:

a) sestavení kalibračního modelu,
b) použití kalibračního modelu.

Druhy kalibrace a kalibrační modely

1. **Absolutní kalibrace:** vztah signálem y a veličinou x, kde
   - y je měřený signál (potenciál E, napětí článku U, proud I, elektrický odpor R, pH, absorbance A, atd.,)
   - x je stav nebo vlastnost systému (obsah m, objem V, koncentrace c, teplota t^{o}, čas τ, atd.).



2. **Komparativní kalibrace:** přístroj se kalibruje vůči druhému, např. ***absorbance*** (1. metoda) a ***titračně*** (2. metoda).

Hledání kořene rovnice $\hat{x}^* = f^{-1}(y^*)$

Na základě Taylorova rozvoje lze nalézt pro rozptyl

$$D(\hat{x}^*) \approx \left[\frac{\delta f(x, \mathbf{b})}{\delta x}\right]^{-2} \left[\frac{D(y^*)}{M} + D(f(x, \mathbf{b}))\right]$$

kde $D(y^*)$ je rozptyl y^*-nových hodnot obyčejně σ^2,

$D(f(x,\mathbf{b})) = D(\hat{y})$ je rozptyl predikce,

Pro lineární regresní modely je rozptyl predikce roven

$$D(\hat{y}_P) = \sigma^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \right] = \sigma^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{(y^* - \bar{y})^2}{b_1^2 \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \right]$$

kde b_1 představuje odhad směrnice regresní přímky.

Po dosazení vyjde

$$D(\hat{x}^*) \approx \frac{\sigma^2}{b_1^2} \left[\frac{1}{M} + \frac{1}{n} + \frac{(y^* - \bar{y})^2}{b_1^2 \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \right]$$

Kalibrační přímka

V laboratořích nejpoužívanější model,
(např. Lambertův-Beerův zákon, $A = \varepsilon\, d\, c$)

Kalibrační přímka: $y_i = \beta_2 + \beta_1 x + \varepsilon_i, \qquad i = 1, \ldots, n$

Neznámý vzorek: $y_j^* = \beta_2 + \beta_1 \varkappa + \varepsilon_j^*, \qquad j = 1, \ldots, M$

nalezení odhadu $\hat{x}^*$ parametru $\varkappa$

Odhad $\hat{x}^*$:

(1) **Přímý odhad:** $\hat{x}^* = \bar{x} + \dfrac{y^* - \bar{y}}{b_1}$

kde y^* je měřený signál (resp. průměr $\bar{y}^*$ pro $M > 1$ opakovaných měření),
b_1 je odhad směrnice kalibrační přímky.
Přímý odhad je obecně vychýlený.

(2) **Naszodiho modifikovaný odhad:** korekce na vychýlení

$$\hat{x}_B^* = \bar{x} + \frac{(y^* - \bar{y})\, b_1}{b_1^2 + \dfrac{\sigma^2}{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}}$$

Interval spolehlivosti odhadu $\hat{x}^*$

$P(L_D < \kappa < L_H) = 1 - \alpha$, kde α je koeficient významnosti

$1 - \alpha$ je statistická pravděpodobnost,
statistická jistota,

S $(1 - \alpha)$%ní statistickou jistotou tvrdíme, že "pravda κ" leží v intervalu $\langle L_D; L_H \rangle$.

Meze 95%ního intervalu spolehlivosti se vypočtou

$$L_{D,H} = \hat{x}^* \pm i.s.$$

1. **Při asymptotické normalitě:**

$$\text{dolní mez} \quad L_D = \hat{x}^* - 1.96 \sqrt{D(\hat{x}^*)}$$

$$\text{horní mez} \quad L_H = \hat{x}^* + 1.96 \sqrt{D(\hat{x}^*)}$$

2. **Pro méně přesná data:**

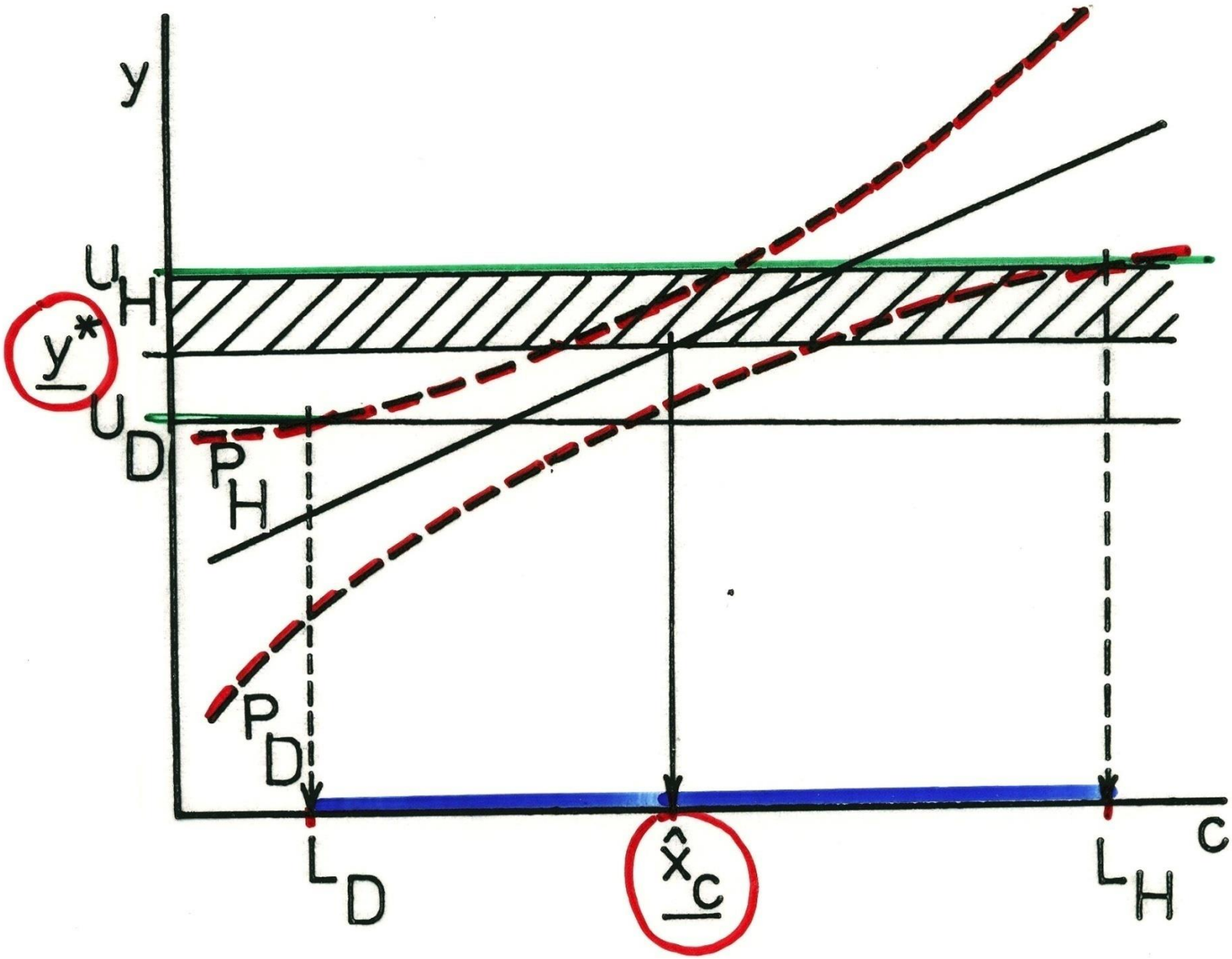
$$L_{D,H} = \bar{x} + \frac{(y^* - \bar{y}) \mp \hat{\sigma} \sqrt{F_{1-\alpha}(1, n-2)} \left[\frac{1 + \lambda}{n} + \frac{(y^* - \bar{y})^2}{b_1^2 \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \right]^{1/2}}{b_1 (1 - \lambda)}$$

kde poměr

$$\lambda = \frac{\hat{\sigma}^2 F_{1-\alpha}(1, n-2)}{b_1^2 \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}$$

je variační koeficient parametru β_1.

Konstrukce intervalu spolehlivosti $\hat{x}^*$ z kalibrační přímky



100(1 - α)%ní interval spolehlivosti pro signál y^*

$$U_{D,H} = \bar{y}^* \mp u_{1-\alpha/2} \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{M}} \sqrt{\frac{n-2}{\chi^2_{\alpha/2}(n-2)}}$$

a pro regresní přímku hraniční 100(1 - α)%ní paraboloidy

$$P_{D,H} = b_1 x + b_2 \mp \hat{\sigma} \left\{ 2 F_{1-\alpha}(2, n-2) \left[\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \right] \right\}^{1/2}$$

Dolní hraniční hodnota L_H je řešením rovnice $U_H = P_D$

Horní hraniční hodnota L_D je řešením rovnice $U_D = P_H$

WORKING-HOTELLINGŮV PÁS SPOLEHLIVOSTI *y* HODNOT

udává rozpětí, ve kterém se budou v základním souboru

nacházet hodnoty závisle proměnné

se zvolenou pravděpodobností 1 - α

$$y_{i(\min,\max)} = y'_i \pm t_{\frac{\alpha}{2};n-m} \cdot \sigma$$

Diskuse: příliš velký rozptyl v datech, (kalibrační přímka není vhodná) způsobuje:

1. V některých případech nemusí průsečík přímky s parabolou existovat.

2. V jiném případě protne konfidenční přímka signálu parabolu kalibrační přímky ve dvou bodech.

Vlastnosti intervalu spolehlivosti:

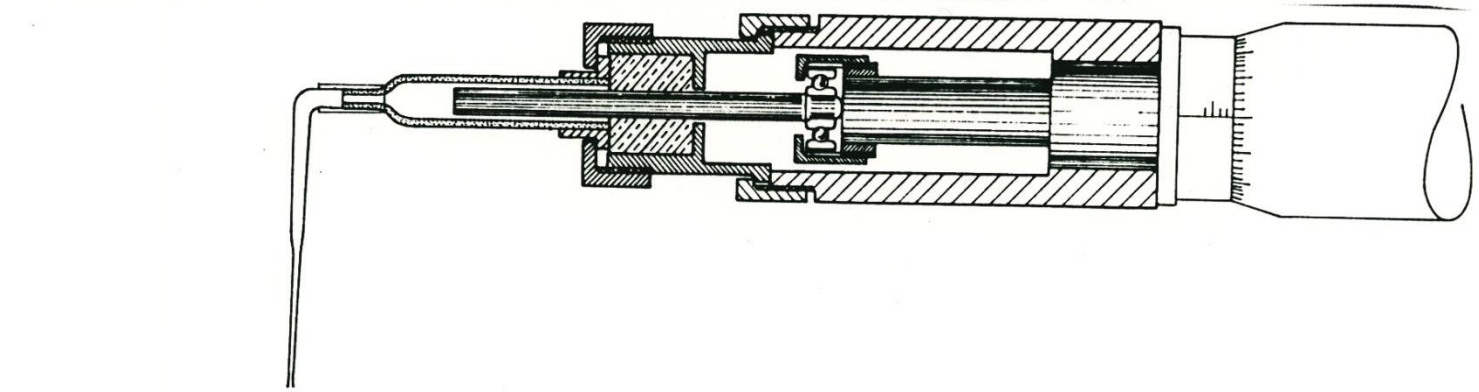
Zúžení intervalu spolehlivosti neznámé $\hat{x}^*$ lze způsobit

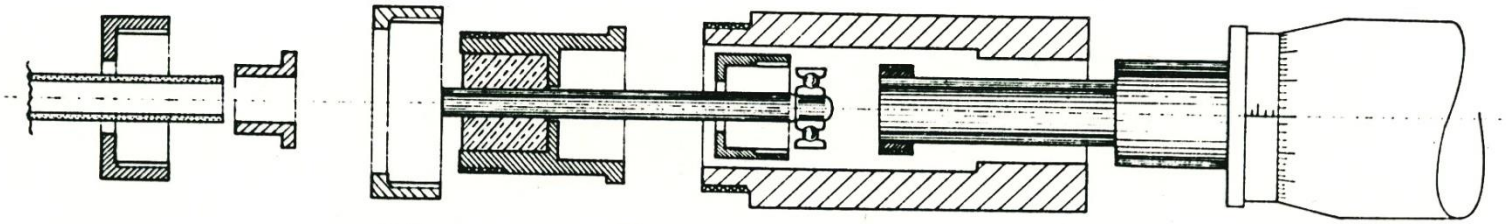
1. Opakováním měření signálu y^*, čili růstem M.

2. Zúžení konfidenčních parabol lze dosáhnout eliminací vlivných bodů.

3. Zmenšením rozptylu $\hat{\sigma}^2$, tj. zpřesněním měření.

Super-přesné dávkování
1. Koncentrovaných anorganických kyselin a zásad
2. Organických rozpouštědel





Pístová mikrobyreta (M. Meloun, V. Říha, J. Žáček: ZN. 11/1985)

PK2500:	V = 2500 μl,	s(V) = 0.23 μl,	s_{rel}(V) = 0.012 %
PK1250:	V = 1250 μl,	s(V) = 0.22 μl,	s_{rel}(V) = 0.024 %
PK0500:	V = 500 μl,	s(V) = 0.25 μl,	s_{rel}(V) = 0.050 %
PK0250:	V = 250 μl,	s(V) = 0.25 μl,	s_{rel}(V) = 0.100 %

Přesnost kalibrace

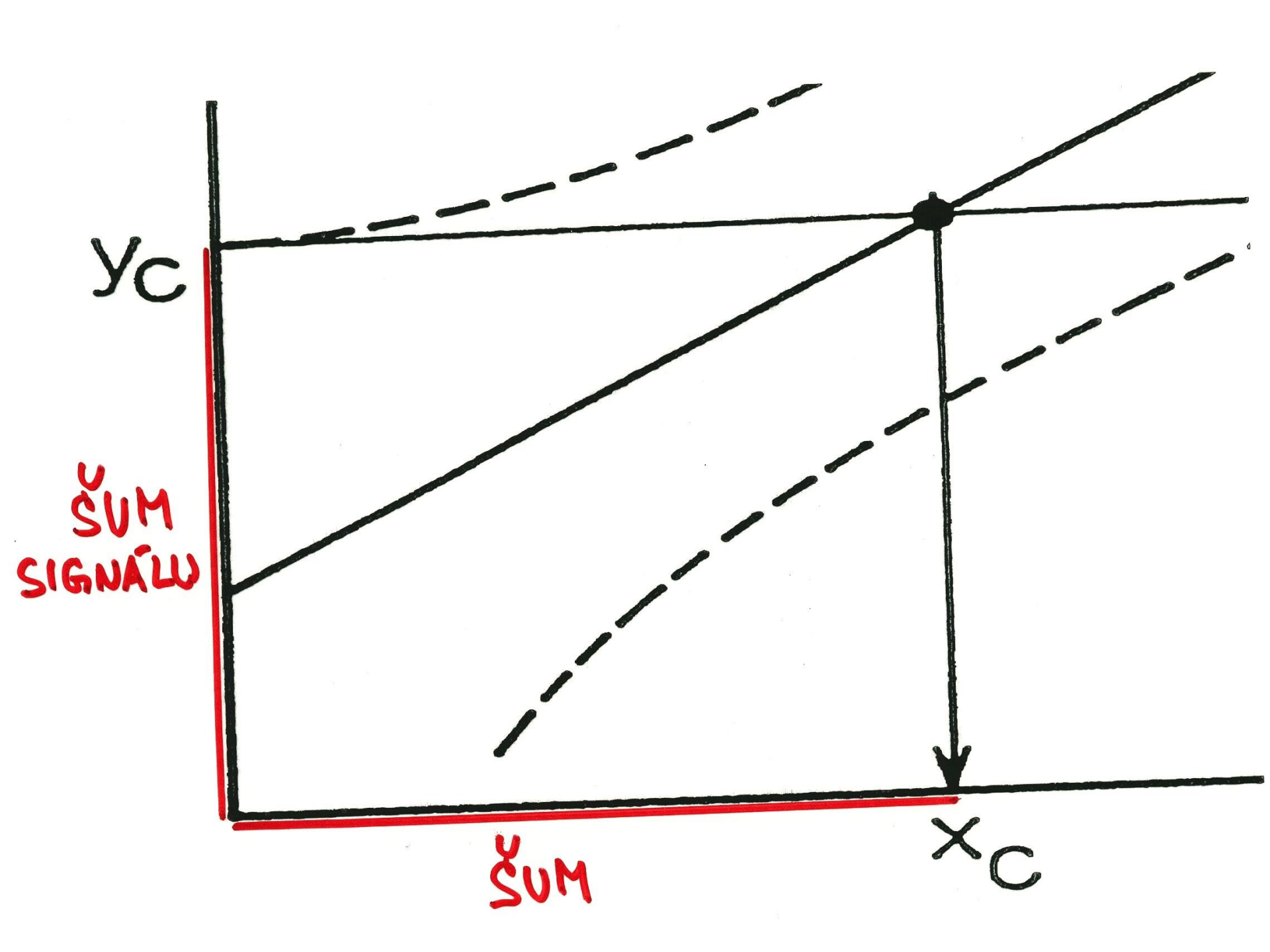
limitní hodnoty, pro které je ještě signál odlišný od šumu

1. **Kritická úroveň y_c:** představuje horní mez $100(1 - \alpha)$ %ního intervalu spolehlivosti predikce signálu pro koncentraci rovnou nule, tzv. ***slepý pokus.*** Nad hodnotou y_c lze signál odlišit od šumu.

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

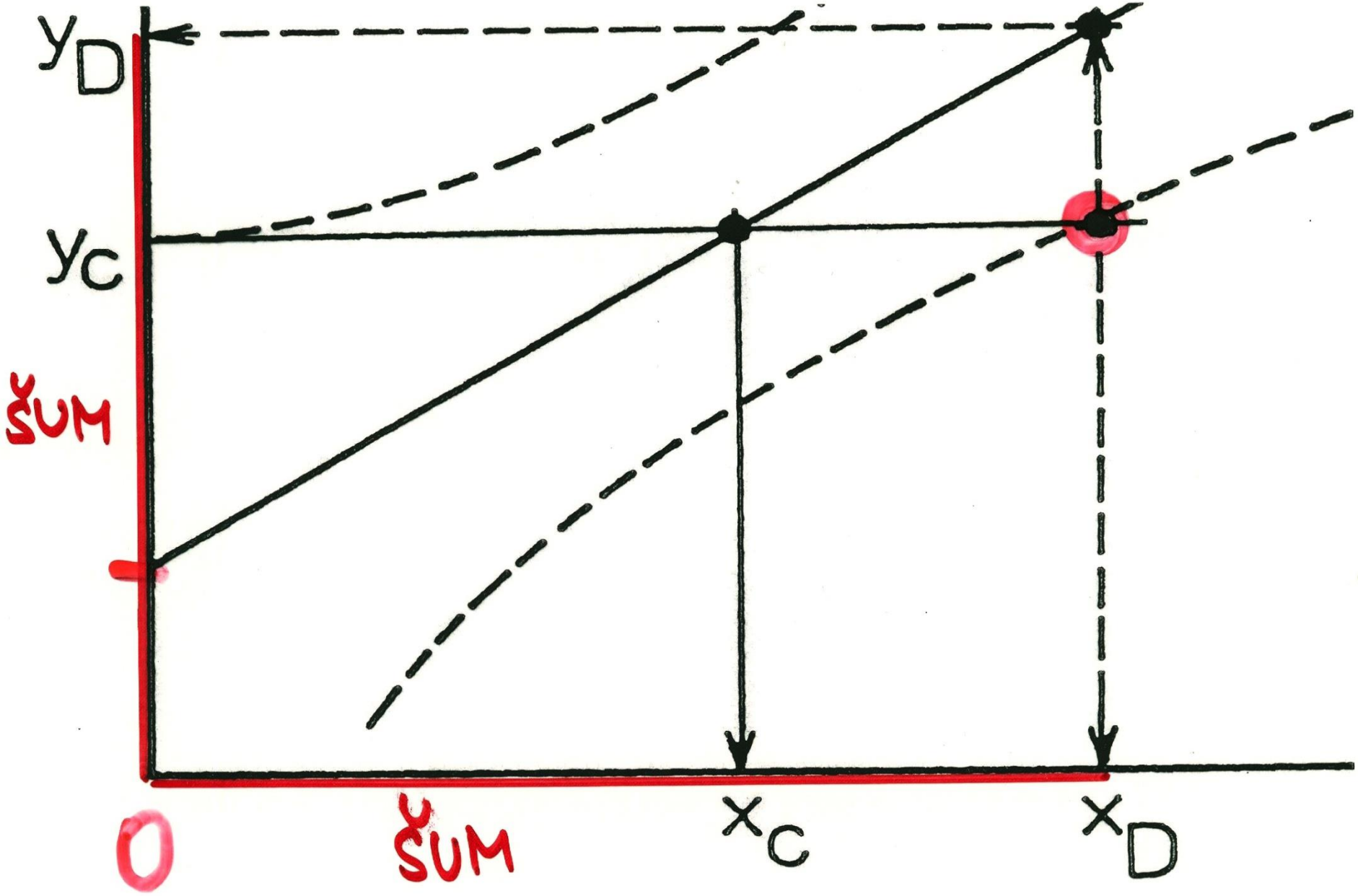
Koncentrace x_c, odpovídající hodnotě kritické úrovně

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


YC
ΣUM
SIGNALU
ΣUM
XC

2. **Limita detekce y_D:** odpovídá koncentraci, pro kterou je dolní mez $100(1 - \alpha)$%ního intervalu spolehlivosti predikce signálu rovna y_c. Limita detekce udává úroveň signálu, která umožňuje ještě ***detekci koncentrace***, tj. odlišení od šumu.

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


y_D
y_C
y_{SUM}
0
y_{SUM}
x_C
x_D

koncentrace limity detekce x_D se vypočte

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

x_D ***udává minimální koncentraci,*** kterou lze s pravděpodobností $(1 - \alpha)$ ještě odlišit od nulové hodnoty.

Přehled limit přesnosti kalibrace:

Obecně platí pravidlo, že

$$y_c \leq y_D \leq y_s$$

3. **Limita stanovení y_s** je nejmenší hodnota signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce dostatečně malá a rovna číslu C. (C se volí 10%, tj. $C = 0.1$).

Je-li predikce v místě x_s rovna $y(x_s) = \bar{y} + b_1(x_s - \bar{x})$, je podmínka k určení y_s

$$\frac{\sqrt{D(y(x_s))}}{\hat{y}(x_s)} = C$$

Dosazením

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

K praktickým výpočtům se užívá aproximace

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

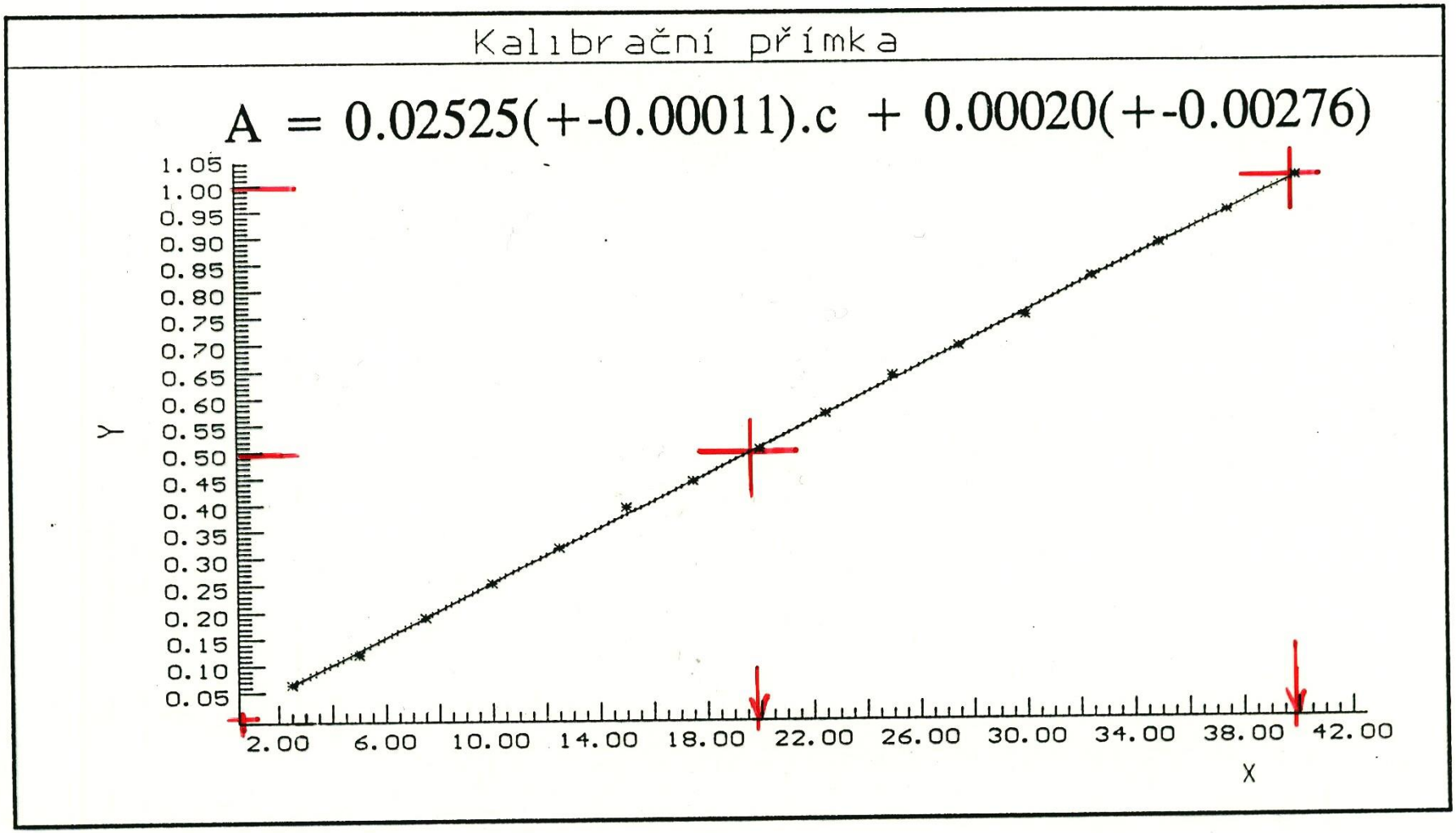
a koncentrace limity stanovení x_s je

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

Příklad 6.53 *Odhady koncentrace z kalibrační přímky AAS*

Odhaněte z kalibrační přímky koncentraci lithia [g Li/25 cm^3]

pro naměřené absorbance $A^* = 0.0002$, 0.5 a 1.0.



O U T P U T

(2) CALIBRATION PARAMETERS:

Parameter	Estimate	Standard deviation	Test of H0: B[j] = 0 vs. HA: B[j] <> 0 t-Criterion	H0 hypothesis is	Sig.level
Intercept	2.0000E-04	2.7529E-03	7.2650E-02	Accepted	0.943
Slope	2.5249E-02	1.1388E-04	2.2172E+02	Rejected	0.000

(3) ANALYSIS OF RESIDUALS:

Residual sum of squares, RSS	: 3.8581E-04
Mean of absolute values of residuals, Me	: 2.7588E-03
Mean of relative residuals, Mer[%]	: 0.855
Estimate of residual variance, s^2(e)	: 2.7558E-05
Estimate of residual standard deviation, s(e)	: 5.2496E-03

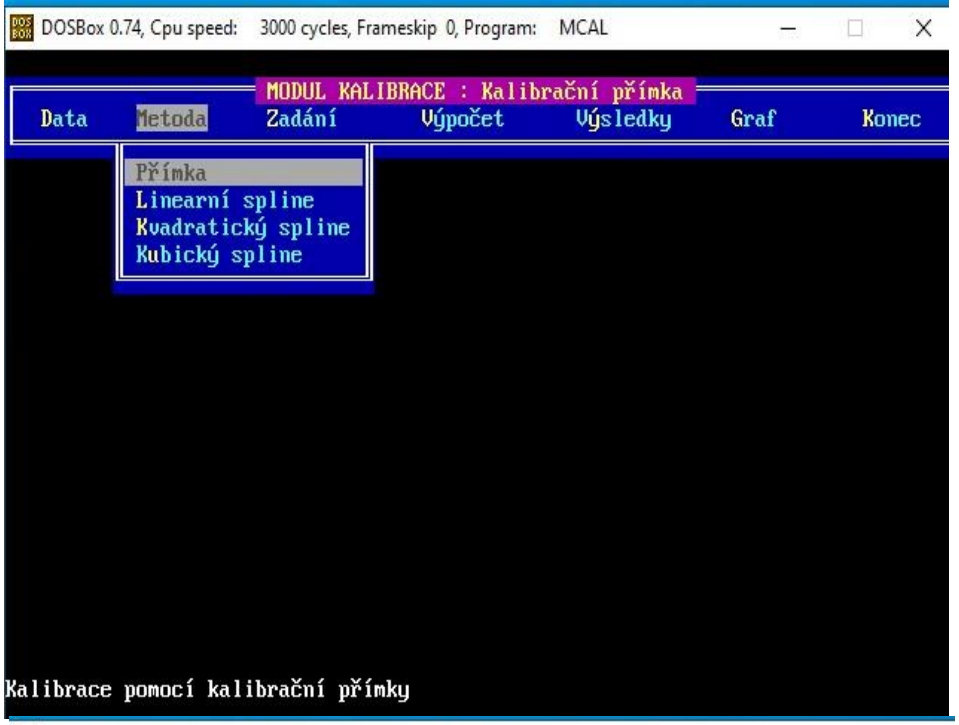
(4) CALIBRATION LIMITS:

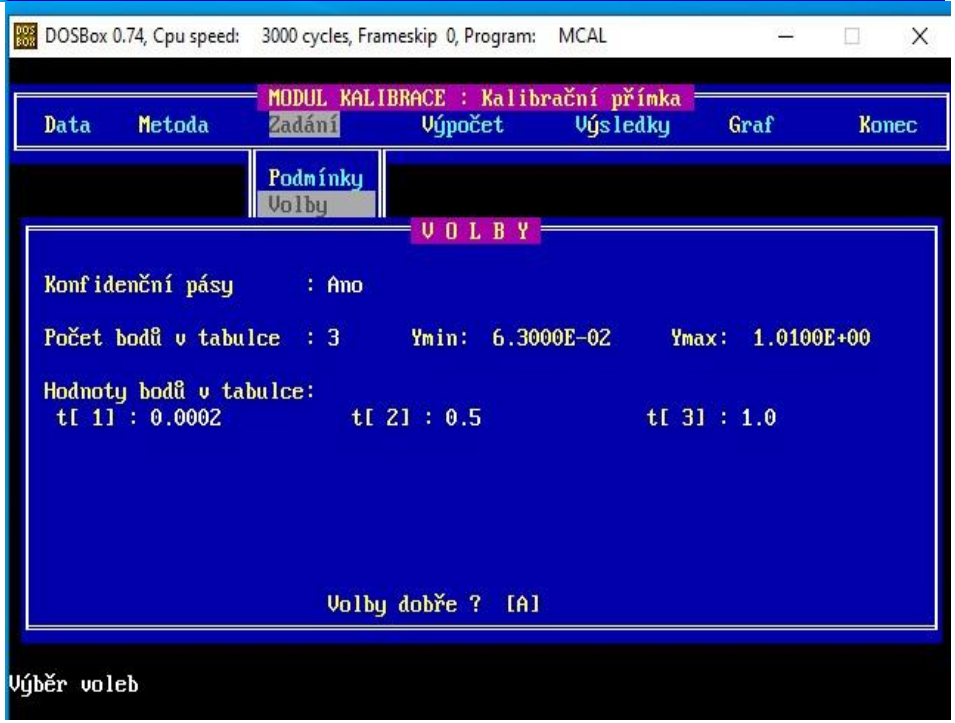
Critical level,	yc:	6.1044E-03	xc:	2.3384E-01
Detection limit,	yd:	1.1909E-02	xd:	4.6375E-01
Determination limit,	ys:	5.9276E-02	xs:	2.3397E+00

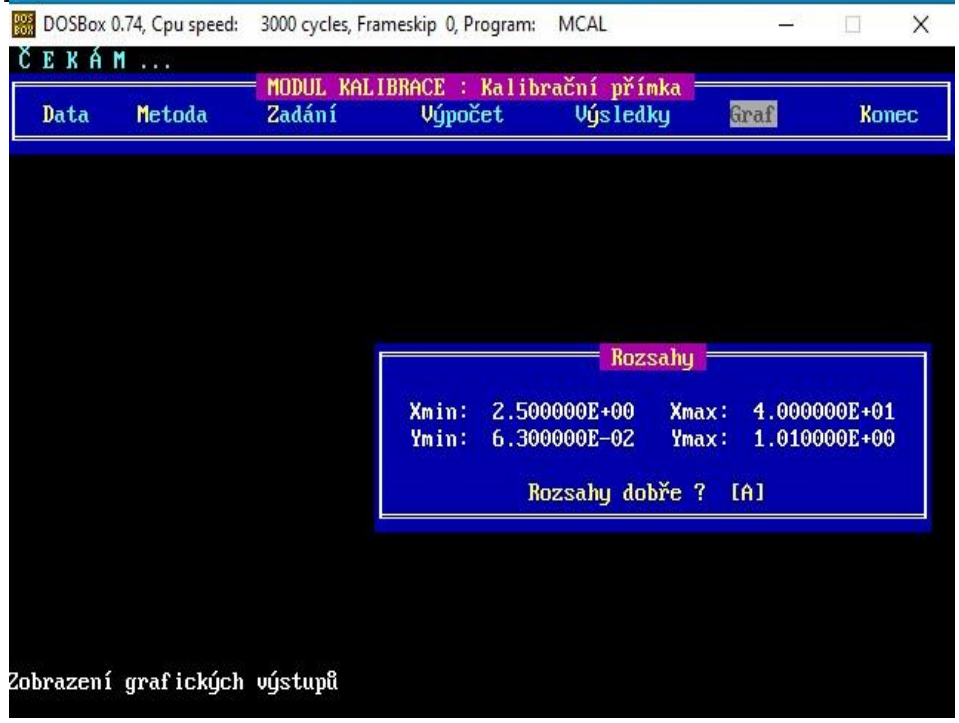
(5) CALIBRATION TABLE:

Response measured yexp[i]	Direct estimation xcal[i]	Naszodi estimation xcal[i]	Confidence interval lower limit Llxcal[i]	Confidence interval upper limit Luxcal[i]
2.0000E-04	9.4602E-08	4.3235E-04	-5.0351E-01	5.0351E-01
5.0000E-01	1.9795E+01	1.9795E+01	1.9335E+01	2.0254E+01
1.0000E+00	3.9597E+01	3.9597E+01	3.9104E+01	4.0090E+01

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL
F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec
Řádek 1 Sloupec 5 Insert NUM P653
2.500000 6.300000 E-02
5.000000 1.200000 E-01
7.500000 1.890000 E-01
1.00
1.25
1.50
Čtení ze souboru:
P653
1.750000 E+01 4.420000 E-01
2.000000 E+01 5.020000 E-01
2.250000 E+01 5.680000 E-01
2.500000 E+01 6.390000 E-01
2.750000 E+01 6.940000 E-01
3.000000 E+01 7.490000 E-01
3.250000 E+01 8.210000 E-01
3.500000 E+01 8.840000 E-01
3.750000 E+01 9.470000 E-01
4.000000 E+01 1.010000


DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL
MODUL KALIBRACE : Kalibrační přímka
Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec
Přímka
Linearní spline
Kvadratický spline
Kubický spline
Kalibrace pomocí kalibrační přímky


DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL
MODUL KALIBRACE : Kalibrační přímka
Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec
Podmínky
Volby
V O L B Y
Konfidenční pásy : Ano
Počet bodů v tabulce : 3 Ymin: 6.3000E-02 Ymax: 1.0100E+00
Hodnoty bodů v tabulce:
t[1] : 0.0002 t[2] : 0.5 t[3] : 1.0
Volby dobře ? [A]
Výběr voleb


DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL
Č E K Á M ...
MODUL KALIBRACE : Kalibrační přímka
Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec
Rozsahy
Xmin: 2.500000E+00 Xmax: 4.000000E+01
Ymin: 6.300000E-02 Ymax: 1.010000E+00
Rozsahy dobře ? [A]
Zobrazení grafických výstupů

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

V Ý S L E D K Y

i	yexp[i]	yvyp[i]	e[i]	er[i]
1	6.3000E-02	6.3324E-02	3.2353E-04	5.1353E-01
2	1.2000E-01	1.2645E-01	6.4471E-03	5.3726E+00
3	1.8900E-01	1.8957E-01	5.7059E-04	3.0190E-01
4	2.5100E-01	2.5269E-01	1.6941E-03	6.7495E-01
5	3.1600E-01	3.1582E-01	-1.8237E-04	-5.7711E-02
6	3.9300E-01	3.7894E-01	-1.4059E-02	-3.5773E+00
7	4.4200E-01	4.4206E-01	6.4705E-05	1.4639E-02
8	5.0200E-01	5.0519E-01	3.1883E-03	6.3511E-01
9	5.6800E-01	5.6831E-01	3.1175E-04	5.4885E-02
10	6.3900E-01	6.3144E-01	-7.5647E-03	-1.1838E+00
11	6.9400E-01	6.9456E-01	5.5882E-04	8.0522E-02
12	7.4900E-01	7.5768E-01	8.6823E-03	1.1592E+00
13	8.2100E-01	8.2081E-01	-1.9409E-04	-2.3641E-02
14	8.8400E-01	8.8393E-01	-7.0589E-05	-7.9851E-03
15	9.4700E-01	9.4705E-01	5.2918E-05	5.5880E-03
16	1.0100E+00	1.0102E+00	1.7648E-04	1.7474E-02

Reziduální součet čtverců, RSC : 3.8581E-04
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me : 2.7588E-03
Průměr relativních reziduí, Mer[%] : 0.855
Odhad reziduálního rozptylu, s^2(e) : 2.7558E-05
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 5.2496E-03

Nápověda-F1 Řádek: 64 - 86 Celkem: 101 Délka: 4542

Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 5.2496E-03

KALIBRAČNÍ MEZE:

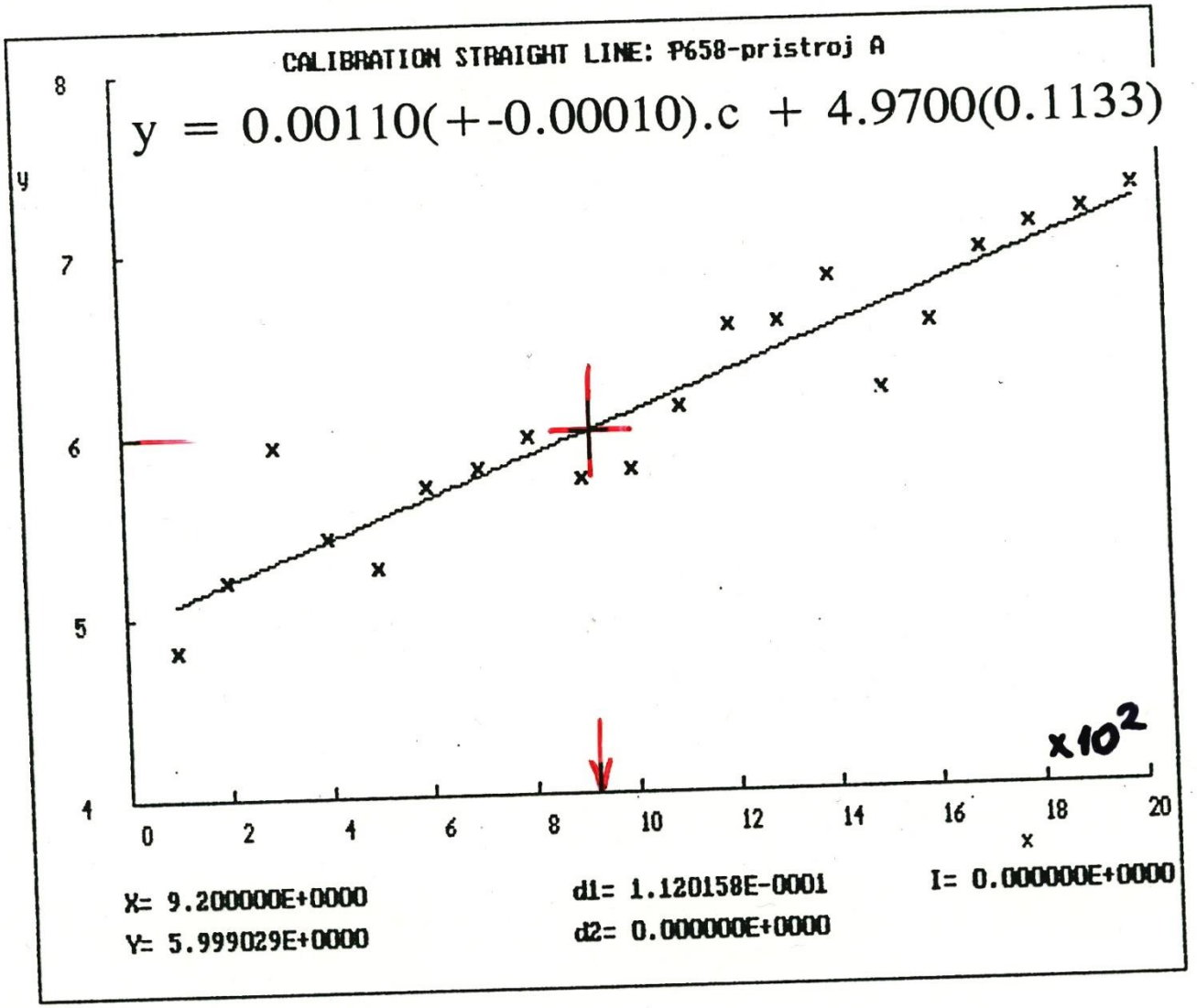
Kritická úroveň,	yc:	6.1044E-03	xc:	2.3384E-01
Limita detekce,	yd:	1.1909E-02	xd:	4.6375E-01
Mez stanovitelnosti,	ys:	5.9276E-02	xs:	2.3397E+00

KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Přímý odhad xvyp[i]	Naszodiho odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
2.0000E-04	9.4602E-08	4.3235E-04	-5.0351E-01	5.0351E-01
5.0000E-01	1.9795E+01	1.9795E+01	1.9335E+01	2.0254E+01
1.0000E+00	3.9597E+01	3.9597E+01	3.9104E+01	4.0090E+01

Příklad 6.58 ***Vliv přesnosti přístroje na mez detekce***

Na třech rozličně přesných přístrojích A, B a C byly změřeny signály pro 20 úrovní koncentrace. Určete regresní model a přesnost kalibrace pomocí meze detekce a kritické úrovně.



(2) CALIBRATION PARAMETERS:

Parameter	Estimate	Standard deviation	Test of H0: B[j] = 0 vs. HA: B[j] <> 0 t-Criterion	H0 hypothesis is	Sig.leve
Intercept	4.9700E+00	1.1334E-01	4.3852E-01	Rejected	0.000
Slope	1.1045E-03	9.4611E-05	1.1674E-01	Rejected	0.000

(3) ANALYSIS OF RESIDUALS:

Residual sum of squares, RSS	: 1.0715E+00
Mean of absolute values of residuals, Me	: 1.7367E-01
Mean of relative residuals, Mer[%]	: 2.896
Estimate of residual variance, s^2(e)	: 5.9526E-02
Estimate of residual standard deviation, s(e)	: 2.4398E-01

(4) CALIBRATION LIMITS:

Critical level,	yc:	5.2082E+00	xc:	2.1558E+02
Detection limit,	yd:	5.3846E+00	xd:	3.7530E+02
Determination limit,	ys:	2.6902E+00	xs:	-2.0641E+03

(5) CALIBRATION TABLE:

Response measured yexp[i]	Direct estimation xcal[i]	Naszodi estimation xcal[i]	Confidence interval lower limit Llxcal[i]	Confidence interval upper limit Luxcal[i]
6.0000E+00	9.3248E+02	9.3334E+02	4.5648E+02	1.4085E+03

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec

Řádek 1 Sloupec 5 Insert NUM P658a.txt

P658ax	P658ay
1.00000	4.82300
2.00000	5.19700
3.00000	
4.00000	
5.00000	
6.00000	5.70200
7.00000	5.79000
8.00000	5.96200
9.00000	5.73400
10.00000	5.78600
11.00000	6.11700
12.00000	6.55500
13.00000	6.57000
14.00000	6.81500
15.00000	6.18700
16.00000	6.55200
17.00000	6.94700
18.00000	7.09000
19.00000	7.15900
20.00000	7.29100

Čtení ze souboru:

P658a.txt

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

MODUL KALIBRACE : Kalibrační přímka

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky

Volby

V O L B Y

Konfidenční pásy : Ano

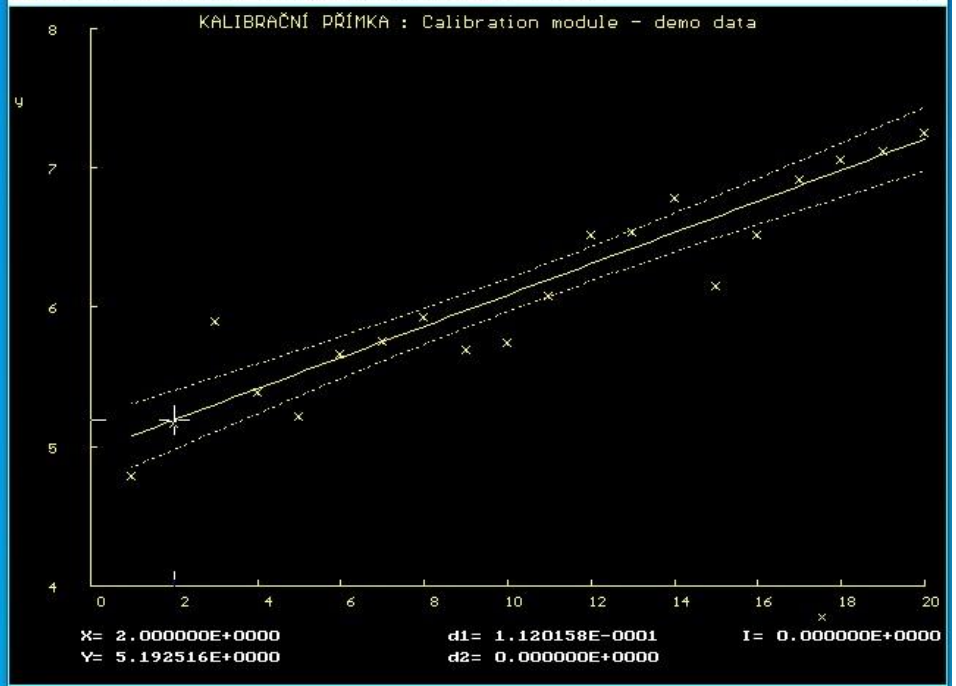
Počet bodů v tabulce : 1 Ymin: 4.8230E+00 Ymax: 7.2910E+00

Hodnoty bodů v tabulce:

t[1] : 6

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL



Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 2.5327E-01

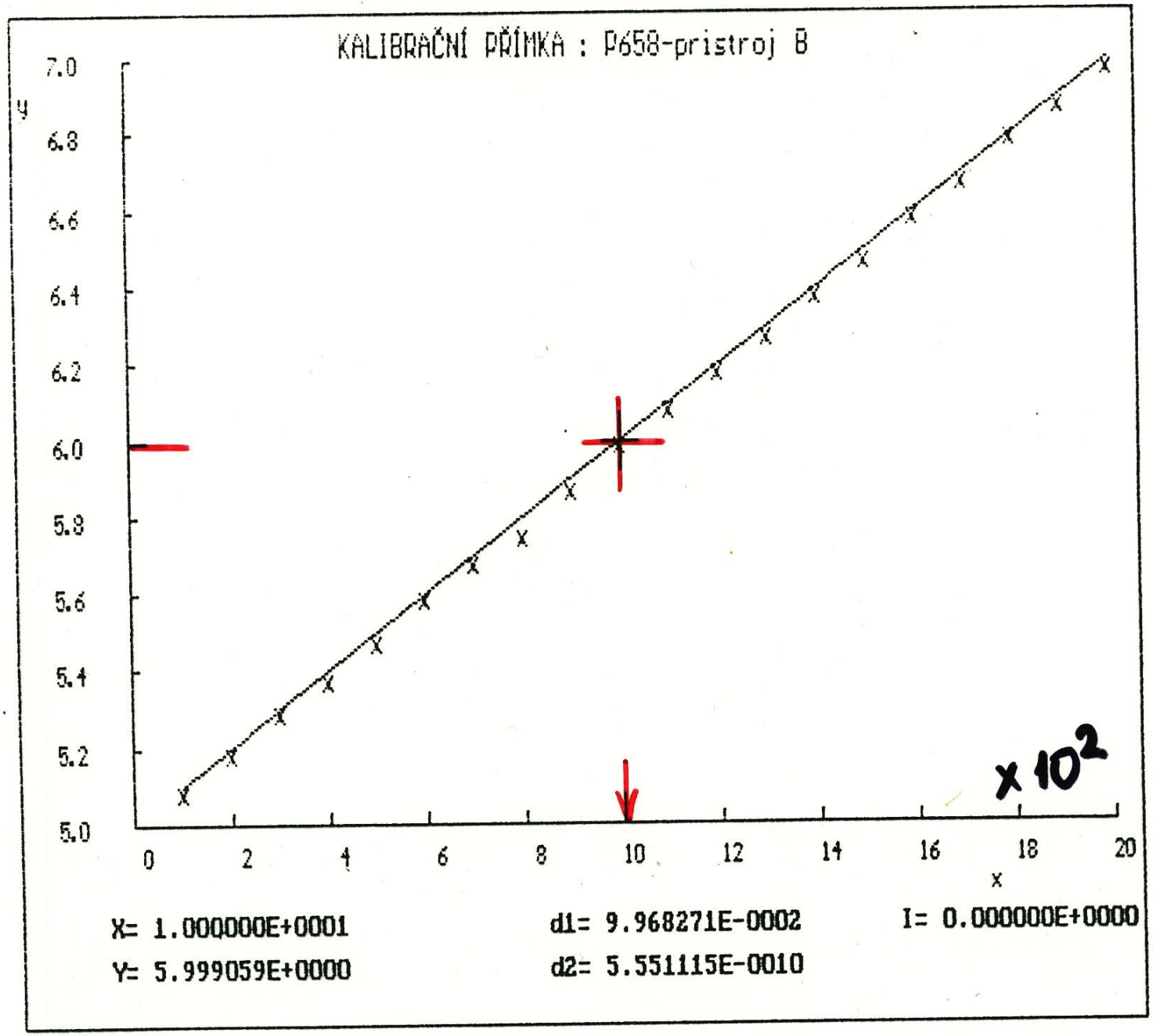
KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň,	yc:	5.2157E+00	xc:	2.2066E+00
Limita detekce,	yd:	5.3976E+00	xd:	3.8307E+00
Mez stanovitelnosti,	ys:	2.7926E+00	xs:	-1.9425E+01

KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Přímý odhad xvyp[i]	Naszodiho odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	Konfidenční interval horní mez Luxvyp[i]
6.0000E+00	9.2087E+00	9.2185E+00	4.3354E+00	1.4082E+01

$$y = 0.00100(+-0.00000).c + 5.0022(0.0044)$$



(2) CALIBRATION PARAMETERS:

Parameter	Estimate	Standard deviation	Test of H0: B[j] = 0 vs. HA: B[j] <> 0 t-Criterion	H0 hypothesis is	Sig.level
Intercept	5.0022E+00	4.4460E-03	1.1251E+03	Rejected	0.000
Slope	9.9683E-04	3.7114E-06	2.6858E+02	Rejected	0.000

(3) ANALYSIS OF RESIDUALS:

Residual sum of squares, RSS	: 1.6488E-03
Mean of absolute values of residuals, Me	: 6.1355E-03
Mean of relative residuals, Mer[%]	: 0.104
Estimate of residual variance, s^2(e)	: 9.1602E-05
Estimate of residual standard deviation, s(e)	: 9.5709E-03

(4) CALIBRATION LIMITS:

Critical level,	yc:	5.0116E+00	xc:	9.3704E+00
Detection limit,	yd:	5.0208E+00	xd:	1.8613E+01
Determination limit,	ys:	1.0553E-01	xs:	-4.9123E+03

(5) CALIBRATION TABLE:

Response measured yexp[i]	Direct estimaticn xcal[i]	Naszodi estimation xcal[i]	Confidence interval lower limit Llxcal[i]	Confidence interval upper limit Luxcal[i]
6.0000E+00	1.0009E+03	1.0009E+03	9.8027E+02	1.0216E+03

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec

Řádek 1 Sloupec 5 Insert NUM P658b.txt

P658bx	P658by
1.00000	5.10800
2.00000	5.20700
3.00000	
4.00000	
5.00000	
6.00000	5.60600
7.00000	5.70000
8.00000	5.76900
9.00000	5.88900
10.00000	6.00800
11.00000	6.09900
12.00000	6.20300
13.00000	6.28900
14.00000	6.39900
15.00000	6.49400
16.00000	6.60600
17.00000	6.69700
18.00000	6.80700
19.00000	6.89600
20.00000	6.99400

Čtení ze souboru:

P658b.txt

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

MODUL KALIBRACE : Kalibrační přímka

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky
Volby

V O L B Y

Konfidenční pásy : Ano

Počet bodů v tabulce : 1 Ymin: 5.1080E+00 Ymax: 6.9940E+00

Hodnoty bodů v tabulce:
t[1] : 6

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 9.5709E-03

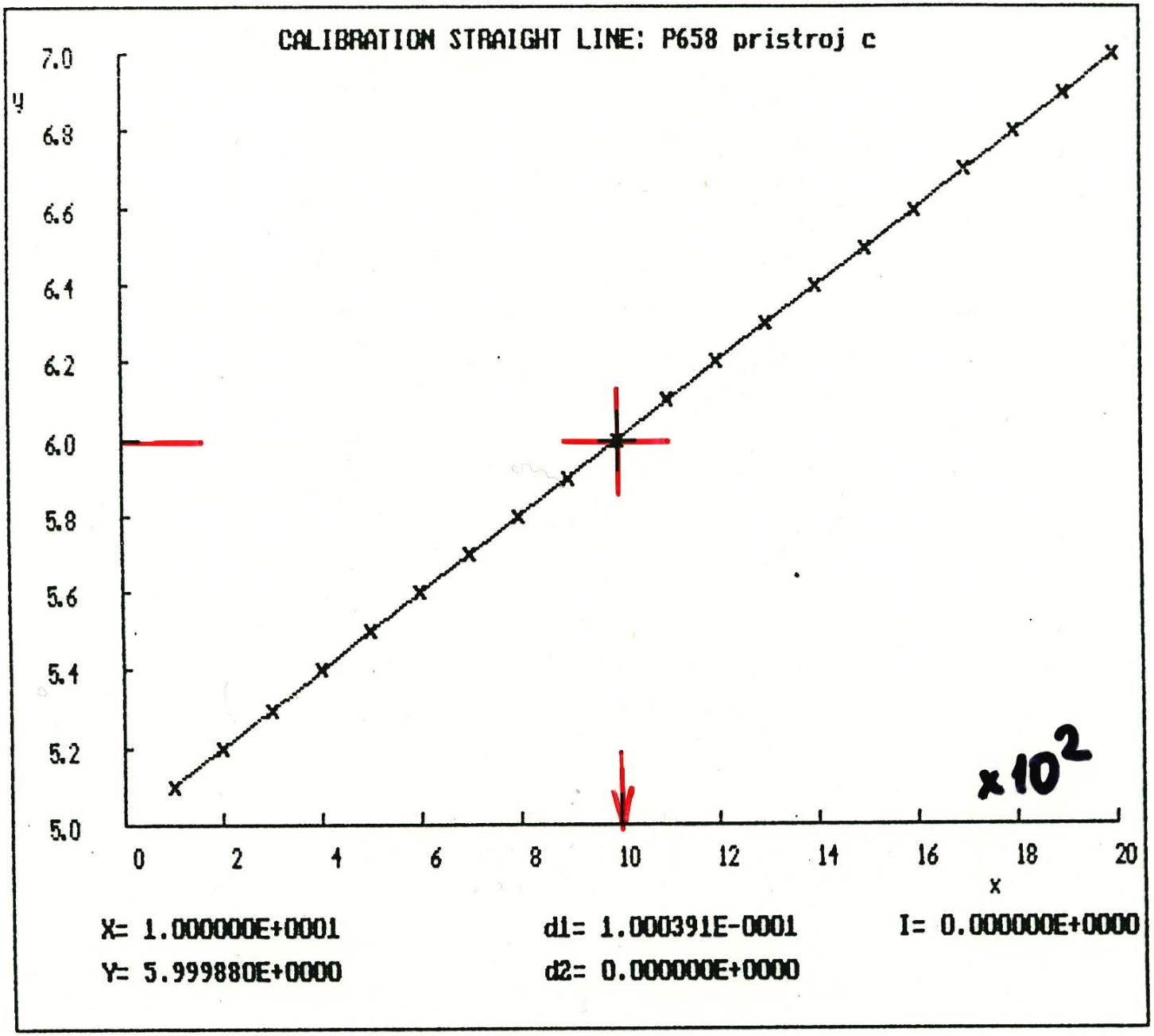
KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň,	yc:	5.0116E+00	xc:	9.3704E-02
Limita detekce,	yd:	5.0208E+00	xd:	1.8613E-01
Mez stanovitelnosti,	ys:	1.0553E-01	xs:	-4.9123E+01

KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Přímý odhad xvyp[i]	Naszodiho odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	Konfidenční interval horní mez Luxvyp[i]
6.0000E+00	1.0009E+01	1.0009E+01	9.8027E+00	1.0216E+01

$$y = 0.00100(+-0.00000).c + 5.0000(0.0004)$$



(2) CALIBRATION PARAMETERS:

Parameter	Estimate	Standard deviation	Test of H0: B[j] = 0 vs. HA: B[j] <> 0 t-Criterion	H0 hypothesis is	Sig.level
Intercept	4.9995E+00	4.4856E-04	1.1146E+04	Rejected	0.000
Slope	1.0004E-03	3.7445E-07	2.6716E+03	Rejected	0.000

(3) ANALYSIS OF RESIDUALS:

Residual sum of squares, RSS	: 1.6784E-05
Mean of absolute values of residuals, Me	: 7.2347E-04
Mean of relative residuals, Mer[%]	: 0.012
Estimate of residual variance, s^2(e)	: 9.3242E-07
Estimate of residual standard deviation, s(e)	: 9.6562E-04

(4) CALIBRATION LIMITS:

Critical level,	yc:	5.0004E+00	xc:	9.4202E-01
Detection limit,	yd:	5.0014E+00	xd:	1.8827E+00
Determination limit,	ys:	1.0647E-02	xs:	-4.9869E+03

(5) CALIBRATION TABLE:

Response measured yexp[i]	Direct estimation xcal[i]	Naszodi estimation xcal[i]	Confidence interval lower limit Llxcal[i]	Confidence interval upper limit Luxcal[i]
6.0000E+00	1.0001E+03	1.0001E+03	9.9804E+02	1.0022E+03

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec

Řádek 1 Sloupec 5 Insert NUM P658c.txt

P658cx	P658cy
1.00000	5.10100
2.00000	5.19900
3.00000	
4.00000	
5.00000	
6.00000	5.59900
7.00000	5.69900
8.00000	5.80000
9.00000	5.89900
10.00000	5.99900
11.00000	6.10100
12.00000	6.20000
13.00000	6.29900
14.00000	6.40000
15.00000	6.50000
16.00000	6.59800
17.00000	6.70200
18.00000	6.80100
19.00000	6.90000
20.00000	7.00100

Čtení ze souboru:

P658c.txt

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

ČEKÁM ...

MODUL KALIBRACE : Kalibrační přímka

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky

Volby

V O L B Y

Konfidenční pásy : Ano

Počet bodů v tabulce : 1 Ymin: 5.1010E+00 Ymax: 7.0010E+00

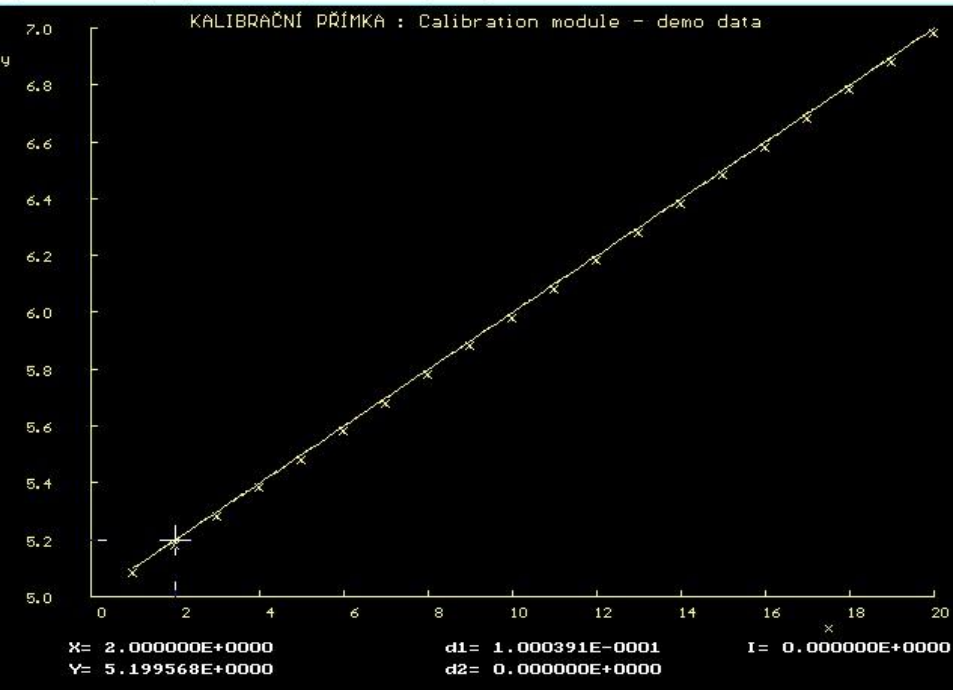
Hodnoty bodů v tabulce:

t[1] : 6

Volby dobře ? [A] _

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL



Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 9.6562E-04

KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň,	yc:	5.0004E+00	xc:	9.4202E-03
Limita detekce,	yd:	5.0014E+00	xd:	1.8827E-02
Mez stanovitelnosti,	ys:	1.0647E-02	xs:	-4.9869E+01

KALIBRAČNÍ TABULKA:

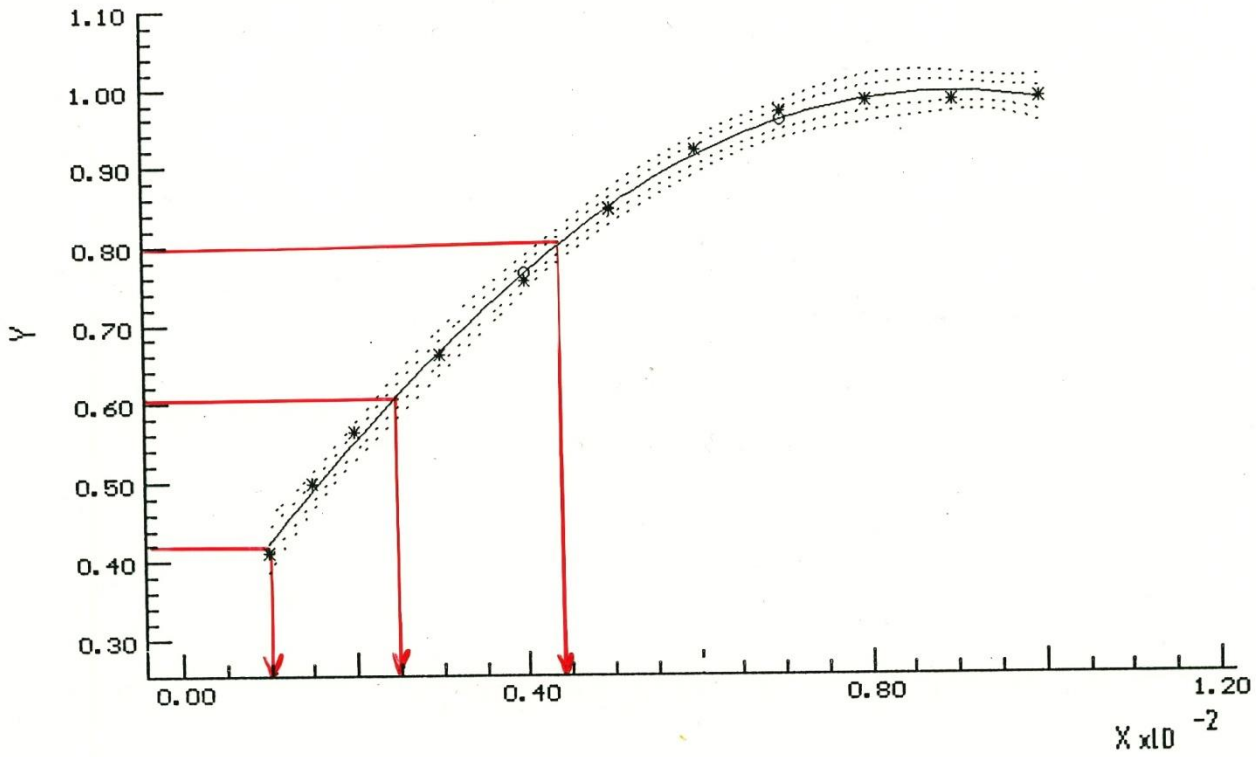
Měřená hodnota yexp[i]	Přímý odhad xvyp[i]	Naszodiho odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	Konfidenční interval horní mez Luxvyp[i]
6.0000E+00	1.0001E+01	1.0001E+01	9.9804E+00	1.0022E+01

Závěry o vlivu přesnosti dat v kalibraci

Otázka	Odpověď
Existuje vliv přesnosti dat na limitu detekce a interval spolehlivosti odhadované koncentrace v kalibraci?	Velikost náhodného šumu experimentálně naměřené hodnoty signálu a vyjádřené směrodatnou odchylkou s(e) má velký vliv na bodový ale hlavně intervalový odhad neznámé koncentrace vzorku a dále také na limity přesnosti tohoto odhadu, vyjádřené limitou detekce.

Stanovení Cd v máku metodou AAS

Kalibrační křivka v mg. dm^{-3}



Limity přesnosti kalibrační křivky:

Critical level,	yc:	2.794826E-01	xc:	1.927841E-04
Detection limit,	yd:	3.055490E-01	xd:	3.354795E-04

Neznámá koncentrace:

yexp[i]	xvyp[i]	Llxvyp[i]	Luxvyp[i]
4.130000E-01	9.904229E-04	9.517953E-04	1.024776E-03
6.050000E-01	2.323985E-03	2.275290E-03	2.373009E-03
7.970000E-01	4.422155E-03	4.376491E-03	1.763684E-02

Úlohy na výstavbu kalibračního regresního modelu

Lineární kalibrace

Software QC-EXPERT 3.1, ADSTAT 1.25

Úloha K6.04 *Kalibrační model mědi v oceli rentgenově-fluorescenční metodou*

Zadání: Rentgenově-fluorescenční metodou byl stanovován obsah mědi v rozsahu 0.10 až 0.47% ve standardních vzorcích oceli.

Úkoly:

(1) Neznámé vzorky vykazovaly $y^* = 555$, 1005 a 1505 impulzů signálu.

(2) Ověřte homoskedasticitu, nalezněte parametry kalibrační funkce, rozptyl měřeného signálu a vyšetřete vlivné body.

(3) Sestrojte konfidenční interval kalibrační křivky a stanovte míry přesnosti kalibrace.

Data: Obsah mědi x [%], velikost signálu y [impulzy]:

x	y
0.10	694
...	...
0.47	2171

F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec
Počet řádků: 45 Počet sloupců: 2 Vodorovně demo.dat

Numerický editor

	1	2
1	1.500000 E-02	3.450000 E+02
2	1	
3	1	
4	1	
5	1.500000 E-02	3.450000 E+02
6	1.000000 E-01	6.940000 E+02
7	1.000000 E-01	6.850000 E+02
8	1.000000 E-01	6.840000 E+02
9	1.000000 E-01	6.850000 E+02
10	1.000000 E-01	6.970000 E+02
11	1.700000 E-01	9.680000 E+02
12	1.700000 E-01	9.510000 E+02
13	1.700000 E-01	9.600000 E+02
14	1.700000 E-01	9.530000 E+02
15	1.700000 E-01	9.500000 E+02
16	2.300000 E-01	1.234000 E+03

Čtení ze souboru:
K604.txt

značení bloku: Z=začátek K=konec B=buňka X=zrušení/obnovení
S=sloupec R=řádek N=nová poloha MEZERA=změna směru
blokové operace: F6=kopírování F7=zaplnění F8=transformace
ostatní operace: F9=změna velikosti matice F10=transpozice

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

ČEKÁM ...

MODUL KALIBRACE : Kalibrační přímka

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky
Volby

VOLBY

Konfidenční pásy : Ano

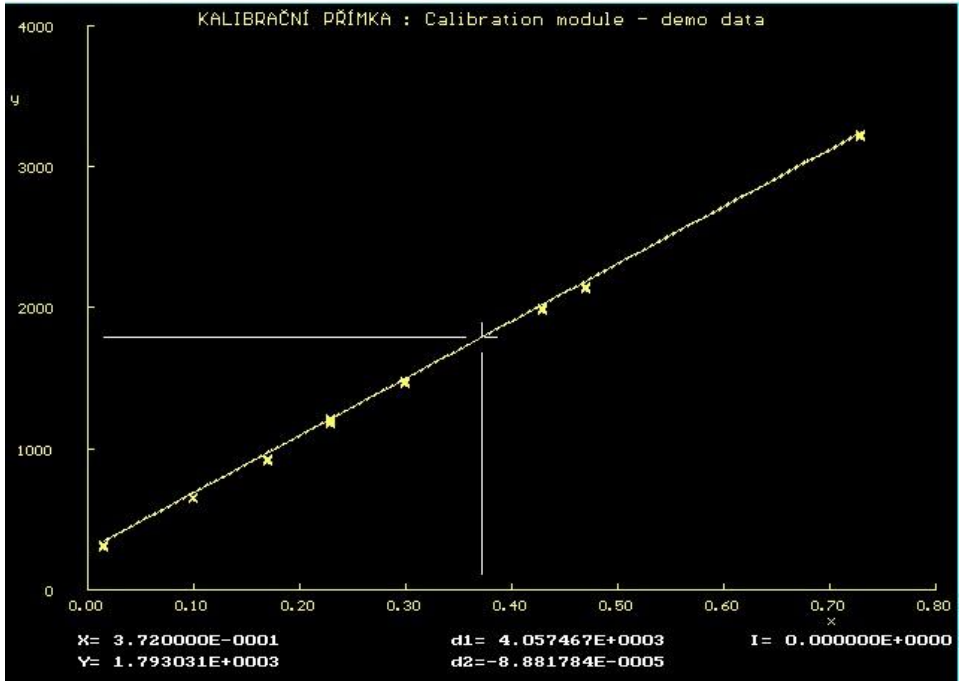
Počet bodů v tabulce : 3 Ymin: 3.3900E+02 Ymax: 3.2640E+03

Hodnoty bodů v tabulce:
t[1] : 555 t[2] : 1005 t[3] : 1505

Volby dobře ? [A] _

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL



DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

VÝSLEDKY

Reziduální součet čtverců, RSC : 7.6020E+03
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me : 9.9374E+00
Průměr relativních reziduí, Mer[%] : 0.850
Odhad reziduálního rozptylu, s^2(e) : 1.7679E+02
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 1.3296E+01

(4) KALIBRAČNÍ MEZE:

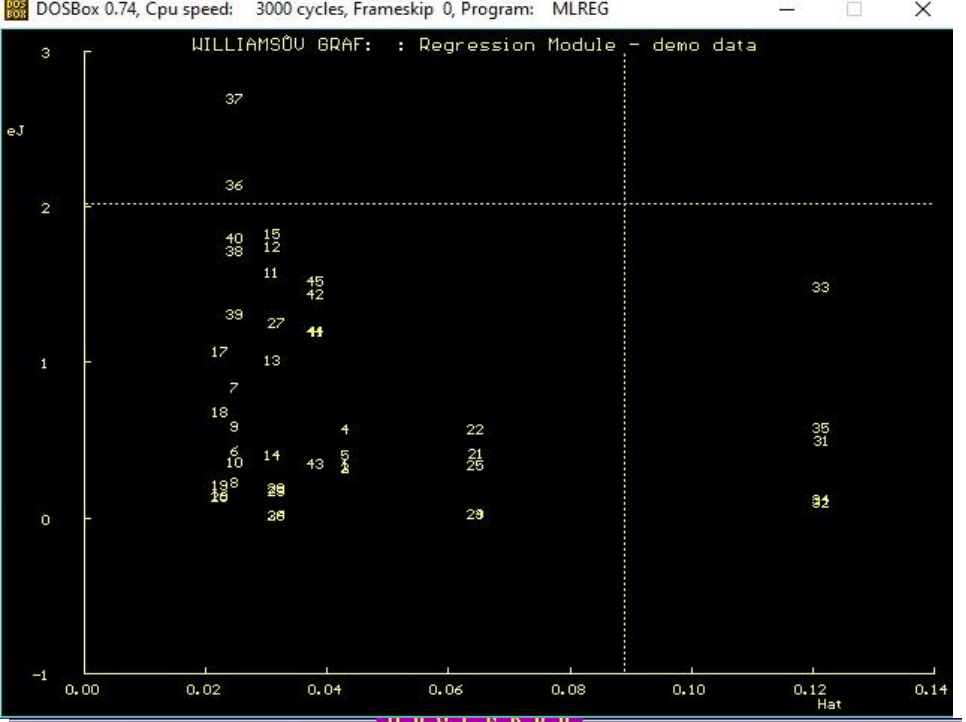
Kritická úroveň,	yc:	2.9069E+02	xc:	1.7346E-03
Limita detekce,	yd:	---------	xd:	---------
Mez stanovitelnosti,	ys:	1.3747E+02	xs:	-3.6029E-02

(5) KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Přímý odhad xvyp[i]	Naszodiho odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	Konfidenční interval horní mez Luxvyp[i]
5.5500E+02	6.6876E-02	6.6877E-02	6.0103E-02	7.3649E-02
1.0050E+03	1.7778E-01	1.7778E-01	1.7108E-01	1.8449E-01
1.5050E+03	3.0101E-01	3.0101E-01	2.9433E-01	3.0769E-01

Nápověda-F1 Řádek: 130 - 150 Celkem: 150 Délka: 7892

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MLREG



F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec

Řádek 36 Sloupec 1 Insert NUM K604.txt

```
0.30000      1515.00000
0.30000      1510.00000
0.30000      1498.00000
0.30000      1499.00000
0.01500      339.00000
0.01500      352.00000
0.01500      345.00000
0.01500      345.00000
0.01500      349.00000
0.43000      2028.00000
0.43000      2012.00000
0.43000      2031.00000
0.43000      2026.00000
0.43000      2028.00000
0.73000      3252.00000
0.73000      3247.00000
0.73000      3264.00000
0.73000      3244.00000


0.23000      1250.00000
0.23000      1239.00000
0.23000      1234.00000
```

V Y S L E D K Y

(2) PARAMETRY KALIBRACE:

Parametr	Odhad	Směrodatná odchylka	Test H0: B[j] = 0 vs. HA: B[j] <> 0 t-kriterium	hypotéza H0 je	Hlad.výz.
Úsek	2.8313E+02	3.4595E+00	8.1842E+01	Zamítnuta	0.000
Směrnice	4.0565E+03	9.8704E+00	4.1097E+02	Zamítnuta	0.000

(3) ANALÝZA REZIDUÍ:

Bod i	Měřená hodnota yexp[i]	Predikovaná hodnota yvyp[i]	Absolutní reziduum e[i]	Relativní reziduum er[i]
1	3.4500E+02	3.4398E+02	-1.0186E+00	-2.9525E-01
2	3.4500E+02	3.4398E+02	-1.0186E+00	-2.9525E-01
3	3.4900E+02	3.4398E+02	-5.0186E+00	-1.4380E+00
4	3.3900E+02	3.4398E+02	4.9814E+00	1.4694E+00
5	3.5200E+02	3.4398E+02	-8.0186E+00	-2.2780E+00
6	6.9400E+02	6.8878E+02	-5.2176E+00	-7.5181E-01
7	6.8500E+02	6.8878E+02	3.7824E+00	5.5218E-01
8	6.8500E+02	6.8878E+02	3.7824E+00	5.5218E-01
9	6.8400E+02	6.8878E+02	4.7824E+00	6.9918E-01
10	6.9700E+02	6.8878E+02	-8.2176E+00	-1.1790E+00
11	9.5000E+02	9.7274E+02	2.2736E+01	2.3933E+00
12	9.6000E+02	9.7274E+02	1.2736E+01	1.3267E+00

Napověda-F1 Řádek: 74 - 96 Celkem: 139 Délka: 7216

V Y S L E D K Y

```
Reziduální součet čtverců, RSC                    : 6.7820E+03
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me             : 9.5422E+00
Průměr relativních reziduí, Mer[%]                : 0.834
Odhad reziduálního rozptylu, s^2(e)               : 1.6541E+02
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e)           : 1.2861E+01
```

(4) KALIBRAČNÍ MEZE:

```
Kritická úroveň,        yc:  2.9012E+02    xc:  1.7223E-03
Limita detekce,         yd:  ---------     xd:  ---------
Mez stanovitelnosti,    ys:  1.3318E+02    xs: -3.6965E-02
```

(5) KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Přímý odhad xvyp[i]	Naszodiho odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
5.5500E+02	6.7020E-02	6.7021E-02	6.0452E-02	7.3588E-02
1.0050E+03	1.7795E-01	1.7795E-01	1.7145E-01	1.8445E-01
1.5050E+03	3.0121E-01	3.0121E-01	2.9474E-01	3.0769E-01

Napověda-F1 Řádek: 129 - 148 Celkem: 148 Délka: 7674

Závěry o stanovení neznámé koncentrace v kalibraci

Otázka	Odpověď
(1) Neznámé vzorky vykazovaly $y^* = 555$, 1005 a 1505 impulzů signálu.	(5) KALIBRAČNÍ TABULKA:
(2) Ověřte homoskedasticitu, nalezněte parametry kalibrační funkce, rozptyl měřeného signálu a vyšetřete vlivné body.	F1=nápověda F2=uložení
(3) Sestrojte konfidenční interval kalibrační křivky a stanovte míry přesnosti kalibrace.	

(5) KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Přímý odhad xvyp[i]	Naszodiho odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	Konfidenční interval horní mez Luxvyp[i]
5.5500E+02	6.6876E-02	6.6877E-02	6.0103E-02	7.3649E-02
1.0050E+03	1.7778E-01	1.7778E-01	1.7108E-01	1.8449E-01
1.5050E+03	3.0101E-01	3.0101E-01	2.9433E-01	3.0769E-01

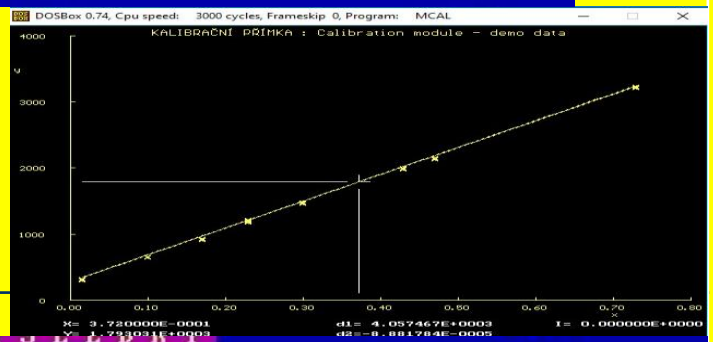
F1=nápověda F2=uložení

Řádek 36 Sloupec

0.30000	1515.00000
0.30000	1510.00000
0.30000	1498.00000
0.30000	1499.00000
0.01500	339.00000
0.01500	352.00000
0.01500	345.00000
0.01500	345.00000
0.01500	349.00000
0.43000	2028.00000
0.43000	2012.00000
0.43000	2031.00000
0.43000	2026.00000
0.43000	2028.00000
0.73000	3252.00000
0.73000	3247.00000
0.73000	3264.00000
0.73000	3244.00000
0.23000	1250.00000
0.23000	1239.00000
0.23000	1234.00000

TESTOVÁNÍ REGRESNÍHO TRIPLETU (DATA + MODEL + METODA):

Fisher-Snedocorův test významnosti regrese,F	: 1.7626E+05
Tabulkový kvantil, F(1-alpha,m-1,n-m)	: 4.0670E+00
Závěr: Navržený model je přijat jako významný.	
Spočtená hladina významnosti	: 0.000
Scottovo kriterium multikolinearity, M	:-8.9908E-14
Závěr: Navržený model je korektní.	
Cook-Weisbergův test heteroskedasticity, Sf	: 4.6225E+02
Tabulkový kvantil, Chi^2(1-alpha,1)	: 3.8415E+00
Závěr: Rezidua vykazují heteroskedasticitu.	
Spočtená hladina významnosti	: 0.000



Reziduální součet čtverců, RSC	: 6.7820E+03
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me	: 9.5422E+00
Průměr relativních reziduí, Mer[%]	: 0.834
Odhad reziduálního rozptylu, s^2(e)	: 1.6541E+02
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e)	: 1.2861E+01

(4) KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň,	yc:	2.9012E+02	xc:	1.7223E-03
Limita detekce,	yd:	----------	xd:	----------
Mez stanovitelnosti,	ys:	1.3318E+02	xs:	-3.6965E-02

Úloha K6.09 *Kalibrace wolframu v oceli a míry přesnosti kalibrace*

Zadání: Lineární kalibrační model obsahu wolframu x ve standardních vzorcích oceli byl sestrojen na základě opakovaných měření velikosti signálu y rentgenovou fluorescenční metodou.

Úkoly:

(1) Neznámé vzorky vykazovaly odezvu $y^* = 305$, 505 a 705 jednotek signálu.

(2) Určete míry přesnosti kalibrace a koncentraci wolframu neznámých vzorků.

(3) Je třeba odstranit vybočující hodnoty?

(4) Postup kalibrace ukažte na příkladu kalibrační přímky a popište přímý a Naszodiho bodový odhad neznámé koncentrace.

(5) Uveďte grafický způsob určení intervalového odhadu neznámé koncentrace. Čím je ovlivněna šířka tohoto intervalu?

(6) Jak vyjádříme míry přesnosti kalibrace? Uveďte grafický způsob určení kritické úrovně a limity detekce. Jakým vztahem vyčíslíme limitu stanovení (kvantifikace)?

Data: Koncentrace wolframu x [%], opakovaná měření velikosti signálu y [jednotky]:

x	y
0.003	134
...	...
0.580	2586

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec

Řádek 1 Sloupec 5 Insert NUM K609

Textový editor

K609x	K609y
0.00300	134.00000
0.00300	
0.00300	
0.00300	
0.00300	132.00000
0.00800	171.00000
0.00800	186.00000
0.00800	176.00000
0.00800	178.00000
0.00800	171.00000
0.01500	180.00000
0.01500	176.00000
0.01500	181.00000
0.01500	192.00000

Čtení ze souboru:

K609.txt

Hlášení

Vyhledávání chyb: F6=první F7=předchozí F8=následující F9=poslední

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

ČEKÁM ...

MODUL KALIBRACE : Kalibrační přímka

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky
Volby

VOLBY

Konfidenční pásy : Ano

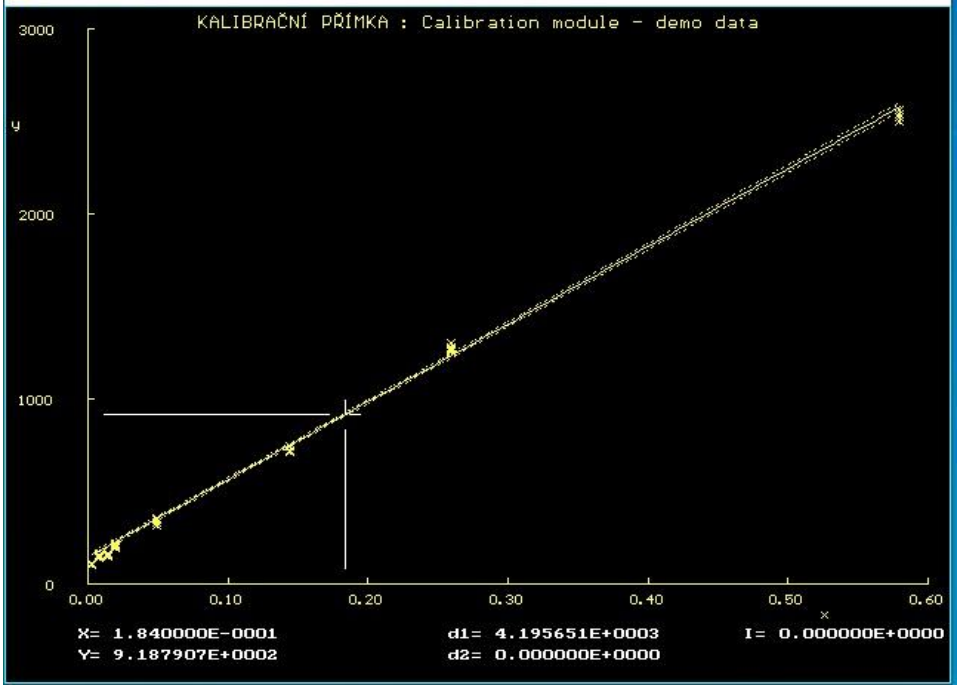
Počet bodů v tabulce : 3 Ymin: 1.2800E+02 Ymax: 2.5860E+03

Hodnoty bodů v tabulce:
t[1] : 305 t[2] : 505 t[3] : 705

Volby dobře ? [A]

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL



DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

VÝSLEDKY

44	2.5300E+03	2.5803E+03	5.0268E+01	1.9869E+00
45	2.5860E+03	2.5803E+03	-5.7317E+00	-2.2164E-01

Reziduální součet čtverců, RSC : 4.0727E+04
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me : 2.2809E+01
Průměr relativních reziduí, Mer[%] : 6.544
Odhad reziduálního rozptylu, s^2(e) : 9.4714E+02
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 3.0776E+01

(4) KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň,	yc:	1.5809E+02	xc:	2.6940E-03
Limita detekce,	yd:	---------	xd:	---------
Mez stanovitelnosti,	ys:	3.1282E+02	xs:	3.9571E-02

(5) KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Přímý odhad xvyp[i]	Naszodiho odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
3.0500E+02	3.7708E-02	3.7711E-02	2.2713E-02	5.2703E-02
5.0500E+02	8.5376E-02	8.5378E-02	7.0412E-02	1.0034E-01
7.0500E+02	1.3304E-01	1.3304E-01	1.1809E-01	1.4800E-01

Napověda-F1 Řádek: 128 - 150 Celkem: 150 Délka: 7892

Závěry o stanovení neznámé koncentrace v kalibraci

Otázka	Odpověď
(1) Neznámé vzorky vykazovaly odezvu $y^* = 305$, 505 a 705 jednotek signálu. (2) Určete míry přesnosti kalibrace a koncentraci wolframu neznámých vzorků. (3) Je třeba odstranit vybočující hodnoty? (4) Postup kalibrace ukažte na příkladu kalibrační přímky a popište přímý a Naszodiho bodový odhad neznámé koncentrace. (5) Uveďte grafický způsob určení intervalového odhadu neznámé koncentrace. Čím je ovlivněna šířka tohoto intervalu? (6) Jak vyjádříme míry přesnosti kalibrace? Uveďte grafický způsob určení kritické úrovně a limity detekce. Jakým vztahem vyčíslíme limitu stanovení (kvantifikace)?	

Úloha K6.36 *Oxidovatelnost odpadní vody dichromanem fotometricky*

Zadání: Stanovení oxidovatelnosti dichromanem semimikrometodou s fotometrickou koncovkou vyniká širokým rozsahem.

Úkoly:

(1) Na souboru kalibračních dat závislosti absorbance y při 600 nm na koncentraci x je třeba sestavit kalibrační model s vyšetřením vlivných bodů, mírami přesnosti kalibrace a intervalovým odhadem neznámé koncentrace.

(2) Neznámé vzorky měly absorbanci $y^* = 0.112$, 0.213 a 0.982.

(3) Je nejnižší koncentrace již pod limitou detekce?

(4) Jsou v kalibračních datech odlehlá měření, když $\alpha = 0.05$?

Data: Koncentrace x [mg/l], absorbance y (3× opakovaná):

x	y
20	0.042
...	...
1000	1.441

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec

Řádek 1 Sloupec 5 Insert NUM K636.txt

K636x	K636y
20.00000	0.04200
20.00000	0.03100
20.00000	
40.00000	
40.00000	
40.00000	0.05600
80.00000	0.14800
80.00000	0.13400
80.00000	0.12500
100.00000	0.17800
100.00000	0.18600
100.00000	0.18200
200.00000	0.32800
200.00000	0.33700
200.00000	0.32000
400.00000	0.63000
400.00000	0.63500
400.00000	0.59100
600.00000	0.91800
600.00000	0.92600
600.00000	0.92100
800.00000	1.20000

Čtení ze souboru:

K636.txt

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

MODUL KALIBRACE : Kalibrační přímka

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky

Volby

V O L B Y

Konfidenční pásy : Ano

Počet bodů v tabulce : 3 Ymin: 3.1000E-02 Ymax: 1.4480E+00

Hodnoty bodů v tabulce:

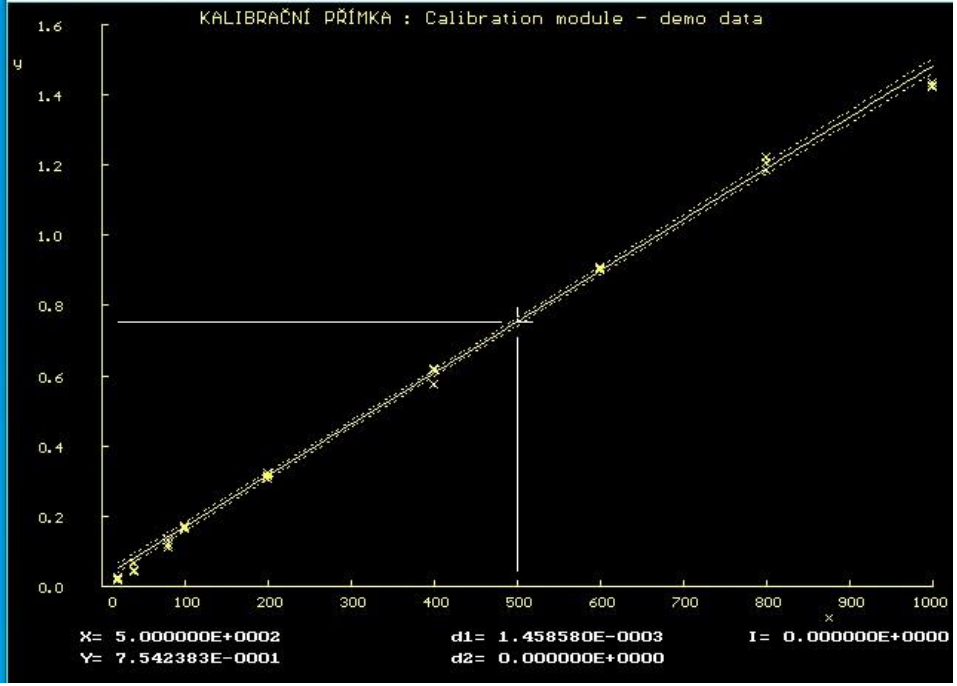
t[1] : 0.112 t[2] : 0.213 t[3] : 0.982

Volby dobře ? [A]

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

KALIBRAČNÍ PŘÍMKA : Calibration module - demo data



X= 5.000000E+0002 d1= 1.458580E-0003 I= 0.000000E+0000

Y= 7.542383E-0001 d2= 0.000000E+0000

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

V Ý S L E D K Y

26	1.4370E+00	1.4835E+00	4.6529E-02	3.2379E+00
27	1.4410E+00	1.4835E+00	4.2529E-02	2.9513E+00

Reziduální součet čtverců, RSC : 1.4847E-02

Průměr absolutních hodnot reziduí, Me : 2.0183E-02

Průměr relativních reziduí, Mer[%] : 12.243

Odhad reziduálního rozptylu, s^2(e) : 5.9386E-04

Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 2.4369E-02

(4) KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň, yc: 3.8974E-02 xc: 9.6164E+00

Limita detekce, yd: 5.2617E-02 xd: 1.8970E+01

Mez stanovitelnosti, ys: 2.5303E-01 xs: 1.5637E+02

(5) KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Přímý odhad xvyp[i]	Naszodiho odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
1.1200E-01	5.9683E+01	5.9709E+01	2.4162E+01	9.5203E+01
2.1300E-01	1.2893E+02	1.2895E+02	9.3602E+01	1.6425E+02
9.8200E-01	6.5615E+02	6.5613E+02	6.2065E+02	6.9166E+02

Napověda-F1 Řádek: 98 - 120 Celkem: 120 Délka: 5817

Závěry o stanovení neznámé koncentrace v kalibraci

Otázka	Odpověď
(1) Na souboru kalibračních dat závislosti absorbance y při 600 nm na koncentraci x je třeba sestavit kalibrační model s vyšetřením vlivných bodů, mírami přesnosti kalibrace a intervalovým odhadem neznámé koncentrace. (2) Neznámé vzorky měly absorbanci $y^* = 0.112, 0.213$ a 0.982. (3) Je nejnižší koncentrace již pod limitou detekce? (4) Jsou v kalibračních datech odlehlá měření, když $\alpha = 0.05$?	

Úloha K6.60 *Kalibrační model haptoglobinu imunoturbidimetrickou metodou*

Zadání: Nalezněte vhodný kalibrační model pro imunoturbidimetrické stanovení haptoglobinu Hpl v krevním séru.

Úkoly:

(1) Určete parametry kalibračního modelu a míry přesnosti kalibrace.
(2) Jsou v datech nějaké vlivné body?
(3) Prochází kalibrační přímka počátkem?
(4) Jaká je koncentrace Hpl u vzorků, jež vykazovaly absorbance $y^* =$ 0.095, 0.392 a 0.598?

Data: Koncentrace Hpl x [g/l], absorbance y:

x	y
0.0	0.022
...	...
7.08	1.137

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec

Řádek 1 Sloupec 5 Insert NUM K660.txt

K660x	K660y
0.00000	0.02200
0.30000	0.05000
0.59000	
0.70000	
0.89000	
1.77000	0.29000
2.35000	0.39200
3.54000	0.57200
4.15000	0.68800
5.60000	0.91700
7.08000	1.13700

Čtení ze souboru:

K660.txt

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

Č E K Á M ...

MODUL KALIBRACE : Kalibrační přímka

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky
Volby

V O L B Y

Konfidenční pásy : Ano

Počet bodů v tabulce : 3 Ymin: 2.2000E-02 Ymax: 1.1370E+00

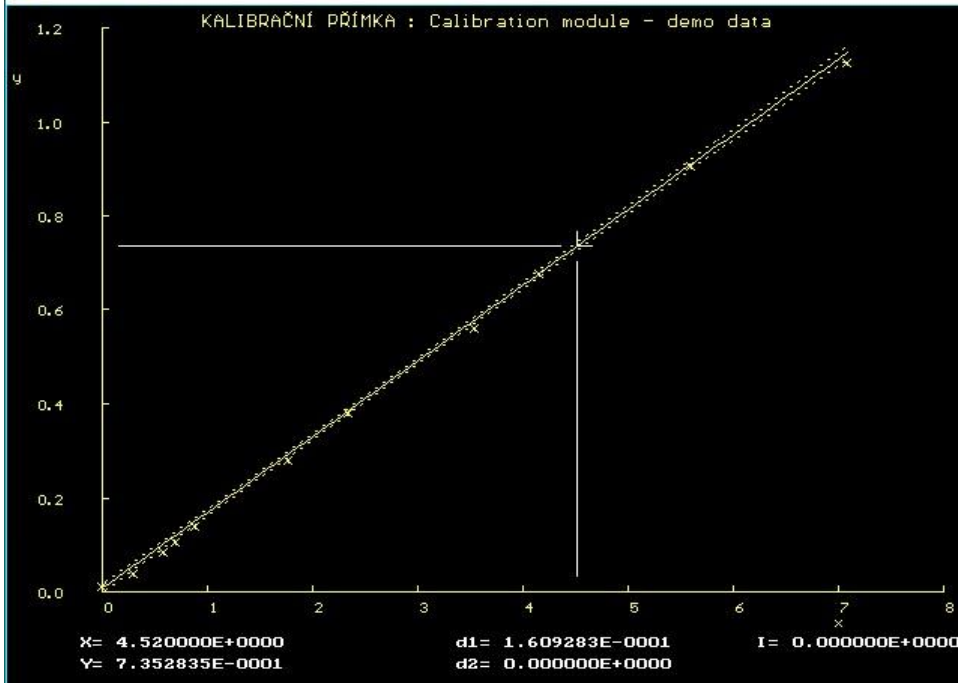
Hodnoty bodů v tabulce:
t[1] : 0.095 t[2] : 0.392 t[3] : 0.598

Volby dobře ? [A]

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

KALIBRAČNÍ PŘÍMKA : Calibration module - demo data



X= 4.520000E+0000 d1= 1.609283E-0001 I= 0.000000E+0000
Y= 7.352835E-0001 d2= 0.000000E+0000

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

V Ý S L E D K Y

10	9.1700E-01	9.0909E-01	-7.9140E-03	-8.6303E-01
11	1.1370E+00	1.1473E+00	1.0260E-02	9.0237E-01

Reziduální součet čtverců, RSC : 7.3905E-04
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me : 7.3122E-03
Průměr relativních reziduí, Mer[%] : 8.947
Odhad reziduálního rozptylu, s^2(e) : 8.2117E-05
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 9.0618E-03

(4) KALIBRAČNÍ MEZE:
Kritická úroveň, yc: 1.7038E-02 xc: 5.6859E-02
Limita detekce, yd: 2.5962E-02 xd: 1.1232E-01
Mez stanovitelnosti, ys: 9.9236E-02 xs: 5.6763E-01

(5) KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Přímý odhad xvyp[i]	Naszodiho odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
9.5000E-02	5.4131E-01	5.4142E-01	4.0431E-01	6.7831E-01
3.9200E-01	2.3869E+00	2.3869E+00	2.2538E+00	2.5199E+00
5.9800E-01	3.6669E+00	3.6669E+00	3.5323E+00	3.8016E+00

Nápověda-F1 Řádek: 70 - 92 Celkem: 92 Délka: 3959

Závěry o stanovení neznámé koncentrace v kalibraci

Otázka	Odpověď
(1) Určete parametry kalibračního modelu a míry přesnosti kalibrace. (2) Jsou v datech nějaké vlivné body? (3) Prochází kalibrační přímka počátkem? (4) Jaká je koncentrace Hpl u vzorků, jež vykazovaly absorbance $y^* = 0.095$, 0.392 a 0.598?	

Úlohy na výstavbu kalibračního regresního modelu

Nelineární kalibrace

Software QC-EXPERT 3.1, ADSTAT 1.25

Úloha K6.01 *Kalibrace nefelometru na obsah dispergované pevné fáze*

Zadání: Nefelometr je kalibrován na obsah pevné fáze dispergované v destilované vodě. Pro standardní suspenzi jsou změřena kalibrační data.

Úkoly:

(1) Zjistěte míry přesnosti a obsah vzorků, když vykazovaly $y^* = 39, 46, 56$ a 70 dílků.

(2) Jsou v kalibračních datech nějaké odlehlé hodnoty?

(3) Jsou splněny předpoklady metody nejmenších čtverců? Jde o lineární nebo nelineární kalibraci?

(4) Je rozdíl mezi hodnotou limity detekce lineární a nelineární kalibrace?

Data: Koncentrace pevné fáze *x* [ppm], velikost signálu *y* [dílky]:

x	*y*
0.044	5.94
...	...
0.700	82.00

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

ČEKÁM ...

MODUL KALIBRACE : Kvadratický spline

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky
Volby

V O L B Y

Konfidenční pásy : Predikce
Analýza extrémů : Ano
Přesnost : 1.0000E-07
Počet bodů v tabulce : 4 Ymin: 5.9400E+00 Ymax: 8.2000E+01

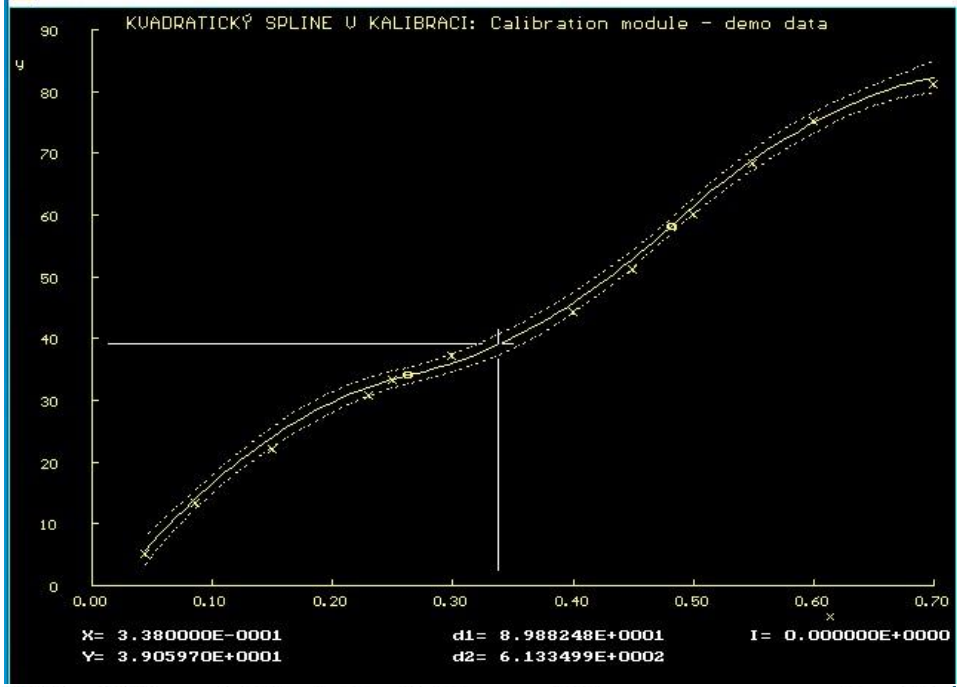
Hodnoty bodů v tabulce:
t[1] : 39 t[2] : 46 t[3] : 56
t[4] : 70

Volby dobře ? [A] _

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

KVADRATICKÝ SPLINE V KALIBRACI: Calibration module - demo data



X= 3.380000E-0001 d1= 8.988248E+0001 I= 0.000000E+0000
Y= 3.905970E+0001 d2= 6.133499E+0002

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

V Ý S L E D K Y

Reziduální součet čtverců, RSC : 8.9313E+00
Průměr absolutních hodnot reziduí, Me : 7.0908E-01
Průměr relativních reziduí, Mer[%] : 2.135
Odhad reziduálního rozptylu, s^2(e) : 1.2759E+00
Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 1.1296E+00

(3) ANALÝZA DERIVACÍ A INTEGRÁLŮ:

Bod	Predikovaná hodnota	První derivace	Druhá derivace	Integrál
i	Yvyp[i]	der1[i]	der2[i]	int[i]
1	5.6738E+00	2.1567E+02	-7.8655E+02	0.0000E+00
2	1.4038E+01	1.8263E+02	-7.8655E+02	4.1881E-01
3	2.4116E+01	1.3230E+02	-7.8655E+02	1.6569E+00
4	3.2183E+01	6.9371E+01	-7.8655E+02	3.9424E+00
5	3.3413E+01	5.3640E+01	-7.8655E+02	4.5989E+00
6	3.6087E+01	6.6575E+01	6.1335E+02	6.3323E+00
7	4.5811E+01	1.2791E+02	6.1335E+02	1.0376E+01
8	5.2973E+01	1.5858E+02	6.1335E+02	1.2839E+01
9	6.1454E+01	1.6624E+02	-6.1923E+02	1.5698E+01
10	6.8992E+01	1.3528E+02	-6.1923E+02	1.8965E+01
11	7.4982E+01	1.0431E+02	-6.1923E+02	2.2571E+01

Napověda-F1 Řádek: 71 - 93 Celkem: 109 Délka: 4843

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

V Ý S L E D K Y

6	3.6087E+01	6.6575E+01	6.1335E+02	6.3323E+00
7	4.5811E+01	1.2791E+02	6.1335E+02	1.0376E+01
8	5.2973E+01	1.5858E+02	6.1335E+02	1.2839E+01
9	6.1454E+01	1.6624E+02	-6.1923E+02	1.5698E+01
10	6.8992E+01	1.3528E+02	-6.1923E+02	1.8965E+01
11	7.4982E+01	1.0431E+02	-6.1923E+02	2.2571E+01
12	8.2317E+01	4.2391E+01	-6.1923E+02	3.0488E+01

(4) KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň, yc: -5.047467E-01 xc: 1.670997E-02
Limita detekce, yd: 2.322668E+00 xd: 2.887882E-02

(4) KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota	Inverzní odhad	Konfidenční interval dolní mez	Konfidenční interval horní mez
yexp[i]	xvyp[i]	Llxvyp[i]	Luxvyp[i]
3.900000E+01	3.373343E-01	3.185830E-01	3.556474E-01
4.600000E+01	4.014703E-01	3.874525E-01	4.138598E-01
5.600000E+01	4.684287E-01	4.603850E-01	9.360528E-01
7.000000E+01	5.575823E-01	5.454093E-01	5.709472E-01

Napověda-F1 Řádek: 88 - 109 Celkem: 109 Délka: 4843

Závěry o stanovení neznámé koncentrace v kalibraci

Otázka	Odpověď
(1) Zjistěte míry přesnosti a obsah vzorků, když vykazovaly $y^* = 39, 46, 56$ a 70 dílků. (2) Jsou v kalibračních datech nějaké odlehlé hodnoty? (3) Jsou splněny předpoklady metody nejmenších čtverců? Jde o lineární nebo nelineární kalibraci? (4) Je rozdíl mezi hodnotou limity detekce lineární a nelineární kalibrace?	

Úloha K6.17 *Kalibrační model koncentrace zinku v mléce metodou plamenové AAS*

Zadání: Sestrojte nelineární kalibrační model (splinem) koncentrace zinku x v mléce metodou plamenné fotometrie y, když byla použita spektrální čára 213.9 nm, šířka spektrálního intervalu 0.2 nm.

Úkoly:

(1) Vyšetřete splinem parametry kalibračního modelu, míry přesnosti kalibrace a stanovte koncentraci zinku u neznámých vzorků, jež vykazovaly absorbance $y^* = 0.105, 0.205, 0.315$ a 0.445.

(2) Jsou v kalibračních datech odlehlé hodnoty?

(3) Je nejnižší koncentrace neznámého vzorku ještě nad limitou detekce a limitou kvantifikace?

(4) Jak vyjádříme míry přesnosti kalibrace?

Data: Koncentrace zinku x [ppm], absorbance y :

x	y
0.050	0.031
...	...
1.600	0.867

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec

Řádek 1 Sloupec 5 Insert NUM K617.txt

K617x	K617y
0.05000	0.03110
0.10000	0.06270
0.15000	
0.20000	
0.25000	
0.30000	0.19500
0.35000	0.22900
0.40000	0.26400
0.50000	0.33300
0.60000	0.39600
0.70000	0.45300
0.80000	0.50600
0.90000	0.56000
1.00000	0.61000
1.10000	0.66800
1.20000	0.71800
1.30000	0.77000
1.40000	0.81100
1.50000	0.84400
1.60000	0.86700

Čtení ze souboru:

K617.txt

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

MODUL KALIBRACE : Kvadratický spline

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky
Volby

V O L B Y

Konfidenční pásy : Predikce Analýza extrémů : Ano
Přesnost : 1.0000E-07
Počet bodů v tabulce : 4 Ymin: 3.1100E-02 Ymax: 8.6700E-01

Hodnoty bodů v tabulce:
t[1] : 0.105 t[2] : 0.205 t[3] : 0.315
t[4] : 0.445

Volby dobře ? [A] _

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

V Ý S L E D K Y

13	5.6286E-01	5.5743E-01	-1.5737E-01	2.5994E-01
14	6.1781E-01	5.4170E-01	-1.5737E-01	3.1899E-01
15	6.7115E-01	5.2059E-01	-4.7945E-01	3.8345E-01
16	7.2081E-01	4.7265E-01	-4.7945E-01	4.5309E-01
17	7.6568E-01	4.2470E-01	-4.7945E-01	5.2745E-01
18	8.0575E-01	3.7676E-01	-4.7945E-01	6.0606E-01
19	8.4103E-01	3.2881E-01	-4.7945E-01	6.8844E-01
20	8.7152E-01	2.8087E-01	-4.7945E-01	7.7411E-01

(4) KALIBRAČNÍ MEZE:
Kritická úroveň, yc: 1.467190E-04 xc: 1.348131E-02
Limita detekce, yd: 8.580901E-03 xd: 2.519599E-02

(4) KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Inverzní odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	Konfidenční interval horní mez Luxvyp[i]
1.050000E-01	1.619535E-01	1.560787E-01	1.676284E-01
2.050000E-01	3.097911E-01	3.034067E-01	3.163137E-01
3.150000E-01	4.804962E-01	4.734564E-01	4.874440E-01
4.450000E-01	6.945345E-01	6.866677E-01	7.025979E-01

Napověda-F1 Řádek: 107 - 129 Celkem: 129 Délka: 6353

Závěry o stanovení neznámé koncentrace v kalibraci

Otázka	Odpověď
(1) Vyšetřete splinem parametry kalibračního modelu, míry přesnosti kalibrace a stanovte koncentraci zinku u neznámých vzorků, jež vykazovaly absorbance $y^* = 0.105, 0.205, 0.315$ a 0.445. (2) Jsou v kalibračních datech odlehlé hodnoty? (3) Je nejnižší koncentrace neznámého vzorku ještě nad limitou detekce a limitou kvantifikace? (4) Jak vyjádříme míry přesnosti kalibrace?	

Úloha K6.74 *Kalibrační graf fotometrického stanovení CHSK*

Zadání: Byla změřena absorbance v UV oblasti při 245 nm kalibračního grafu.

Úkoly:

(1) Splinovou funkcí sestrojte kalibrační přímku spolu s Working-Hotellingovými pásy spolehlivosti.

(2) Určete 95% interval spolehlivosti pro absorbanci při CHSK = 275 mg/l.

(3) Neznámé vzorky poskytovaly absorbanci 0.905, 0.955 a 1.111.

(4) Určete bodový a 95% intervalový odhad tří neznámých koncentrací.

Data: Obsah CHSK [mg/l], absorbance:

x	*y*
60	0.30
...	...
675	2.70

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec

Řádek 1 Sloupec 5 Insert NUM K674.txt

K674x	K674y
60	0.30
70	0.30
90	0.
100	0
100	0
120	0.50
130	0.48
130	0.70
140	0.70
195	0.95
250	1.30
250	1.50
300	1.60
300	1.65
350	1.70
350	1.80
375	1.80
375	1.65
380	1.70
450	1.75
480	1.50
500	2.30

Čtení ze souboru:

K674.txt

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

Č E K Á M ...

MODUL KALIBRACE : Kvadratický spline

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky

Volby

V O L B Y

Konfidenční pásy : Predikce Analýza extrémů : Ano

Přesnost : 1.0000E-07

Počet bodů v tabulce : 3 Ymin: 3.0000E-01 Ymax: 2.7000E+00

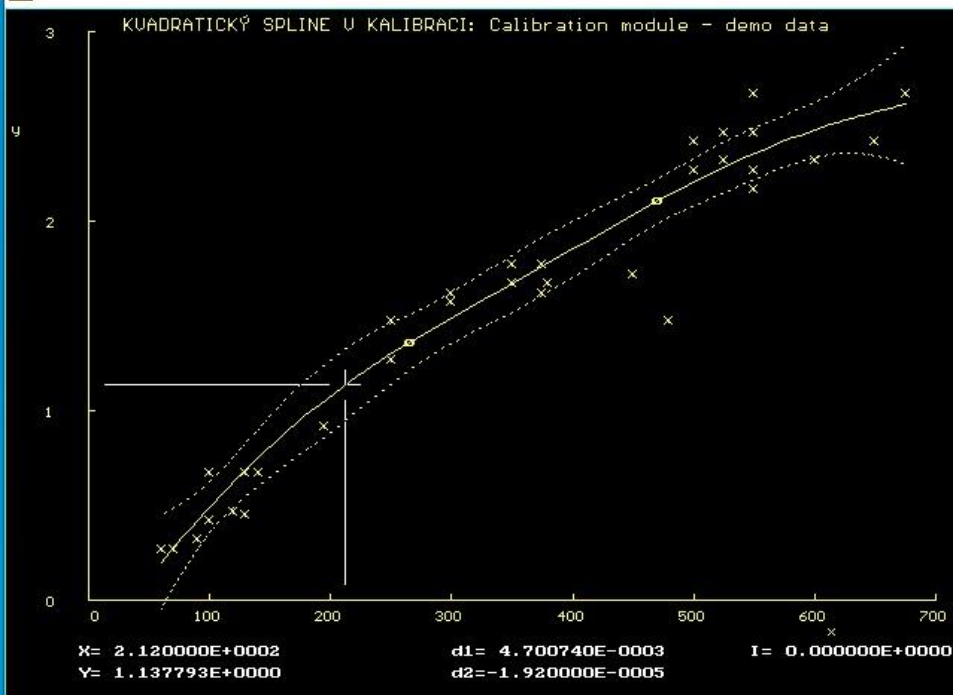
Hodnoty bodů v tabulce:

t[1] : 0.905 t[2] : 0.955 t[3] : 1.111

Volby dobře ? [A] _

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL



DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

V Ý S L E D K Y

25	2.2859E+00	2.9985E-03	-1.0652E-05	6.5022E+02
26	2.3575E+00	2.7322E-03	-1.0652E-05	7.0828E+02
27	2.3575E+00	2.7322E-03	-1.0652E-05	7.0828E+02
28	2.3575E+00	2.7322E-03	-1.0652E-05	7.0828E+02
29	2.3575E+00	2.7322E-03	-1.0652E-05	7.0828E+02
30	2.4808E+00	2.1996E-03	-1.0652E-05	8.2935E+02
31	2.5775E+00	1.6670E-03	-1.0652E-05	9.5592E+02
32	2.6158E+00	1.4007E-03	-1.0652E-05	1.0208E+03

(4) KALIBRAČNÍ MEZE:

Kritická úroveň, yc: 3.025940E-01 xc: 7.350043E+01

Limita detekce, yd: 4.456613E-01 xd: 9.345867E+01

(4) KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Inverzní odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
9.050000E-01	1.666732E+02	1.408375E+02	2.030492E+02
9.550000E-01	1.757915E+02	1.478850E+02	2.130601E+02
1.111000E+00	2.063651E+02	1.714091E+02	2.438053E+02

Napověda-F1 Řádek: 143 - 164 Celkem: 164 Délka: 8610

Závěry o stanovení neznámé koncentrace v kalibraci

Otázka	Odpověď
(1) Splinovou funkcí sestrojte kalibrační přímku spolu s Working-Hotellingovými pásy spolehlivosti. (2) Určete 95% interval spolehlivosti pro absorbanci při CHSK = 275 mg/l. (3) Neznámé vzorky poskytovaly absorbanci 0.905, 0.955 a 1.111. (4) Určete bodový a 95% intervalový odhad tří neznámých koncentrací.	

Úloha K6.06 *Nelineární kalibrace pro stanovení mědi v oceli*

Zadání: Při stanovení obsahu mědi v oceli x emisní spektrální analýzou u 11 vzorků, bylo každé měření signálu y bylo 5krát opakováno.

Úkoly:

(1) Neznámé vzorky vykazovaly $y^* = 50, 105, 157$ a 205 impulzů.

(2) Sestrojte kalibrační model kvadratickým splinem a určete míry přesnosti nelineární kalibrace.

(3) Jsou v datech vlivné body?

(4) Je třeba odstranit nějaké vybočující hodnoty?

Data: Koncentrace mědi *x* [%], velikost signálu *y* [impulzy]:

x	*y*
0.019	26
...	...
0.7	387

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

F1=nápověda F2=uložení F3=čtení F4=numerický mód F5=zoom ESC=konec

Řádek 1 Sloupec 5 Insert NUM K606.txt

K606x	K606y
0.01900	26.00000
0.01900	28.00000
0.01900	
0.01900	
0.01900	
0.03000	38.00000
0.03000	33.00000
0.03000	34.00000
0.03000	41.00000
0.03000	38.00000
0.06700	63.00000
0.06700	72.00000
0.06700	60.00000
0.06700	68.00000
0.06700	64.00000
0.26000	182.00000
0.26000	166.00000
0.26000	178.00000
0.26000	160.00000
0.26000	161.00000
0.47000	301.00000
0.47000	284.00000

Čtení ze souboru:

K606.txt

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

ČEKÁM ...

MODUL KALIBRACE : Kvadratický spline

Data Metoda Zadání Výpočet Výsledky Graf Konec

Podmínky
Volby

V O L B Y

Konfidenční pásy : Predikce
Analýza extrémů : Ano
Přesnost : 1.0000E-07
Počet bodů v tabulce : 4 Ymin: 2.6000E+01 Ymax: 4.0000E+02

Hodnoty bodů v tabulce:
t[1] : 50 t[2] : 105 t[3] : 157
t[4] : 205

Volby dobře ? [A] _

Výběr voleb

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

KVADRATICKÝ SPLINE V KALIBRACI: Calibration module - demo data

y: 400, 300, 200, 100, 0

x: 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70

X= 2.960000E-0001 d1= 5.059183E+0002 I= 0.000000E+0000
Y= 1.907235E+0002 d2= 3.284875E+0002

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: MCAL

V Ý S L E D K Y

48	2.8373E+02	5.6308E+02	3.2849E+02	7.3235E+01
49	2.8373E+02	5.6308E+02	3.2849E+02	7.3235E+01
50	2.8373E+02	5.6308E+02	3.2849E+02	7.3235E+01
51	3.8160E+02	2.8337E+02	-1.2365E+03	1.5100E+02
52	3.8160E+02	2.8337E+02	-1.2365E+03	1.5100E+02
53	3.8160E+02	2.8337E+02	-1.2365E+03	1.5100E+02
54	3.8160E+02	2.8337E+02	-1.2365E+03	1.5100E+02
55	3.8160E+02	2.8337E+02	-1.2365E+03	1.5100E+02

(4) KALIBRAČNÍ MEZE:
Kritická úroveň, yc: 2.352834E+01 xc: 9.338894E-03
Limita detekce, yd: 2.852028E+01 xd: 1.637150E-02

(4) KALIBRAČNÍ TABULKA:

Měřená hodnota yexp[i]	Inverzní odhad xvyp[i]	Konfidenční interval dolní mez Llxvyp[i]	horní mez Luxvyp[i]
5.000000E+01	4.741892E-02	4.277832E-02	5.169763E-02
1.050000E+02	1.338531E-01	1.262146E-01	1.420764E-01
1.570000E+02	2.282484E-01	2.191332E-01	2.373439E-01
2.050000E+02	3.239651E-01	3.125502E-01	3.355417E-01

Napověda-F1 Řádek: 205 - 227 Celkem: 227 Délka: 13059

Závěry o stanovení neznámé koncentrace v kalibraci

Otázka	Odpověď
(1) Neznámé vzorky vykazovaly $y^* = 50, 105, 157$ a 205 impulzů. (2) Sestrojte kalibrační model kvadratickým splinem a určete míry přesnosti nelineární kalibrace. (3) Jsou v datech vlivné body? (4) Je třeba odstranit nějaké vybočující hodnoty?	