

UNIVERSITA PARDUBICE

Fakulta chemicko - technologická, Katedra analytické chemie

VYHLAZOVÁNÍ

Přednášející: Prof. Ing. Jiří Militký, CSc

23. VYHLAZOVÁNÍ SPLINE

PŘÍKLAD: *Ověření správnosti kalibrace spektrofotometru PYE UNICAM SP-550 holmiovým filtrem při vlnové délce 360,9 nm.*

Zadání: Při správném nastavení spektrofotometru PY UNICAM SP-550 by při použití holmiového filtru mělo být maximum absorpční křivky při vlnové délce 360.9 nm. Úkolem je ověřit zda spektrofotometr měří správné hodnoty.

Citace: (Strana 36 v cit¹).

Programy: Adstat - Lineární regrese, Kalibrace, Vyhlazování Reinsch -Spline

Data: KP23c.dat

Názvy výstupních souborů: KP23CLR.txt, KP23CCAL.txt, KP23.txt, KP23.doc

ŘEŠENÍ:

1. Lineární regrese

a) Zvolená strategie regresní analýzy

Omezení	: 1.0000E-34
Transformace	: Polynom
Stupeň polynomu	: 3
Absolutní člen	: ano
Jméno výstupního souboru	: KP23CLR.TXT

b) Navržený regresní model

$$2.5877E+04 (\pm 1.7839E+03) - 2.1538E+02 (\pm 1.4825E+01)x + 5.9749E-01 (\pm 4.1068E-02)x^2 - 5.5242E-04 (\pm 3,7920E-05)$$

c) Statistické charakteristiky regrese

Koeficient determinace, R^2	: 9.9559E-01
Střední kvadratická chyba predikce, MEP	: 5.9641E-05
Akaikeho informační kryterium	: -1.4156E+02

d) Analýza klasických reziduí

Reziduální součet čtverců, RSC	: 3.2108E-04
Odhad směrodatné odchylky reziduí, $s(e)$	: 5.6664E-03

e) Testování regresního tripletu, (data, model, metoda)

Navržený model je přijat jako významný

Navržený model není korektní (multikolinearita)
 Rezidua vykazují heteroskedasticitu
 Normalita je přijata
 Rezidua nejsou autokorelována
 Rezidua nevykazují trend

Závěr: Závislost v datech je odpovídající charakteru naměřených dat, která jsou podle předpokládu závislá. Navržený regresní model vysvětluje 99.779% variability.

2. Kalibrace

a) Podmínky kalibrace

Počet bodů, n : 14
 Počet uzlů : 2
 Strategie výběru uzlů : Konstantní uzlové intervaly
 Přesnost : 9,5000E-05
 Jméno výstupního souboru : KP23CCAL.TXT

b) Parametry kalibrace

~Koeficienty rovnice: $e[i]*x^3 + f[i]*x^2 + g[i]*x + h[i]$ pro $k[i-1] < x \leq k[i]$

k[i]	e[i]	f[i]	g[i]	h[i]
3.5900E+02	-1.8254E-05	2.3202E-02	-9.5764E+00	1.2924E+03
3.6300E+02	-5.8900E-04	6.3790E-01	-2.3025E+02	2.7700E+04
3.6700E+02	-9.2929E-04	1.0085E+00	-3.6477E+02	4.3976E+04

c) Analýza reziduí

Reziduální součet čtverců, RSC : 1.3696E-04
 Odhad směrodatné odchylky reziduí, s(e) : 4.1376E-03

d) Analýza extrémů

Hodnota - X x	Predikovaná hodnota y vyp[x]]	První derivace der 1 [i]	Druhá derivace der 2 [i]	Typ extrému
3.6100E+02	1.8327E-01	3.1773E-02	3.8164E-17	der 2 = 0
3.6497E+02	2.6993E-01	5.5511E-17	-1.8044E-02	maximum

Závěr: Proložení experimentálních bodů kalibrační křivkou je těsnější než při metodě lineární regrese. Ve výsledcích jsou uvedeny souřadnice maxima. Naměřená hodnota vlnové délky maxima je 364.97 nm a liší se od hodnoty standardu 360,9 nm o 4,7 nm.

3. Vyhlazení dat - Reinsch - Spline

a) Podmínky vyhlazení

Počet bodů, : n
 Parametr vyhlazení, S : 9.5000E-05
 Jméno výstupního souboru : KP23C.TXT

Parametr vyhlazení S byl v prvním přiblížení zvolen podle vztahu

$$S = \hat{s}^2 * n \text{ kde}$$

$\hat{s}$ - odhad směrodatné odchylky měřené veličiny (absorbance), (hodnota 0,00495) a
 n - počet měření (14)

Po vyčíslení $S = 3.4303E-04$

Pro vlastní řešení úlohy byla nalezena hodnota $S = 9.5000E-05$

a) *Analýza reziduí*

Reziduální směrodatná odchylka s(e) : 2.6049E-03

b) *Souřadnice lokálního maxima*

$$x_{\max} = 3.6470E+02 \quad y_{\max} = 2.6814E-01$$

Závěr: Vyhlazení dat bylo Spline Reinsch při parametru vyhlazení $S = 9.5000E-05$, byly nalezeny souřadnice lokálního maxima.

Závěr k úloze: Metodou lineární regrese byl nalezen lineární regresní model, polynom třetího stupně. Pro určení lokálního maxima bylo využito modulu Adstatu Kalibrace - Kubický spline a Splinu - Reinsch a těmito metodami byla nalezeny příslušné souřadnice.

	x nm	y nm	Diference od standardu nm
Kalibrace	3.6497E+02	2.6993E-01	4,07
Reinsch - Spline	3.6470E+02	2.6814E-01	3,80

Je možno říci že hodnotě maxima standardu 360.9nm se blíží výsledky získané oběma metodami. Výsledek Reinsch - Splinu je standardu bližší.

Literatura

1. Jelinková M.: Laboratorní protokol 497

Název souboru: KP23
Adresář: E:\Pom\approx
Šablona: D:\Šablony\Karel1.dot
Název: Nelineární regrese - Minopt
Předmět: Licenční studium chemometrie
Autor: Ing. Josef Kožený
Klíčová slova:
Komentáře: Příklad C806, str. 702
Datum vytvoření: 21.10.96 20:29
Číslo revize: 7
Poslední uložení: 22.10.96 14:11
Uložil: Karel Panuš
Celková doba úprav: 380 min.
Poslední tisk: 15.09.00 08:29
Jako poslední úplný tisk
 Počet stránek: 4
 Počet slov: 611 (přibližně)
 Počet znaků: 3 488 (přibližně)