

## 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

1

**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 obvykle  $\sigma^2$ ,

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

## Kalibrace

Skládá se z fází:

- sestavení kalibračního modelu,
- 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  $t^\circ$ , čas  $\tau$ , atd.).

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:**  $y_i = \beta_2 + \beta_1 x + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n$

**Neznámý vzorek:**  $y_j^* = \beta_2 + \beta_1 \kappa + \varepsilon_j^*, \quad j = 1, \dots, M$   
nalezení odhadu  $\hat{x}^*$  parametru  $\kappa$

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

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

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

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

Meze 95%ního intervalu spolehlivosti se vypočtou

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

## Odhad $\hat{x}^*$ :

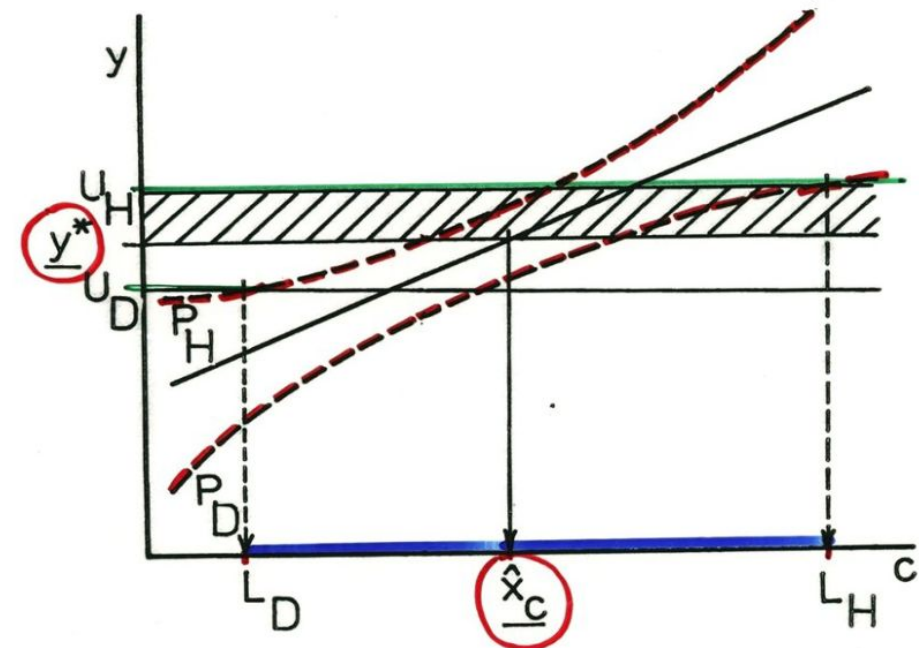
(1) **Přímý odhad:**  $\hat{x}^* = \bar{x} + \frac{y^* - \bar{y}}{b_1}$

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

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

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



100(1 -  $\alpha$ )%ní interval spolehlivosti pro signál  $y^*$

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

a pro regresní přímku hraniční 100(1 -  $\alpha$ )%ní paraboloidy

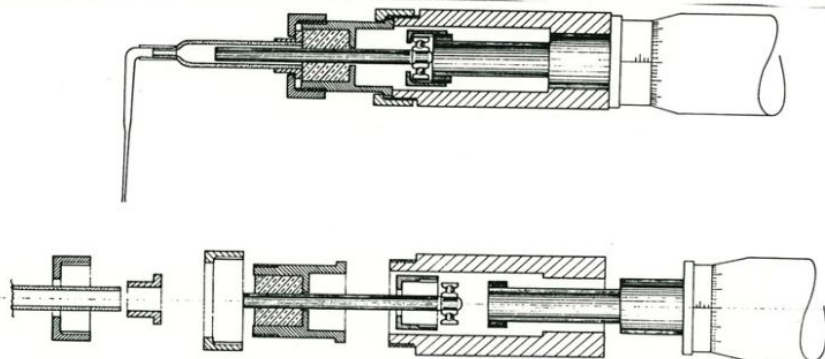
$$P_{D,H} = b_1 x + b_2 \mp \hat{\sigma} \left\{ 2 F_{1-\alpha}(2, n-2) \left[ \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right] \right\}^{1/2}$$

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

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

### 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 $\mu$ l,	s(V) = 0.23 $\mu$ l,	$s_{rel}(V)$ = 0.012 %
PK1250:	V = 1250 $\mu$ l,	s(V) = 0.22 $\mu$ l,	$s_{rel}(V)$ = 0.024 %
PK0500:	V = 500 $\mu$ l,	s(V) = 0.25 $\mu$ l,	$s_{rel}(V)$ = 0.050 %
PK0250:	V = 250 $\mu$ l,	s(V) = 0.25 $\mu$ l,	$s_{rel}(V)$ = 0.100 %

## 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.

## Přesnost kalibrace

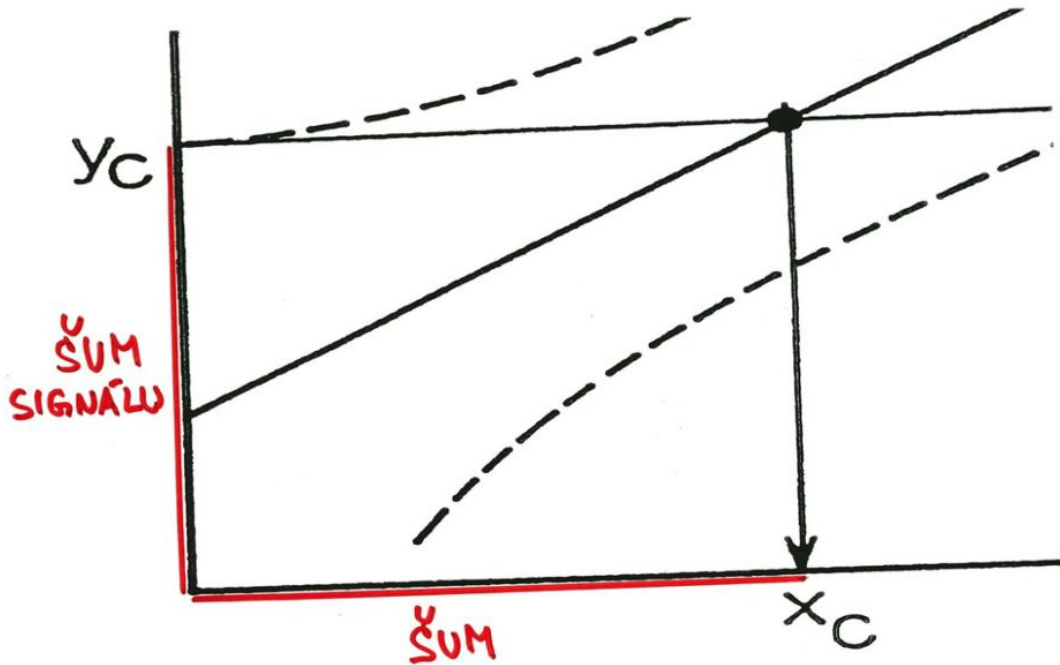
limitní hodnoty, pro které je ještě signál odlišný od šumu

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.

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

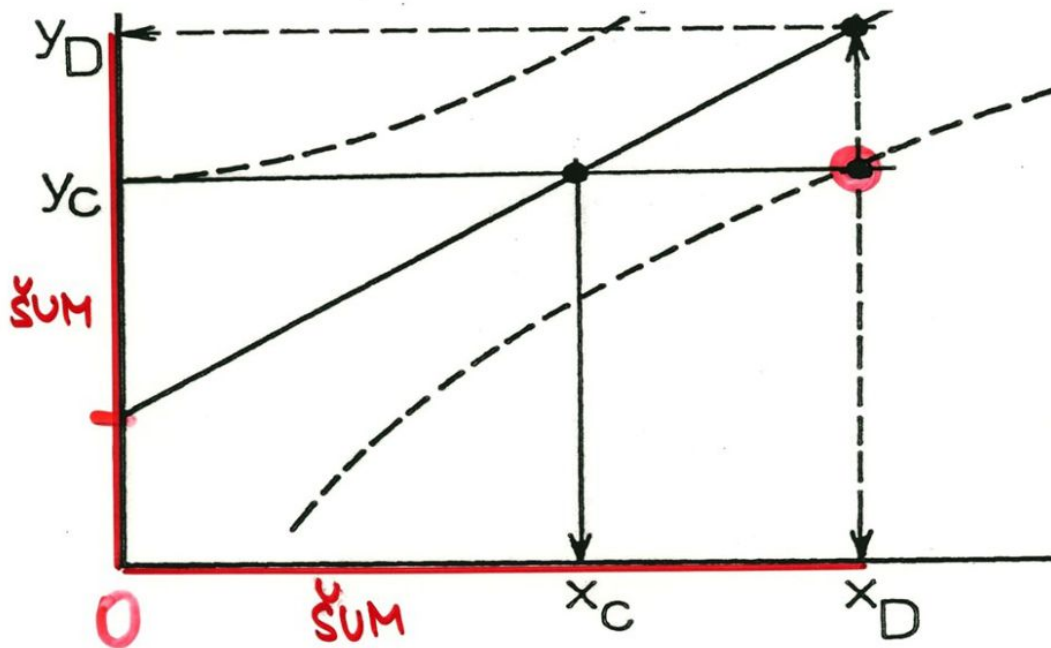
Koncentrace  $x_c$ , odpovídající hodnotě kritické úrovně

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



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.

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



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  $y_s$

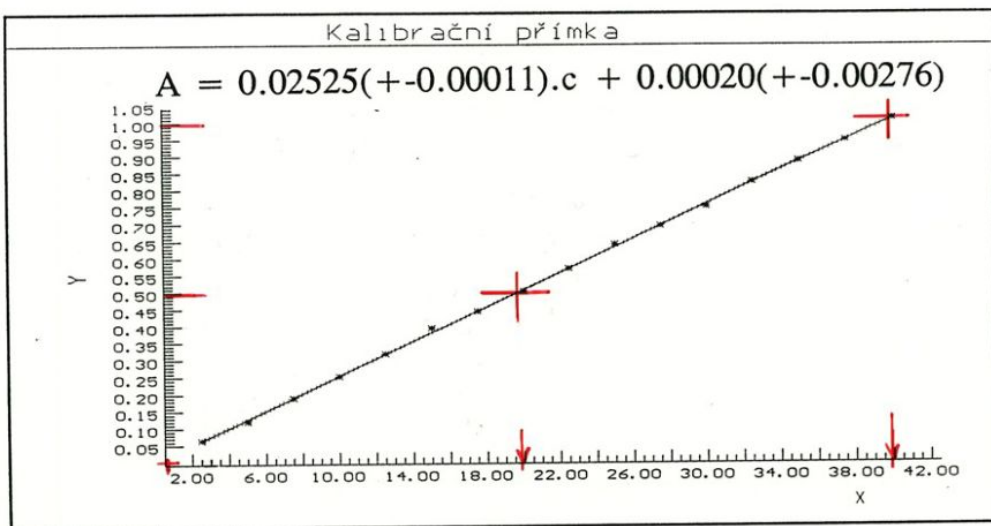
$$\frac{\sqrt{D(y(x_s))}}{\hat{y}(x_s)} = C$$

Dosazením

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

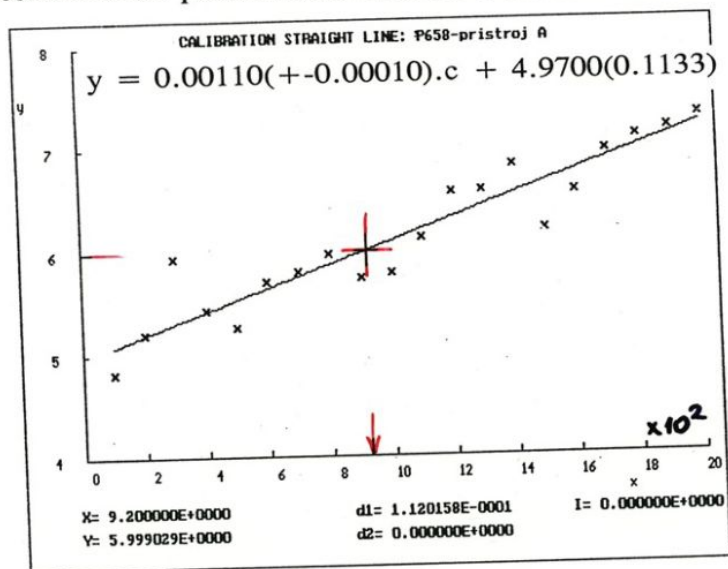
### Příklad 6.53 Odhady koncentrace z kalibrační přímky AAS

Odhané z kalibrační přímky koncentraci lithia [g Li/25 cm<sup>3</sup>] pro naměřené absorbance A\* = 0.0002, 0.5 a 1.0.



### 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.



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 <sup>2</sup> (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	Direct estimation	Naszodi estimation	Confidence interval	
yexp[i]	xcal[i]	xcal[i]	lower limit Llxcal[i]	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

(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	4.9700E+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 <sup>2</sup> (e)	: 5.9526E-02
Estimate of residual standard deviation, s(e)	: 2.4398E-01

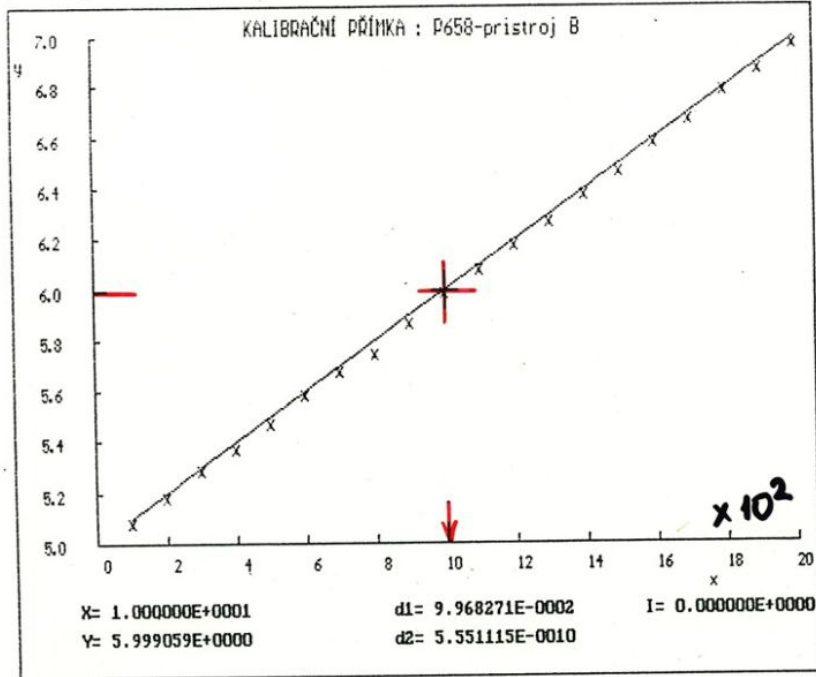
(4) CALIBRATION LIMITS:

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

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



(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	1.1251E+03	Rejected	0.000
Slope	9.9683E-04	3.7114E-06	2.6858E+02	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 <sup>2</sup> (e)	: 9.1602E-05
Estimate of residual standard deviation, s(e)	: 9.5709E-03

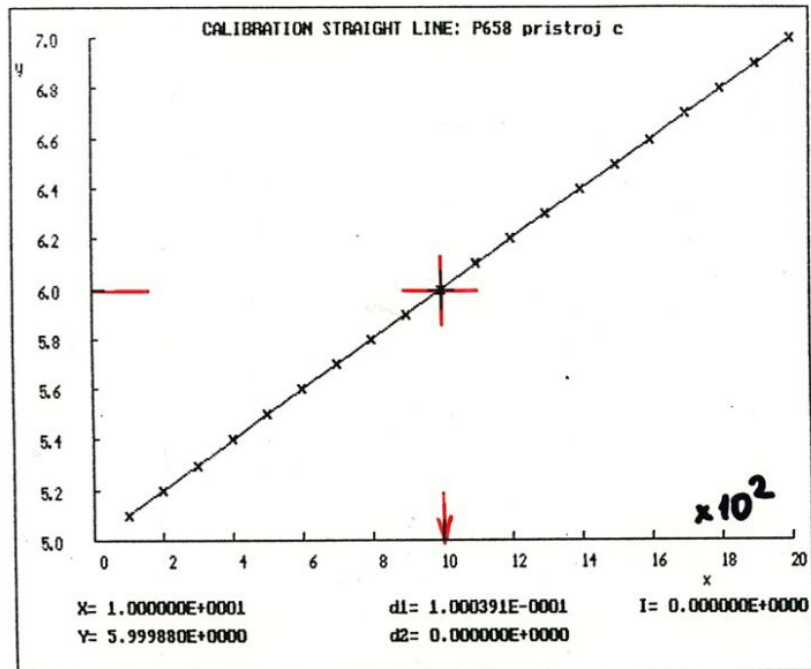
(4) CALIBRATION LIMITS:

Critical level,	yc: 5.0116E+00	xc: 9.3704E+03
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	Direct estimation	Nazodi estimation	Confidence interval	
yexp[i]	xcal[i]	xcal[i]	lower limit	upper limit
			Llxcal[i]	Luxcal[i]
6.0000E+00	1.0009E+03	1.0009E+03	9.8027E+02	1.0216E+03

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



(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	1.1146E+04	Rejected	0.000
Slope	1.0004E-03	3.7445E-07	2.6716E+03	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 <sup>2</sup> (e)	: 9.3242E-07
Estimate of residual standard deviation, s(e)	: 9.6562E-04

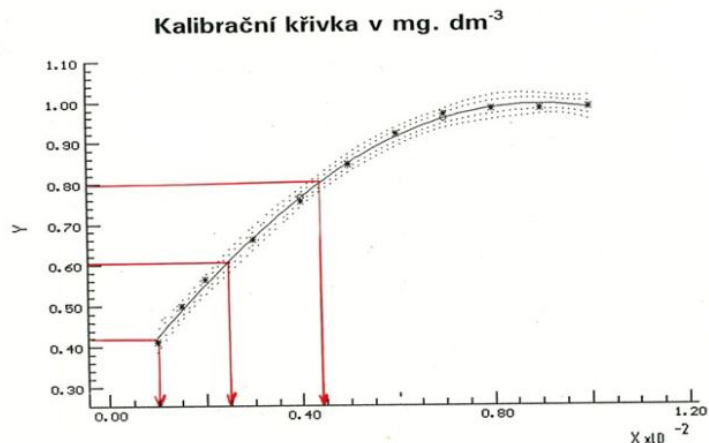
(4) CALIBRATION LIMITS:

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

# Stanovení Cd v máku metodou AAS



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

26

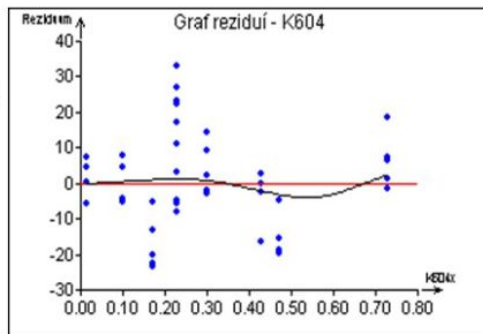
#### Úloha K6.04 Kalibrační model mědi v oceli rentgenově-fluorescenční metodou

**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



#### Parametry kalibračního modelu

Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	283,6529571	3,48995114	276,6147112	290,6912031
X	4057,466686	9,664544669	4037,976274	4076,957098

#### Významnost absolutního členu

Hodnota	Spodní mez	Horní mez	Závěr
283,6529571	276,6147112	290,6912031	Významný

#### Validace směrnice

Hodnota	Spodní mez	Horní mez	Směrnice=1
4057,466686	4037,976274	4076,957098	Ne
Citlivost metody:	4057,466686		
Zvolený faktor K:	3		

Vypočítaná sm.odch. slepého signálu: 13,29631245

Kalibrační meze: c.kritická, d.detekce, q.kvantifikace

Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq	Yq(10sigma)	Xq(10sigma)
Metoda podle ISO 11843-2	294,7400846	296,9635713	305,827212	0,002732524573	0,003280523327	0,005465049146	---	---
Přímá metoda analytu	293,492781	303,2247058	312,9034864	0,002425115135	0,004823637546	0,00720906208	---	---
Přímá metoda signálu, IUPAC	293,492781	303,2782875	313,0099207	0,002425115135	0,004836843244	0,007235293797	---	---
Kombinovaná metoda Ebel,Kamm	293,4387593	303,2245636	312,9033449	0,002411800981	0,004823602488	0,007209027214	---	---
Metoda K*Sigma z regrese	293,492781	303,3326049	313,1724288	0,002425115135	0,004850203027	0,007275345405	316,45237	0,008083717117
Metoda K*Sigma, ACS	323,5418945	363,4308318	403,3197692	0,009830995649	0,0196619913	0,02949298695	416,6160816	0,02949298695

#### Kalibrační tabulka

Číslo vzorku	Zpětný odhad	Spodní mez	Horní mez	Nepřímý odhad	Naměřené hodnoty
1	0,06687597554	0,0647942888	0,06893688396	0	555
2	0,177826163	0,1761833273	0,1793711313	0	1005
3	0,3010122171	0,2996348102	0,3023899665	0	1505

27

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

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

**Úkoly:** Neznámé vzorky vykazovaly odezvu  $y^* = 305, 505$  a  $705$  jednotek signálu.

- (1) Určete míry přesnosti kalibrace a koncentraci wolframu neznámých vzorků.
- (2) Je třeba odstranit vybočující hodnoty?
- (3) Postup kalibrace ukažte na příkladu kalibrační přímky a popište přímý a Naszodiho bodový odhad neznámé koncentrace.
- (4) Uveďte grafický způsob určení intervalového odhadu neznámé koncentrace. Čím je ovlivněna šířka tohoto intervalu?
- (5) 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,

#### Parametry kalibračního modelu

Parametr	Odhad	Sm. odchylka	Spodní mez	Horní mez
Abs.	128,3320698	4,567728122	119,1140213	137,5501184
X	4653,210717	65,64755778	4520,728582	4785,692853
X <sup>2</sup>	-815,7677901	112,8992218	-1043,607644	-587,9279363

#### Významnost absolutního členu

Hodnota	Spodní mez	Horní mez	Závěr
128,3320698	119,1140213	137,5501184	Významný

#### Validace směrnice

Hodnota	Spodní mez	Horní mez	Směrnice=1
4653,210717	4520,728582	4785,692853	Ne

Zvolený faktor K: 3

Vypočítaná sm.odch. slepého signálu: 20,79186556

Kalibrační meze: c.kritická, d.detekce, q.kvantifikace

Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq	Yq(10sigma)	Xq(10sigma)
Metoda podle ISO 11843-2	141,9108561	153,4161655	155,4896425	0,004493794236	0,005395811225	0,008987588473	---	---
Přímá metoda analytu	142,2022858	168,1466502	168,1466502	0,002982343288	0,005809358426	0,008569240938	---	---
Přímá metoda signálu, IUPAC	142,2022858	155,686062	168,8114229	0,002982343288	0,005884590787	0,008712538306	---	---
Kombinovaná metoda Ebel,Kamm	141,8260914	155,3201149	168,1304575	0,002901413612	0,005805785286	0,008565750549	---	---

#### Kalibrační tabulka

Číslo vzorku	Zpětný odhad	Spodní mez	Horní mez	Nepřímý odhad	Naměřené hodnoty
1	0,03822302	0,03591350655	0,04049708164	0	305
2	0,08213052277	0,07967312624	0,08463461838	0	505
3	0,1267453311	0,1235312662	0,1300820496	0	705

28

### Úloha K6.36 Oxidovatelnost odpadní vody dichromanem fotometricky

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

**Úkoly:** 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.

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

(2) Je nejnižší koncentrace již pod limitou detekce?

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

**Data:** Koncentrace  $x$  [mg/l], absorbance  $y$  ( $3 \times$  opakovaná):  $x$   $y$ , 20

#### Citlivost metody

Citlivost v nule :	0,001662260483
Citlivost v počátku :	0,001653714924
Citlivost ve středu :	0,001452894273
Citlivost na konci :	0,001234982503
Zvolený faktor K :	3
Vypočítaná sm.odch. slepého signálu :	0,01600549628

#### Kalibrační meze: c.kritická, d.detekce, q.kvantifikace

Metoda	Yc	Yd	Xc	Xd	Xq	Yq(10sigma)	Xq(10sigma)
Metoda podle ISO 11843-2	0,1768509846	0,2195337485	0,3494190687	103,8420003	131,7228441	207,6840005	---
Přímá metoda analytu	0,02180583562	0,03776099286	0,03306402046	10,55595124	20,19250373	29,45778241	---
Přímá metoda signálu, IUPAC	0,02180583562	0,03848491329	0,05440827178	10,55595124	20,63030434	30,27272727	---
Kombinovaná metoda EbelKamm	0,02099969694	0,03771649775	0,05302129157	10,06969692	20,16559634	29,43188108	---
Metoda K*Sigma z regrese	0,02180583562	0,03932877084	0,05685170605	10,55595124	21,14070105	31,75448643	0,06269268446
Metoda K*Sigma, ACS	0,05229938924	0,1003158781	0,1483323669	28,99430574	58,20797858	87,64607429	0,1643378632

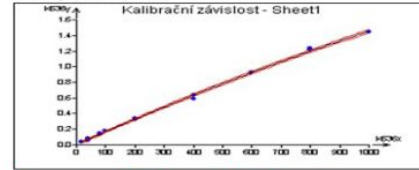
#### Kalibrační tabulka

Číslo vzorku	Zpětný odhad	Spodní mez	Horní mez	Nepřímý odhad	Naměřené hodnoty
1	65,35045798	57,01501117	73,23017817	0	0,112
2	127,6566518	120,4779673	134,7702687	0	0,213
3	640,9915958	628,7337762	653,0716563	0	0,982

#### Analýza reziduí

Reziduální součet čtverců :	0,006148221865
Půměrné absolutní reziduum :	0,01074860231
Korelační koeficient :	0,9995430573

0.042, 1000 1.441



# Úlohy na výstavbu kalibračního regresního modelu

# Nelineární kalibrace

Software QC-EXPERT 3.1,  
ADSTAT 1.25

### Úloha K6.60 Kalibrační model haptoglobinu imunoturbidimetrickou metodou

**Zadání:** Nalezte 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

Citlivost metody :	0,160928279
Zvolený faktor K :	3
Vypočítaná sm.odch. slepého signálu :	0,009061819329

#### Kalibrační meze: c.kritická, d.detekce, q.kvantifikace

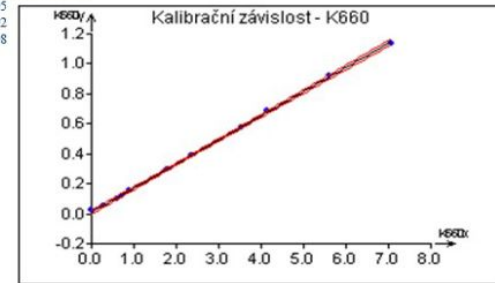
Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq	Yq(10sigma)	Xq(10sigma)
Metoda podle ISO 11843-2	0,1755464869	0,197174161	0,3432053089	0,3432053089	1,041823246	1,176216494	2,083646491	---
Přímá metoda analytu	0,02016386765	0,03203742647	0,04372064516	0,04372064516	0,07628368855	0,1500653688	0,2226642853	---
Přímá metoda signálu, IUPAC	0,02016386765	0,03223389407	0,04410423087	0,04410423087	0,07628368855	0,1512862083	0,225047867	---
Kombinovaná metoda EbelKamm	0,01996106566	0,03203447334	0,04371773974	0,04371773974	0,07502348751	0,1500470182	0,2226462311	---
Metoda K*Sigma z regrese	0,02016386765	0,03244007036	0,04471627308	0,04471627308	0,07628368855	0,1525673771	0,2288510656	0,04880834065
Metoda K*Sigma, ACS	0,05507312292	0,0622585809	0,08944403889	0,08944403889	0,1689290294	0,3378580589	0,5067870883	0,09850585822

#### Kalibrační tabulka

Číslo vzorku	Zpětný odhad	Spodní mez	Horní mez	Nepřímý odhad	Naměřené hodnoty
1	0,5413115432	0,4726316975	0,6079792035	0	0,095
2	2,386854177	2,335256554	2,438383367	0	0,392
3	3,666927519	3,608962682	3,726172133	0	0,598

#### Analýza reziduí

Reziduální součet čtverců :	0,000739049126
Půměrné absolutní reziduum :	0,007312211612
Korelační koeficient :	0,9997429652



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

(1) Jsou v kalibračních datech nějaké odlehlé hodnoty?

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

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

**Data:** Koncentrace pevné fáze  $x$  [ppm], velikost signálu  $y$  [dílký]:  $x$   $y$ , 0.044 5.94, 0.700 82.00

Citlivost metody :	116,4300994
Citlivost v nule :	116,2272512
Citlivost v počátku :	114,9179583
Citlivost ve středu :	113,2029689
Citlivost na konci :	3
Zvolený faktor K :	3
Vypočítaná sm.odch. slepého signálu :	2,826569883

#### Kalibrační meze: c.kritická, d.detekce, q.kvantifikace

Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq	Yq(10sigma)	Xq(10sigma)
Metoda podle ISO 11843-2	8,72504638	10,2030493	14,06150044	0,04772364703	0,05859628747	0,09544729405	---	---
Přímá metoda analytu	11,6986374	16,13838128	19,99011748	0,07147482512	0,1097443975	0,1429927252	---	---
Přímá metoda signálu, IUPAC	11,6986374	17,17666018	21,42843175	0,07147482512	0,1187025293	0,1554196004	---	---
Kombinovaná metoda EbelKamm	9,508617658	15,62865055	19,53434688	0,05261876056	0,1053476766	0,1390562008	---	---
Metoda K*Sigma z regrese	11,6986374	20,00868248	28,31872756	0,07147482512	0,1431530856	0,2150365284	31,08874259	0,2390435777
Metoda K*Sigma, ACS	11,86830197	20,34801162	28,82772127	0,07293622593	0,146084316	0,2194461272	31,65429115	0,2194461272

#### Kalibrační tabulka

Číslo vzorku	Zpětný odhad	Spodní mez	Horní mez	Nepřímý odhad	Naměřené hodnoty
1	0,3077357414	0,2754937439	0,3418032884	0	39
2	0,3686737095	0,3346715498	0,4025986887	0	46
3	0,4559877038	0,4224487607	0,4876419424	0	56
4	0,5787463275	0,5465710639	0,6205333145	0	70

#### Analýza reziduí

Reziduální součet čtverců :	71,90547571
Půměrné absolutní reziduum :	2,061987604
Korelační koeficient :	0,994474783



**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:** 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  $0.445$ .

- (1) Jsou v kalibračních datech odlehle hodnoty?
- (2) Je nejnižší koncentrace neznámého vzorku ještě nad limitou detekce a limitou kvantifikace?
- (3) Jak vyjádříme míry přesnosti kalibrace?

**Data:** Koncentrace zinku  $x$  [ppm], absorbance  $y$  :  $x$   $y$ , 0.050 0.031, 1.600 0.867

**Citlivost metody**  
 Citlivost v nule : 0,7490294436  
 Citlivost v počátku : 0,7371906832  
 Citlivost ve středu : 0,5655286576  
 Citlivost na konci : 0,3701891112  
 Zvolený faktor K : 3  
 Vypočítaná sm.odch. slepého signálu : 0,006160504745

**Kalibrační meze** : c.kritická, d.detekce, q.kvantifikace

Metoda	Yc	Yd	Yq	Xc	Xd	Xq	Yq(10sigma)	Xq(10sigma)
Metoda podle ISO 11843-2	0,1093542494	0,1724723687	0,2331227006	0,2416152812	0,260206442	0,4832305624	---	---
Přímá metoda analytu	-0,003013057474	0,007508077752	0,01763916664	0,01525801951	0,0294042361	0,04308662402	---	---
Přímá metoda signálu, IUPAC	-0,003013057474	0,007924451826	0,01842934458	0,01525801951	0,02996538653	0,04415630983	---	---
Kombinovaná metoda Ebel,Kamm	-0,003458806987	0,007496589695	0,0176280937	0,01466008929	0,02938875499	0,04307163687	---	---
Metoda K*Sigma z regrese	-0,003013057474	0,008388086909	0,01978923129	0,01525801951	0,03059034924	0,0459980856	0,02358961275	0,05115094817
Metoda K*Sigma, ACS	0,004067312378	0,02254882661	0,04103034085	0,02477093112	0,04973891879	0,07490874206	0,04719084559	0,07490874206

**Kalibrační tabulka**

Číslo vzorku	Zpětný odhad	Spodní mez	Horní mez	Nepřímý odhad	Naměřené
1	0,1636586023	0,1531266251	0,1736863612	0	0,105
2	0,3079169589	0,2995939374	0,3161437398	0	0,205
3	0,4755285467	0,4666028052	0,4846116117	0	0,315
4	0,6882047532	0,6768596968	0,6997293821	0	0,445

**Analýza reziduí**

Reziduální součet čtverců : 0,0006451809181  
 Půměrné absolutní reziduum : 0,004556344256  
 Korelační koeficient : 0,9997879378

