Nejistota lineární regrese a výtěžnost

Teoretický úvod ke cvičení z analytické chemie II

Tereza Uhlíková VŠCHT Praha

20. října 2026

Obsah

1. Nejistota výsledku – připomenutí
2. Metoda kalibračních roztoků
3. Metoda standardního přídavku
4. Výtěžnost

Standardní, kombinovaná a rozšířená nejistota

- **Standardní nejistota** $u(x)$ – nejistota vyjádřená jako (výběrová) směrodatná odchylka
- **Kombinovaná nejistota** $u(y)$ – nejistota výsledku vypočteného z několika vstupních veličin (zákon šíření nejistot, Kragtenův algoritmus)
- **Rozšířená nejistota** – interval, který s vysokou pravděpodobností obsahuje skutečnou hodnotu:

$$U(y) = k \cdot u(y), \qquad k = 2 \ (\approx 95\,\%)$$

- Výsledek uvádíme ve tvaru $y \pm U(y)$ a vždy připojíme hodnotu k.

Zaokrouhlování

Nejistotu zaokrouhlíme na dvě platné číslice. Výsledek pak zaokrouhlíme na stejný počet desetinných míst.

Kalibrační přímka – metoda nejmenších čtverců

Série kalibračních roztoků o známé koncentraci x_i, naměřené signály y_i, $i = 1, \ldots, n$:

$$y = b_1 x + b_0$$

$$b_1 = \frac{n \sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2} \qquad b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - b_1 \sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

- MS Excel: **SLOPE**(hodnoty_y; hodnoty_x) $\rightarrow b_1$, **INTERCEPT**(hodnoty_y; hodnoty_x) $\rightarrow b_0$
- Předpoklad: závislost signálu na koncentraci je v kalibračním rozsahu lineární.

Koncentrace vzorku a její nejistota

$$x_{vz} = \frac{y_{vz} - b_0}{b_1} \qquad u_x = \frac{s_{yx}}{b_1}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y} - y_{vz})^2}{b_1^2\, Q_{xx}}}$$

- s_{yx} – směrodatná odchylka regrese, Excel: **STEYX**(hodnoty_y; hodnoty_x)
- n – počet kalibračních roztoků, N – počet opakování měření vzorku
- $\bar{y}$ – průměr signálů kalibračních roztoků, y_{vz} – (průměrný) signál vzorku
- $Q_{xx} = \sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2 = n \cdot$ **VARPA**(hodnoty_x)

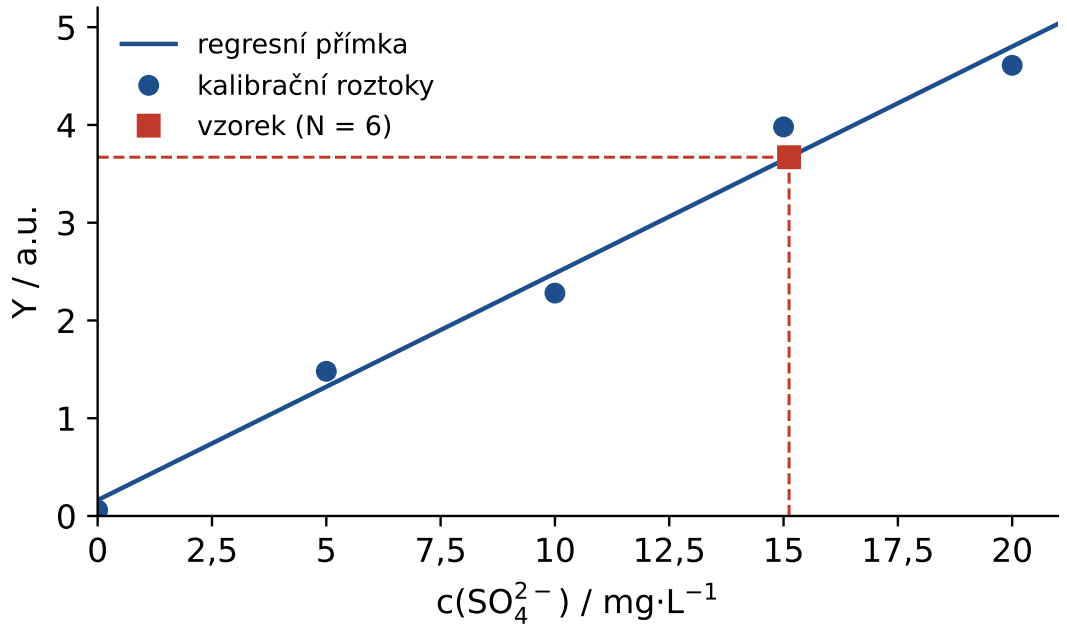
Co ovlivňuje nejistotu z kalibrace

- s_{yx}/b_1 – rozptyl bodů kolem přímky vztažený k citlivosti metody (směrnici)
- $1/N$ – opakovaným měřením vzorku tento člen zmenšíme
- $1/n$ – více kalibračních roztoků zmenší nejistotu polohy přímky
- $(\bar{y} - y_{vz})^2$ – nejistota je nejmenší, když signál vzorku leží **uprostřed** kalibrace; při extrapolaci mimo kalibrační rozsah roste
- Q_{xx} – širší rozsah koncentrací kalibračních roztoků nejistotu zmenšuje

Příklad 1: sírany ve vodě – turbidimetrie

Kalibrace standardním roztokem Na_2SO_4, signál vzorku $Y_{vz} = 3{,}67$ (průměr z $N = 6$ opakování). (Excel: list P1)

$c(SO_4^{2-})$ / mg/L	0	5	10	15	20
Y / a.u.	0,06	1,48	2,28	3,98	4,61



Příklad 1: výpočet

b_1	b_0	s_{yx}	n	Q_{xx}	$\bar{y}$	N
0,2320	0,162	0,2752	5	250	2,482	6

$$c = \frac{3{,}67 - 0{,}162}{0{,}2320} = 15{,}12 \text{ mg/L}$$

$$u_c = \frac{0{,}2752}{0{,}2320}\sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{6} + \frac{(2{,}482 - 3{,}67)^2}{0{,}2320^2 \cdot 250}} = 0{,}81 \text{ mg/L}$$

Výsledek

$c(\mathrm{SO_4^{2-}}) = (15{,}1 \pm 1{,}6) \text{ mg/L } (k = 2)$

Princip metody standardního přídavku

- Signál vzorku porovnáme se signálem vzorku, ke kterému bylo přidáno známé množství analytu – vliv matrice je v obou měřeních stejný.
- **Jeden přídavek** – metoda jednoho roztoku (přídavek přímo do měřeného roztoku) nebo dvou roztoků (dva paralelní roztoky, do druhého přídavek, pak doplnění po rysku). Sestavíme rovnici měření, nejistotu nejjednodušeji Kragtenovým algoritmem.
- **Více přídavků** – série baněk se stejným množstvím vzorku a rostoucím přídavkem standardu, vyhodnocení **lineární regresí** a extrapolací na nulový signál.

Více přídavků – postup výpočtu

Do baněk o objemu V dáme objem vzorku V_x a přidáme standard; baňky doplníme po rysku.

1. Přídavek vyjádříme jako koncentraci, o kterou vzrostl obsah analytu v baňce (je-li zadán objem V_s standardu o koncentraci c_s):

$$r = \frac{c_s V_s}{V}$$

2. Regrese $y = b_0 + b_1 r$ a **extrapolace** na nulový signál: b_0/b_1 je koncentrace analytu v měřeném roztoku.

3. Přepočet ředěním na původní vzorek:

$$c_x = \frac{V}{V_x} \cdot \frac{b_0}{b_1}$$

Poznámka: extrapolace na nulu předpokládá, že roztok bez analytu dává nulový signál. Pokud má slepý pokus nenulový signál, musí se od všech signálů nejdřív odečíst. To je člen $b_0{}'$ v rovnici 7.7 ve skriptech.

Nejistota při extrapolaci na nulový signál

$$u_c = \frac{V}{V_x} \cdot \frac{s_{yx}}{b_1} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b_1^2 \, Q_{xx}}}$$

- Vzorec vychází z rovnice pro kalibraci, kde za signál vzorku dosadíme $y = 0$:
- člen $1/N$ odpadá – vzorek se neměří zvlášť, je součástí všech bodů regrese
- místo $(\bar{y} - y_{vz})^2$ je $\bar{y}^2$ – extrapolujeme daleko od středu dat, proto bývá nejistota větší než u kalibrační přímky
- faktor ředění V/V_x násobí výsledek i nejistotu

Souvislost se skripty (rovnice 7.5–7.8)

Skripta vedou regresi přímo na objemu přídavku V_s:

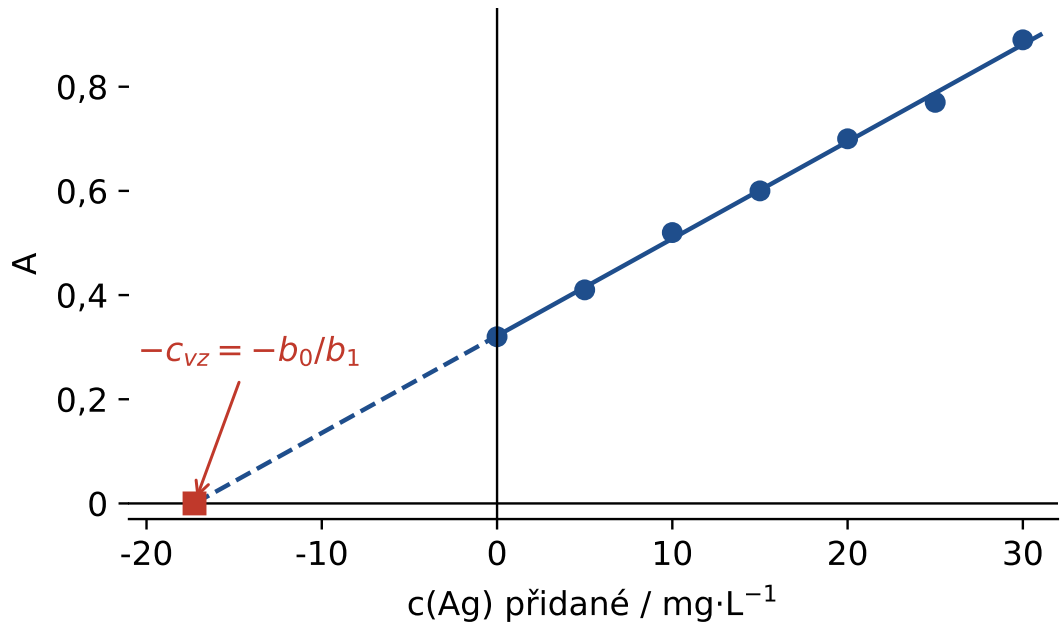
$$y_{reg} = b_1' \frac{c_x V_x}{V} + b_0' + b_1' \frac{c_s}{V} V_s = b_0 + b_1 V_s \qquad c_x = \frac{c_s}{V_x} \cdot \frac{b_0}{b_1}$$

- b_0' je signál slepého pokusu, po korekci na slepý pokus $b_0' = 0$
- Převod $r = c_s V_s / V$ jen vynásobí osu x konstantou c_s/V: úsek b_0 se nezmění, směrnice se vydělí c_s/V.
- Výsledek i nejistota vyjdou **stejně** – rovnice 7.7 jen provádí převod c_s/V až na konci.
- Podmínka: všechny baňky jsou doplněny na stejný objem V.

Příklad 2: Ag ve fotografických odpadech (AAS)

Přídavky jsou zadány koncentrací, bez dalšího ředění: $V/V_x = 1$. (Excel: list P2)

r / mg/L	0	5	10	15	20	25	30
A	0,32	0,41	0,52	0,60	0,70	0,77	0,89



Příklad 2: výpočet

b_1 / L·mg^{-1}	b_0	s_{yx}	n	Q_{xx}	$\bar{y}$
0,018643	0,3218	0,01092	7	700	0,6014

$$c = \frac{0{,}3218}{0{,}018643} = 17{,}26 \text{ mg/L}$$

$$u_c = \frac{0{,}01092}{0{,}018643}\sqrt{\frac{1}{7} + \frac{0{,}6014^2}{0{,}018643^2 \cdot 700}} = 0{,}75 \text{ mg/L}$$

Výsledek

$c(\text{Ag}) = (17{,}3 \pm 1{,}5) \text{ mg/L } (k = 2)$

Příklad 3: přídavek zadaný koncentrací, s ředěním

Do baněk 50 mL bylo odpipetováno 10 mL vzorku, přídavky zvýšily koncentraci analytu o r. (Excel: list P3)

r / mg/L	0	25	50	75	100
Y / a.u.	0,811	0,998	1,135	1,331	1,459

$b_1 = 0{,}006516$ L/mg, $b_0 = 0{,}8210$, $s_{yx} = 0{,}01894$, $n = 5$, $Q_{xx} = 6250$, $\bar{y} = 1{,}1468$

$$\frac{b_0}{b_1} = 126{,}0 \text{ mg/L} \qquad \frac{s_{yx}}{b_1}\sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1{,}1468^2}{0{,}006516^2 \cdot 6250}} = 6{,}6 \text{ mg/L}$$

$$c_x = \frac{50}{10} \cdot 126{,}0 = 630 \text{ mg/L} \qquad u_c = \frac{50}{10} \cdot 6{,}6 = 33 \text{ mg/L}$$

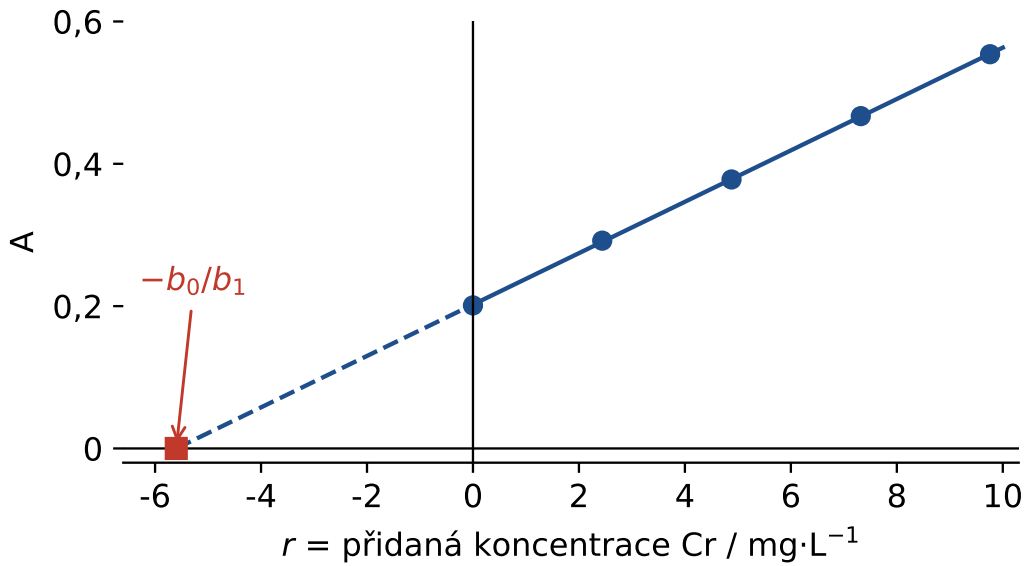
Výsledek

$c_x = (0{,}630 \pm 0{,}066)$ g/L $(k = 2)$

Příklad 4: Cr ve vodě (AAS) – přídavek zadaný objemem

$V_x = 10$ mL vzorku, doplněno na $V = 50$ mL, $c_s = 12{,}2$ mg/L. **Krok 1:** $r = 12{,}2 \cdot V_s/50$. (Excel: list P4)

V_s / mL	0	10	20	30	40
r / mg/L	0	2,44	4,88	7,32	9,76
A	0,201	0,292	0,378	0,467	0,554



Příklad 4: výpočet

b_1 / L·mg^{-1}	b_0	s_{yx}	n	Q_{xx}	$\bar{y}$
0,03611	0,2022	0,001304	5	59,54	0,3784

$$\frac{b_0}{b_1} = \frac{0{,}2022}{0{,}03611} = 5{,}600 \text{ mg/L}$$

$$\frac{s_{yx}}{b_1}\sqrt{\frac{1}{5} + \frac{0{,}3784^2}{0{,}03611^2 \cdot 59{,}54}} = 0{,}0516 \text{ mg/L}$$

$$c_x = \frac{50}{10} \cdot 5{,}600 = 28{,}00 \text{ mg/L} \qquad u_c = \frac{50}{10} \cdot 0{,}0516 = 0{,}26 \text{ mg/L}$$

Výsledek

$c(\mathrm{Cr}) = (28{,}00 \pm 0{,}52)$ mg/L $(k = 2)$

Příklad 5: Ca v říční vodě (AAS) – procvičení

$V_x = 25$ mL vzorku, doplněno na $V = 50$ mL, $c_s = 2{,}5$ mg/L. (Excel: list P5)

V_s / mL	0	1,00	2,00	3,00
r / mg/L	0	0,050	0,100	0,150
A	0,101	0,176	0,238	0,310

$b_1 = 1{,}378$ L/mg, $b_0 = 0{,}1029$, $s_{yx} = 0{,}00379$, $n = 4$, $Q_{xx} = 0{,}0125$, $\bar{y} = 0{,}2063$

$$\frac{b_0}{b_1} = 0{,}07467 \text{ mg/L} \qquad c_x = \frac{50}{25} \cdot 0{,}07467 = 0{,}1493 \text{ mg/L}$$

$$u_c = \frac{50}{25} \cdot 0{,}00393 = 0{,}0079 \text{ mg/L}$$

Výsledek

$c(\mathrm{Ca}) = (0{,}149 \pm 0{,}016)$ mg/L $(k = 2)$

Referenční materiál – přístup „shora dolů“

- Analýza (certifikovaného) referenčního materiálu – opačný postup než skládání nejistot „zdola nahoru“.
- Nejistota výsledku má tři příspěvky:
- u_{RM} – nejistota deklarované hodnoty obsahu analytu v referenčním materiálu
- u_A – nejistota opakovatelnosti (směrodatná odchylka opakované analýzy RM)
- vychýlení $\Delta = \bar{x} - x_T$ – rozdíl průměru měření a deklarované hodnoty

$$u = \sqrt{u_{RM}^2 + u_A^2 + \Delta^2}$$

Výtěžnost a její nejistota

Výtěžnost R je poměr výsledku analýzy (průměru) a certifikované hodnoty:

$$R = \frac{\bar{x}}{x_{CRM}} \qquad s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Nejistota výtěžnosti – relativní nejistoty podílu se sčítají kvadraticky:

$$u(R) = R\sqrt{\left(\frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}}\right)^2 + \left(\frac{u_{CRM}}{x_{CRM}}\right)^2}$$

- MS Excel: **AVERAGE**, **STDEV.S**, **COUNT**

Test systematické chyby

Nulová hypotéza H_0: $R = 1$ – metoda není zatížena systematickou chybou.
Hypotéza platí (na hladině významnosti $\alpha = 0{,}05$), jestliže

$$|R - 1| \leq k \cdot u(R), \qquad k = 2$$

- platí $\rightarrow$ výtěžnost se statisticky významně neliší od 1
- neplatí $\rightarrow$ metoda je zatížena systematickou chybou

Jde o obecný test H_0: $\mu = \mu_0$ pro výsledek se známou nejistotou:
$|\bar{x} - \mu_0| \leq k\, u_x$.

Příklad 6: Mn v oceli (CRM)

(Excel: list P6) CRM: $w(\mathrm{Mn}) = 0{,}67$ %, $u_{CRM} = 0{,}01$ %; titrační stanovení, 13 opakování:

0,69	0,68	0,70	0,67	0,67	0,69	0,66
0,68	0,67	0,68	0,68	0,67	0,69	

$s = 0{,}011$ %, $\bar{x} = 0{,}6792$ %, $s_{\bar{x}} = 0{,}0031$ %

$$R = \frac{0{,}6792}{0{,}67} = 1{,}014 \qquad u(R) = 1{,}014\sqrt{\left(\frac{0{,}0031}{0{,}6792}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{0{,}67}\right)^2} = 0{,}016$$

Závěr

$|R - 1| = 0{,}014 \leq 2 \cdot 0{,}016 = 0{,}032$ – metoda není zatížena systematickou chybou.

Příklad 7: Pb v CRM

(Excel: list P7) CRM: obsah Pb $x_{CRM} = 47{,}9\ \mu g/g$, $u_{CRM} = 1{,}3\ \mu g/g$ ($k = 1$); 7 opakování:

46,1	46,2	46,0	45,9	45,9	46,0	45,8

$s = 0{,}13\ \mu g/g$, $\bar{x} = 45{,}99\ \mu g/g$, $s_{\bar{x}} = 0{,}051\ \mu g/g$

$$R = \frac{45{,}99}{47{,}9} = 0{,}960 \qquad u(R) = 0{,}960\sqrt{\left(\frac{0{,}051}{45{,}99}\right)^2 + \left(\frac{1{,}3}{47{,}9}\right)^2} = 0{,}026$$

Závěr

$|R - 1| = 0{,}040 \leq 2 \cdot 0{,}026 = 0{,}052$ – systematická chyba se neprokázala. Nejistotě R dominuje nejistota CRM (2,7 %), opakovatelnost (0,11 %) je zanedbatelná.

Shrnutí: funkce MS Excel

Funkce	Výsledek
SLOPE(y; x)	směrnice b_1
INTERCEPT(y; x)	úsek b_0
STEYX(y; x)	sm. odchylka regrese s_{yx}
n*VARPA(x)	Q_{xx}
AVERAGE(oblast)	průměr $\bar{x}$, $\bar{y}$
STDEV.S(oblast)	výběrová sm. odchylka s
COUNT(oblast)	počet hodnot n

y = oblast hodnot signálu, x = oblast hodnot koncentrace (resp. objemu)