

Detekcia obsahu ortuti v potravinách alebo liekoch pomocou lineárnej kalibračnej funkcie

Ivan Janiga¹, Ján Mocák², Peter Cisco, Ivan Garaj³, Dagmar Szarková

Abstract. The minimum detectable value is needed to detect the quicksilver content in foodstuff and medicine. The value is obtained from a linear calibration as the smallest value of the net state variable which can be detected with a probability of $1 - \beta$ as different from zero. We assume that all measurements of the response variable are independent and normally distributed with constant standard deviation.

Key words: critical value, the response variable, net state variable, minimum detectable value, noncentrality parameter, noncentral t -distribution

1. Úvod

Minimálna detegovateľná hodnota získaná s príslušnej kalibrácie ukazuje schopnosť kalibrovaného meracieho procesu pre príslušné série meraní detegovať hodnotu redukovanej stavovej premennej pozorovaného skutočného stavu odlišného od nuly, teda je to najmenšia hodnota redukovanej stavovej premennej, ktorá môže byť detegovaná s pravdepodobnosťou $1 - \beta$ ako hodnota rôzna od nuly (pozri obrázok 1). V [1] sa predpokladala lineárna kalibračná funkcia s konštantnou smerodajnou odchýlkou

$$Y_{ij} = a + bx_i + \varepsilon_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, I, \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (1)$$

kde x_i je redukovaná stavová premenná v stave i . Náhodné premenné ε_{ij} , ktoré reprezentujú náhodnú zložku chyby vzorkovania, preparátu a merania, sú nezávislé, normálne rozdelené s nulovou strednou hodnotou a smerodajnou odchýlkou σ , t. j. $\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma^2)$. Merania ozvovej premennej pre všetky referenčné stavy (I) a preparáty (J) Y_{ij} sú nezávislé náhodné premenné, ktoré majú normálne rozdelenie so strednou hodnotou $E(Y_{ij}) = a + bx_i$ a rozptylom $D(Y_{ij}) = \sigma^2$, ktorý nezávisí od hodnôt x_i , t. j. $Y_{ij} \sim N(a + bx_i, \sigma^2)$, $i = 1, 2, \dots, I$, $j = 1, 2, \dots, J$.

2. Odhad minimálnej detegovateľnej hodnoty z lineárnej kalibračnej funkcie

V tejto časti uvádzame dôležité výsledky z publikácie [1]. Vzájomné vzťahy kritickej hodnoty ozvy y_c , kritickej hodnoty redukovanej stavovej premennej x_c a minimálnej detegovateľnej hodnoty x_d možno vidieť na obrázku 1. Odhad minimálnej detegovateľnej hodnoty sme dostali z odhadu kalibračnej funkcie (pozri obrázok 1).

¹ Doc. RNDr. Ivan Janiga, PhD., Katedra matematiky Sjf STU, Nám. slobody 17, 812 31 Bratislava; Katedra aplikovanej matematiky, FPV UCM, Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava, e-mail: ivan.janiga@stuba.sk

² Prof. Ing. Ján Mocák, DrSc., Katedra chémie, FPV UCM, Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava; Ústav Analytickej chémie FCHPT STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava, e-mail: jan.mocak@stuba.sk

³ RNDr. Ivan Garaj, PhD., Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, tel.: +421-2-59325 297, e-mail: ivan.garaj@stuba.sk

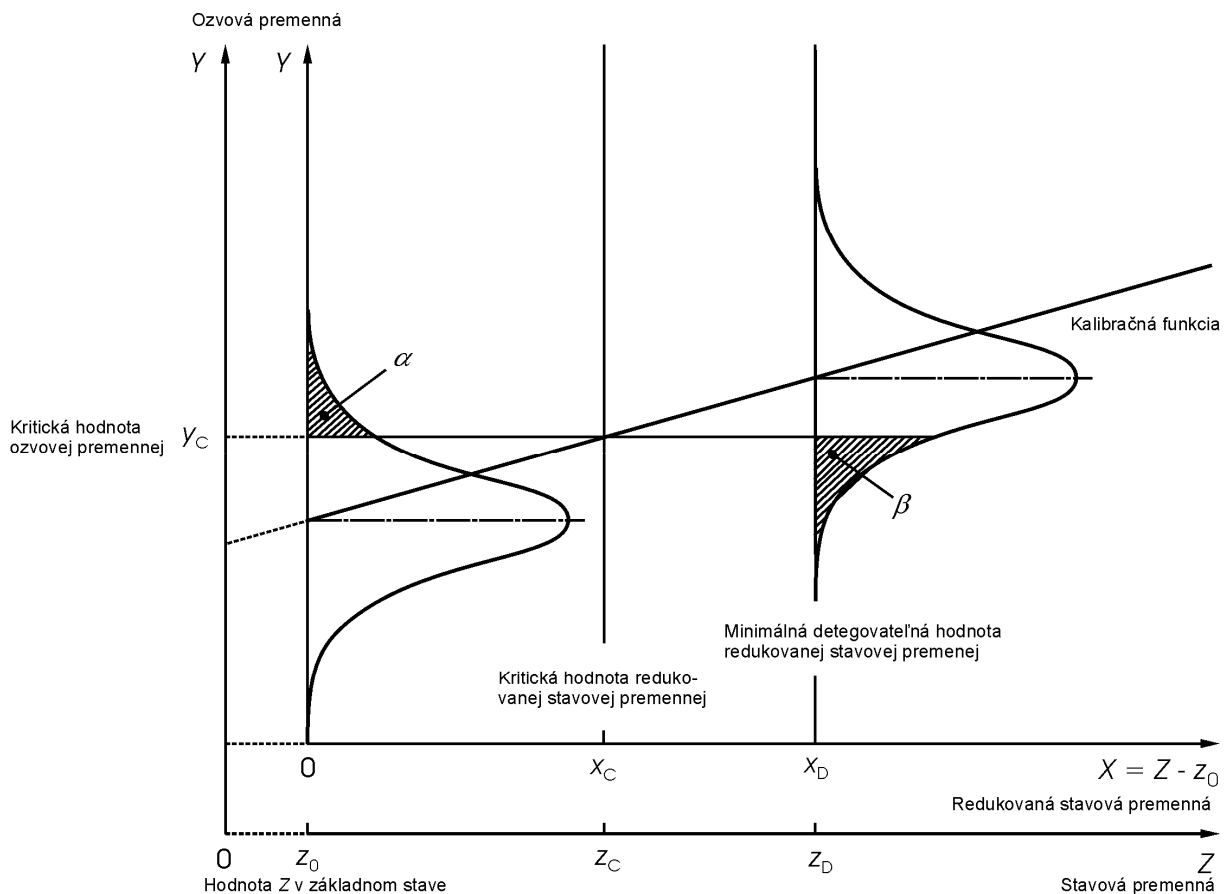
Pre odhady parametrov kalibračnej priamky a , b a reziduálny rozptyl σ^2 platia tieto vzťahy:

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (x_i - \bar{x})(\bar{y}_{ij} - \bar{y})}{s_{xx}} \quad (2)$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b}\bar{x} \quad (3)$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{I \cdot J - 2} \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (\bar{y}_{ij} - \hat{a} - \hat{b}x_i)^2 \quad (4)$$

kde $s_{xx} = J \sum_{i=1}^I (x_i - \bar{x})^2$.



Obrázok 1. Stanovenie minimálnej detegovateľnej hodnoty z kalibračnej priamky

Kritickú hodnotu ozvovej premennej sme dostali ako hornú hranicu jednostranného predikčného intervalu pre budúce meranie (pozri obrázok 1 a [1]):

$$y_c = \hat{a} + t_{1-\alpha}(v)\hat{\sigma}\sqrt{1 + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} \quad (5)$$

Zodpovedajúcu kritickú hodnotu redukovanej stavovej premennej sme odvodili z odhadu lineárnej kalibračnej funkcie (pozri obrázok 1 a [1]):

$$x_c = \frac{y_c - \hat{a}}{\hat{b}} = t_{1-\alpha}(v)\frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}}\sqrt{1 + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} \quad (6)$$

Nakoniec sme z kalibračnej funkcie odvodili minimálnu detegovateľnú hodnotu x_d s pravdepodobnosťou $1 - \beta$, pre ktorú platí (pozri obrázok 1 a [1]):

$$x_d = \delta \frac{\hat{\sigma}}{\hat{b}}\sqrt{1 + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{s_{xx}}} \quad (7)$$

kde $\delta = \delta(v, \alpha, \beta)$ je hodnota parametra necentrality náhodnej premennej $T(v, \delta)$ s necentrálnym t -rozdelením so stupňami voľnosti $v = I \cdot J - 2$ a parametrom necentrality δ . Táto náhodná premenná spĺňa rovnicu

$$P[T(v, \delta) \leq t_{1-\alpha}(v)] = \beta$$

V prílohe uvádzame tabuľku 1 s vybranými hodnotami parametra necentrality $\delta = \delta(v, \alpha, \beta)$ pre rôzne stupne voľnosti v a pre rôzne hodnoty α a β .

3 Stanovenie obsahu ortuti v rastlinnom materiáli

Obsah ortuti v rastlinnom materiáli uvedený v ng/g sa meral atómovou absorpčnou spektroskopiou. Každá vzorka bola rozložená použitím mikrovlnnej (MLS-1200) techniky a odobraná do roztoku kyseliny dusičnej a dichrómanu draselného. Skúmané roztoky boli merané na atómovom absorpčnom spektrometri Varian VGA-76 metódou studených pár s využitím pozlátenej fólie (systém MCA-90). Na odhad kalibračnej funkcie a na určenie detekčnej schopnosti bola každá zo šiestich referenčných vzoriek, ktoré predstavujú materiál s nulovou koncentráciou analytu ($x = 0$) a čisté (redukované) koncentrácie $x = 0,2$ ng/g; 0,5 ng/g; 1,0 ng/g; 2,0 ng/g; 3,0 ng/g pripravená trikrát. Každá pripravená vzorka bola raz meraná (teda $I = 6$; $J = 3$).

Očakávalo sa, že predpoklady o linearite kalibračnej funkcie, konštantnej smerodajnej odchýlke a normálnom rozdelení ozvovej premennej sú splnené. Na porovnanie výsledkov boli zvolené rôzne hodnoty α a β .

Jednotlivé namerané hodnoty z kalibračného experimentu sú dané v Tabuľke 1. Regresnou analýzou sme spracovali výsledky kalibračného experimentu, pričom sme použili model kalibračnej priamky s konštantnou smerodajnou odchýlkou (1). Z regresnej analýzy dát uvedených v tabuľke sme získali nasledovné výsledky:

Priemerná hodnota čistých koncentrácií $\bar{x} = 1,1167$ ng/g a súčet štvorcov odchýlok od priemeru $s_{xx} = 20,425$. Hodnoty odhadov absolútneho člena a smernice kalibračnej priamky sú: $\hat{a} = 9,9959 \times 10^{-5}$ a $\hat{b} = 0,02374$. Z regresnej analýzy sme získali aj odhad smerodajnej odchýlky: $\hat{\sigma} = 1,1099 \times 10^{-3}$.

Tabuľka 1 – Výsledky experimentu na určenie obsahu ortuti v potravinách alebo liekoch

Referenčná vzorka i	Čistá koncentrácia ortuti x_i ng/g	Absorbancia y_{ij}		
		1	0	0,003
2	0,2	0,004	0,005	0,005
3	0,5	0,011	0,011	0,012
4	1,0	0,023	0,023	0,023
5	2,0	0,048	0,047	0,048
6	3,0	0,071	0,072	0,072

Keďže $v = N - 2 = 16$, pri výpočte minimálnej detegovateľnej čistej koncentrácie ortuti pre rôzne hodnoty α a β použijeme príslušné hodnoty $\delta(16; \alpha; \beta)$ z tabuliek 2 a 3 v prílohe. Vypočítané hodnoty odhadov kritickej hodnoty ozvovej premennej (5), kritickej hodnoty čistej koncentrácie ortuti (6) a minimálnej detegovateľnej čistej koncentrácie (7) sú v tabuľke 2

Tabuľka 2 – Vypočítané hodnoty odhadov

α	y_c	x_c	β	$\delta(16; \alpha; \beta)$	x_d
0,05	0,0215	0,0863	0,01	4,1553	0,205
			0,05	3,4404	0,170
0,01	0,0031	0,1276	0,01	5,1078	0,252
			0,05	4,3533	0,215

Interpretácia výsledkov uvedených v tabuľke 2 je nasledovná. Napríklad pre $\alpha = 0,01$ najmenšia čistá koncentrácia ortuti vo vzorke, ktorú možno odlišiť s pravdepodobnosťou $1 - \beta = 0,99$ od koncentrácie ortuti s nulovou hodnotou, je $x_d = 0,252$ ng/g, čo je minimálna detegovateľná hodnota.

4. Záver

Výsledky kalibračného experimentu ukazujú, že pre väčšie hodnoty α sa detegujú s príslušnou konštantnou pravdepodobnosťou $1 - \beta$ menšie hodnoty čistej koncentrácie ortuti. Podobne pri konštantnej hodnote α sa pre väčšie hodnoty β detegujú s príslušnou konštantnou pravdepodobnosťou $1 - \beta$ menšie hodnoty čistej koncentrácie ortuti. Metódy merania sú súčasťou metód riadenia kvality. V literatúre preto uvádzame vybrané publikácie z oboch oblastí (pozri [3] až [14]).

5. Literatúra

- [1] JANIGA, I., GARAJ, I., CISKO, P. Estimation of Minimum Detectable Value by Using Linear Calibration with Constant Standard Deviation. In *FORUM METRICUM SLOVACUM*. ISBN 80-88946-23-9. 2004, Tom VIII., pp. 68-73.
- [2] JANIGA, I., GARAJ, I. Necentrálne t -rozdelenie v odhadovaní minimálnej detegovateľnej hodnoty pomocou lineárnej kalibračnej funkcie s konštantnou

- smerodajnou odchýlkou. In *FORUM STATISTICUM SLOVACUM*. ISSN 1336-7420. 2006, roč. II, č. 1, s. 44-50.
- [3] GARAJ, I., JANIGA, I. *Dvojstranné tolerančné medze normálnych rozdelení s neznámymi strednými hodnotami a s neznámym spoločným rozptylom*. Bratislava: STU, 2004. 218 s. ISBN 80-227-2019-4.
- [4] GARAJ, I. – JANIGA, I. *Dvojstranné tolerančné medze pre neznámu strednú hodnotu a rozptyl normálneho rozdelenia*. Bratislava: STU, 2002. 147 s. ISBN 80-227-1779-7.
- [5] GARAJ, I., JANIGA, I. *Jednostranné tolerančné medze normálneho rozdelenia s neznámou strednou hodnotou a rozptylom. One sided tolerance limits of normal distribution with unknown mean and variability*. Bratislava: STU, 2005. 214 s. ISBN 80-227-2218-9.
- [6] TEREK, M., HRNČIAROVÁ, Ľ. *Štatistické riadenie kvality*. Vydavateľstvo IURA EDITION, 2004, 234 s. ISBN 80-89047-97-1.
- [7] TEREK, M., HRNČIAROVÁ, Ľ. *Analýza spôsobilosti procesu*. Vydavateľstvo EKONÓM, Ekonomická univerzita v Bratislave, 2001. 205 s. ISBN 80-225-1443-8.
- [8] HRNČIAROVÁ, Ľ., TEREK, M. *Analýza zoskupení bodov v regulačných diagramoch*. In *FORUM STATISTICUM SLOVACUM*. ISSN 1336-7420, 2005, roč. I., č. 1, s. 56-61.
- [9] TEREK, M.- HRNČIAROVÁ, Ľ.- LIŠKOVÁ, I. *Navrhovanie regulačných diagramov v štatistickej regulácii procesu* In *Ekonomika a informatika*. ISSN 1336-3514, 2005, roč. III, č. 1, s. 126-137.
- [10] TEREK, M.- HRNČIAROVÁ, Ľ.: *Zisk zo stratifikácie*. In *FORUM STATISTICUM SLOVACUM*. ISSN 1336-7420, 2006, roč. II., č. 1, s. 51-55.
- [11] PALENČÁR, R., RUIZ, J.M., JANIGA, I., HORNÍKOVÁ, A. *Štatistické metódy v skúšobných a kalibračných laboratóriách*. Bratislava: Grafické štúdio Ing. Peter Juriga, 2001. 380 s. ISBN 80-968449-3-8.
- [12] GROSS, P., KUREKOVA, E. *Advanced Experiments Design for the Three-Torch Plasma Cutter Testing*. In *Proceedings of the 4th International Conference MEASUREMENT 2005*. Bratislava: VEDA, 2005. ISBN 80-967402-8-8, p. 530-533.
- [13] PALENČÁR, R., KUREKOVÁ, E., VDOLEČEK, F., HALAJ, M. *Systém riadenia merania*. Bratislava: Grafické štúdio Ing. Peter Juriga, 2001. 208 s. ISBN 80-968449-7-0
- [14] HALAJ, M. *A contribution to calibration of piezorezistive tactile matrix sensors*. In *Strojnícky časopis*. ISSN 0039-2472, 2003, roč. 54, č. 4, s. 228-238.

Tento článok vznikol s podporou grantových projektov VEGA č. 1/3182/06 Zlepšovanie kvality produkcie strojárskeho výrobku pomocou moderných štatistických metód, VEGA č. 1/3584/06 Príprava, charakterizácia a osobitné vlastnosti heterocyklických a aromatických zlúčenín a VEGA č. 1/1247/04 Progresívne štatistické techniky a rozhodovanie v procese zlepšovania kvality.

Tabuľka 1. Hodnoty parametra necentrality $\delta(v; \alpha; \beta)$ pre $\alpha = 0,01$ a $\beta = 0,001$; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,025; 0,05; 0,10; 0,25 a 0,50

$\beta \backslash v$	0,001	0,0025	0,005	0,0075	0,01	0,025	0,05	0,10	0,25	0,50
2	18,6510	17,3660	16,3270	15,6874	15,2172	13,6120	12,2588	10,7365	8,3063	5,8298
3	11,2218	10,5172	9,9470	9,5958	9,3375	8,4542	7,7074	6,8630	5,4993	4,0687
4	8,9412	8,4104	7,9805	7,7154	7,5203	6,8517	6,2844	5,6401	4,5897	3,4664
5	7,8954	7,4433	7,0765	6,8500	6,6832	6,1106	5,6234	5,0678	4,1561	3,1694
6	7,3104	6,9015	6,5693	6,3640	6,2127	5,6926	5,2489	4,7418	3,9055	2,9939
7	6,9415	6,5593	6,2485	6,0563	5,9146	5,4268	5,0101	4,5328	3,7432	2,8784
8	6,6895	6,3252	6,0288	5,8454	5,7100	5,2440	4,8452	4,3879	3,6298	2,7967
9	6,5073	6,1557	5,8695	5,6923	5,5615	5,1109	4,7250	4,2819	3,5462	2,7360
10	6,3697	6,0276	5,7490	5,5764	5,4490	5,0099	4,6334	4,2010	3,4821	2,6891
11	6,2625	5,9276	5,6548	5,4858	5,3610	4,9306	4,5616	4,1373	3,4315	2,6517
12	6,1766	5,8474	5,5792	5,4130	5,2903	4,8669	4,5037	4,0859	3,3904	2,6214
13	6,1063	5,7818	5,5173	5,3534	5,2323	4,8146	4,4560	4,0435	3,3564	2,5962
14	6,0478	5,7271	5,4657	5,3036	5,1839	4,7708	4,4162	4,0080	3,3279	2,5749
15	5,9983	5,6808	5,4220	5,2615	5,1429	4,7337	4,3823	3,9779	3,3036	2,5568
16	5,9560	5,6412	5,3845	5,2253	5,1078	4,7019	4,3533	3,9519	3,2827	2,5411
17	5,9193	5,6069	5,3520	5,1940	5,0773	4,6742	4,3280	3,9293	3,2644	2,5274
18	5,8873	5,5769	5,3237	5,1666	5,0506	4,6500	4,3059	3,9095	3,2484	2,5154
19	5,8591	5,5504	5,2986	5,1424	5,0271	4,6286	4,2863	3,8920	3,2342	2,5047
20	5,8341	5,5269	5,2764	5,1210	5,0061	4,6096	4,2689	3,8765	3,2215	2,4951

Tabuľka 2. Hodnoty parametra necentrality $\delta(v; \alpha; \beta)$ pre $\alpha = 0,05$ a $\beta = 0,001$; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,025; 0,05; 0,10; 0,25 a 0,50

$\beta \backslash v$	0,001	0,0025	0,005	0,0075	0,01	0,025	0,05	0,10	0,25	0,50
2	8,4619	7,8714	7,3934	7,0989	6,8823	6,1418	5,5159	4,8092	3,6720	2,4880
3	6,6234	6,1917	5,8416	5,6255	5,4663	4,9204	4,4564	3,9282	3,0639	2,1331
4	5,9642	5,5882	5,2827	5,0939	4,9546	4,4759	4,0673	3,5999	2,8286	1,9865
5	5,6372	5,2881	5,0041	4,8283	4,6987	4,2521	3,8699	3,4317	2,7053	1,9071
6	5,4447	5,1110	4,8393	4,6710	4,5467	4,1185	3,7516	3,3301	2,6298	1,8574
7	5,3188	4,9949	4,7310	4,5674	4,4467	4,0302	3,6730	3,2623	2,5788	1,8235
8	5,2303	4,9131	4,6546	4,4943	4,3760	3,9676	3,6171	3,2139	2,5422	1,7989
9	5,1648	4,8526	4,5979	4,4401	4,3235	3,9210	3,5754	3,1776	2,5146	1,7802
10	5,1145	4,8059	4,5542	4,3982	4,2829	3,8849	3,5430	3,1494	2,4930	1,7656
11	5,0747	4,7690	4,5196	4,3649	4,2507	3,8562	3,5173	3,1269	2,4758	1,7538
12	5,0424	4,7389	4,4915	4,3379	4,2245	3,8328	3,4962	3,1085	2,4616	1,7441
13	5,0156	4,7141	4,4681	4,3155	4,2027	3,8134	3,4787	3,0932	2,4498	1,7360
14	4,9932	4,6932	4,4484	4,2966	4,1844	3,7970	3,4640	3,0803	2,4398	1,7291
15	4,9740	4,6754	4,4317	4,2805	4,1688	3,7830	3,4513	3,0692	2,4312	1,7232
16	4,9575	4,6600	4,4172	4,2666	4,1553	3,7709	3,4404	3,0596	2,4238	1,7180
17	4,9431	4,6466	4,4046	4,2545	4,1435	3,7603	3,4309	3,0512	2,4173	1,7135
18	4,9305	4,6348	4,3935	4,2438	4,1331	3,7510	3,4225	3,0438	2,4115	1,7095
19	4,9193	4,6243	4,3836	4,2343	4,1240	3,7427	3,4150	3,0373	2,4064	1,7060
20	4,9093	4,6150	4,3748	4,2259	4,1158	3,7354	3,4083	3,0314	2,4018	1,7028