

doi:10.15199/48.2023.10.40

Porównanie klasycznych i odpornych metod estymacji parametrów liniowego równania przetwarzania w procedurze wzorcowania chromatografu gazowego

Streszczenie. W artykule przedstawiono, porównano i przedyskutowano wyniki wyznaczania parametrów krzywej wzorcowania chromatografu gazowego dla metody wzorca wewnętrznego. Celem wzorcowania było określenie stężenia etanolu w ciekłych próbkach spożywczych. Ze zbioru 168 wyników eksperymentalnych wyselekcjonowano 12 wyników odstających. Na podstawie danych eksperymentalnych skonstruowano zbiory testowe zawierające wyniki odstające. Parametry krzywej wzorcowej wyznaczano 2 metodami klasycznymi (MNK, WMNK) oraz 3 metodami odpornymi na występowanie błędów grubych: z zastosowaniem winsoryzacji błędów resztowych, z zastosowaniem funkcji czułości Hubera oraz z zastosowaniem metody najmniejszej mediany kwadratu błędów resztowych. Wyniki wzorcowania uzyskane 5 metodami porównano, przedstawiono wnioski.

Abstract. The article presents, compares and discusses the results of determining the parameters of the gas chromatograph calibration curve for the internal standard method. The purpose of the calibration was to determine the concentration of ethanol in liquid food samples. From a set of 168 experimental results, 12 outliers were selected. From the obtained data, test sets containing the outlier results were constructed. The parameters of the calibration curve were determined by 2 classical methods (LS, WLS) and 3 methods resistant to the occurrence of gross errors: using winsorization of residual errors, using Huber's sensitivity function and using the method of the least median square of residual errors. Calibration results obtained by the 5 methods were compared, conclusions were drawn. **(Comparison of classical and robust methods for estimating the parameters of the linear processing equation in the gas chromatograph calibration procedure)**

Słowa kluczowe: chromatografia gazowa, FID, krzywa wzorcowa, błędy grube, wyniki odstające, odporne metody estymacji.

Keywords: Gas chromatography, FID, calibration curve, gross errors, outliers, robust estimation methods.

Wstęp

Estymacja parametrów równania przetwarzania na podstawie danych eksperymentalnych jest jednym z najważniejszych etapów procedury wzorcowania. Klasycznie, po przeprowadzeniu pomiarów wzorcujących parametry równania przetwarzania wyznacza się metodą najmniejszych kwadratów (MNK) lub ważoną metodą najmniejszych kwadratów (WMNK), a wybór metody zależy od charakteru zakłóceń pomiarowych. Na podstawie parametrów równania przetwarzania dobiera się parametry krzywej wzorcowania, której używa się do przekształcania na wynik pomiaru w określonych jednostkach miary surowych wartości odpowiedzi przyrządu [1].

MNK prowadzi do optymalnych wyników estymacji w przypadku, gdy błędy pomiarowe pochodzą z rozkładu normalnego $N(0, \sigma)$. Gdy w serii pomiarowej znajdują się wyniki odstające (tzw. błędy grube) estymatory parametrów równania przetwarzania uzyskane metodą najmniejszych kwadratów mogą być obciążone w znacznym stopniu – MNK (WMNK) nie jest odporna na błędy grube. W klasycznym podejściu sposoby postępowania w przypadku występowania wyników odstających w warunkach stosowania MNK polegają na wstępnym cenzurowaniu danych w celu pozbycia się błędów grubych. W literaturze znanych jest szereg procedur, które można zastosować do cenzurowania danych pomiarowych [1,2,3]. W praktyce cenzurowanie jest trudne, często podjęcie decyzji o uznaniu konkretnego wyniku jako obciążonego błędem grubym jest kontrowersyjne. W jednej procedurze cenzurowania wynik jest odrzucany, w innej nie [3]. W skrajnych przypadkach cenzurowanie może prowadzić do znacznego, nieuzasadnionego zmniejszenia liczby danych kalibracyjnych.

Alternatywne podejście polega na zastosowaniu odpornej (mało wrażliwej) na błędy grube procedury estymacji parametrów równania przetwarzania. Metody tego typu, których początki sięgają lat 80 zeszłego wieku [4,5,6,7], są stale rozwijane [8,9,10]. To podejście przetestowano w niniejszej pracy w zastosowaniu do

estymacji parametrów krzywej kalibracyjnej chromatografu gazowego.

W porównaniu do typowych pomiarów elektrycznych dane chromatograficzne uzyskiwane podczas wzorcowania charakteryzują się większą niepewnością oraz dużo większym prawdopodobieństwem wystąpienia wyniku odstającego (błędu grubego). Wynika to ze złożoności procesu chromatograficznego obejmującego przygotowanie mieszanin wzorcowych, doboru parametrów procesu chromatograficznego, takich jak natężenie przepływu przez kolumnę, temperatura (program temperaturowy) procesu, dobór detektora, wreszcie proces nastrojenia, a dalej przetwarzanie stężenia chemicznego na sygnał elektryczny w detektorze. Sygnał napięciowy na wyjściu detektora chromatograficznego zapisuje się jako ciąg czasowy. Informacja ilościowa dotycząca składników analizowanej mieszaniny jest zawarta w powierzchni pików składowych takiego sygnału, którą oblicza się poprzez całkowanie. Każdy z wymienionych elementów procesu chromatograficznego może być źródłem poważnych zakłóceń prowadzących do uzyskania wyników odstających. Szacuje się, że w chromatografii gazowej udział wyników odstających może być na poziomie rzędu kilku procent.

Wyniki pomiarów przedstawione w artykule pochodzą z badań mających na celu wyznaczenie stężenia etanolu w próbkach pochodzących z procesu ważenia piwa. W tym celu przeprowadzono eksperymenty wzorcowania chromatografu gazowego Varian CP-3380, wyposażonego w kolumnę kapilarną i detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) o liniowej charakterystyce przetwarzania, przy czym podczas wzorcowania zastosowano metodę wzorca wewnętrznego [11]. Jako wzorec wewnętrzny zastosowano butanol.

W pracy dokonano analizy porównawczej wyników estymacji parametrów równania przetwarzania metodą najmniejszych kwadratów z 3 metodami odpornymi: metodą z winsoryzacją reszt, metodą z zastosowaniem funkcji czułości Hubera oraz metodą najmniejszej mediany kwadratu reszt.

Metody estymacji liniowego równania przetwarzania

Liniowe równanie przetwarzania to równanie linii prostej:

$$(1) \quad y = b_0 + b_1 \cdot x$$

Równanie to ma dwa parametry: b_0 – przesunięcie prostej względem kierunku osi Y oraz b_1 – nachylenie prostej. W dalszej części artykułu, dla zwięzłości wzorów, parametry te reprezentuje wektor $b = [b_0 \ b_1]^T$. Wartości elementów wektora parametrów b estymuje się na podstawie zbiorów statystycznie niezależnych danych o liczności N: $X = \{x_i\}$ i $Y = \{y_i\}$, $i = 1..N$, uzyskanych podczas eksperymentu kalibracyjnego, gdzie x_i oznaczają znane (wzorcowe) wartości wielkości mierzonej, zadawane na wejście przyrządu, a y_i odpowiedź niewywzorcowanego przyrządu na te wartości. Równanie pomiaru wiążące wartości x_i i y_i uzyskane podczas eksperymentu jest następujące:

$$(2) \quad y_i = b_0 + b_1 \cdot x_i + \eta_i,$$

gdzie η_i stanowi wartość zakłócenia w i-tym pomiarze. W klasycznej statystyce sposób estymacji parametrów zależy od właściwości zakłóceń η .

Jeśli zakłócenia mają charakter gaussowski, o wartości oczekiwanej równej 0 i stałym (niezależnym od x) odchyleniu standardowym σ_η , to najlepsze oszacowanie \hat{b} nieznanych wartości elementów wektora parametrów b uzyskuje się stosując metodę najmniejszych kwadratów (MNK):

$$(3) \quad \hat{b} = \arg \min_{b=[b_0, b_1]} \sum (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2,$$

która prowadzi do następującego wzoru macierzowego:

$$(4) \quad \hat{b} = [X^T X]^{-1} X^T Y,$$

gdzie X – macierz Vandermonde'a o wymiarze $N \times 2$, w której pierwszą kolumnę stanowi wektor N jedynek, a drugą wektor N wartości wzorcowych x_i . Y to wektor kolumnowy, którego elementami są zmierzone wyjścia y_i .

W praktyce często spotyka się przypadki, że odchylenie standardowe zakłóceń σ_η zależy od wartości wielkości mierzonej, jest pewną funkcją $\sigma_\eta = f(x)$. W takim przypadku stosuje się ważoną metodę najmniejszych kwadratów (WMNK):

$$(5) \quad \hat{b} = \arg \min_{b=[b_0, b_1]} \sum [w_i \cdot (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2],$$

gdzie wartości wag w_i przyjmuje się jako równe odwrotności wariancji $\sigma_\eta^2(i)$, co oznacza, że pomiary o większym rozrzucie mają mniejszy wpływ na minimalizowany wskaźnik. Rozwiązanie ma postać:

$$(6) \quad \hat{b} = [X^T W X]^{-1} X^T W Y,$$

gdzie W oznacza diagonalną macierz wag z elementami $w_{i,i} = 1/\sigma_\eta^2$. Wyznaczanie zależności $\sigma_\eta = f(x)$ jest w praktyce kłopotliwe. Przy założeniu, że $\sigma_\eta \sim x$ jako wartości wag można przyjąć $w_{i,i} = 1/x_i^2$.

Przedstawione powyżej estymatory najmniejszych kwadratów nie są odporne na wystąpienie błędów grubych. Nawet jedna wartość odstająca, niekorzystnie ułożona (tzw. punkt dźwigniowy) może istotnie wpłynąć na wartość estymatora obliczaną wg zależności (4) lub (6). Alternatywą jest zastosowanie odpornych na błędy grube metod estymacji, których szeroki przegląd jest dostępny m.in. w [1,2].

Metody odporne estymacji parametrów liniowej charakterystyki mają na ogół charakter iteracyjny. W

metodach tych ogranicza się wpływ dużych reszt występujących dla danych obciążonych błędami grubymi. Jedną z metod takiego ograniczania jest winsoryzacja reszt. Polega ona na zastąpieniu m największych i m najmniejszych reszt wartościami im najbliższymi w zbiorze reszt, liczba $m=1, 2, 3, \dots$ jest parametrem procedury winsoryzacji dobieranym na podstawie udziału błędów grubych w danych pomiarowych. Winsoryzacja nie zmienia liczby reszt. Odporna, iteracyjna, procedura estymacji parametrów charakterystyki liniowej w oparciu o winsoryzację jest następująca (WR):

- 1) Obliczyć \hat{b} wg wzoru (4) lub (6)
- 2) Obliczyć reszty $r_i = y_i - \hat{b}_0 - \hat{b}_1 \cdot x_i$
- 3) $r_i := W(r_i, m)$ - winsoryzacja reszt
- 4) $y_i := \hat{b}_0 + \hat{b}_1 \cdot x_i + r_i$ - modyfikacja danych y_i
- 5) Powtórzyć kroki 1) - 4) aż do osiągnięcia zbieżności.

Kryterium zbieżności stanowi mniejsza od zadanej zmiana wartości wektora \hat{b} w kolejnych iteracjach.

Podobny charakter ma procedura iteracyjna estymacji parametrów charakterystyki liniowej w oparciu o funkcję czułości Hubera (HR):

$$(7) \quad r_i := \Psi(r_i) = \begin{cases} -k \cdot s & \text{dla } r_i < -k \cdot s \\ r_i & \text{dla } |r_i| \leq k \cdot s \\ k \cdot s & \text{dla } r_i > k \cdot s \end{cases},$$

gdzie wartość k dobiera się z tablic, w zależności od udziału błędów grubych w danych, a estymator odchylenia standardowego s oblicza się w każdej iteracji wg wzoru:

$$(8) \quad s = \frac{1}{0,675} \text{Med} |r_i|.$$

Procedura HR różni się od procedury WR zastąpieniem kroku 3) operacją opisaną wzorem (7), poza tym są jednakowe.

Trzecią rozważaną w artykule metodą estymacji odpornej jest procedura najmniejszej mediany kwadratu błędu (MNMK), zaproponowana przez Rousseeuwa [6,7]. Metodę opisuje wzór:

$$(9) \quad \hat{b} = \arg \min_{b=[b_0, b_1]} \text{Med}(r_i^2).$$

Zastosowane w metodzie kryterium medianowe charakteryzuje się możliwością wystąpienia minimum lokalnych, co utrudnia iteracyjne poszukiwanie minimum [7,10]. W niniejszej pracy do minimalizacji wskaźnika wg wzoru (9) zastosowano procedurę `fminsearch()` środowiska Matlab.

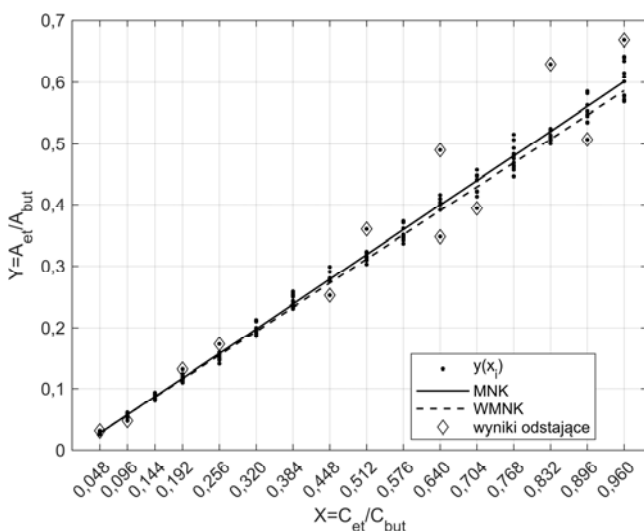
Stanowisko pomiarowe

Pomiary w celu wyznaczenia danych do estymacji krzywych kalibracyjnych metodą wzorca wewnętrznego przeprowadzono na stanowisku chromatografu gazowego Varian CP-3800 wyposażonego w detektor FID i kapilarną kolumnę chromatograficzną CP-Sil 5CB o długości 25 i średnicy wewnętrznej 0,53 mm. Chromatograf wyposażony jest w 100-pozycyjny autosampler, co poprawia jednorodność procedury nastrzyku próbek. W dozwolniku nastawiono wartość splitu równą 1:40. Temperatury dozownika i detektora podczas analiz wynosiły 250°C, a temperatura kolumny 40°C. Objętości nastrzyków próbek mieszanin wzorcowych etanolu i butanolu wynosiły 1 μ l. Próbkowania wyjściowego sygnału napięciowego z detektora FID dokonywano z częstotliwością 40 Hz i rozdzielczością 1 μ V. Do detekcji i wyznaczenia

powierzchni pików na chromatogramach zastosowano oprogramowanie STAR Workstation dedykowane dla chromatografu Varian.

Wyniki wzorcowania

Jako zbiór referencyjny do testowania metod estymacji charakterystyki liniowej w obecności błędów grubych wybrano zbiór 168 wyników analiz wzorcowych mieszanin etanolu i butanolu. Wyniki w postaci wykresu przedstawiono na rysunku 1. W praktyce zbiory danych kalibracyjnych w chromatografii gazowej charakteryzują się znacznie mniejszą niż 168 liczbą danych pomiarowych, ze względu na wysoką czasochłonność i koszt procedury wzorcowania. Liczba wzorców wynosi standardowo 5 a liczba powtórzeń pomiarów dla każdego wzorca 3-5. A więc liczebność typowego zbioru chromatograficznych danych kalibracyjnych to około 15 – 25 danych. Zbiory o typowych liczebnościach można zestawiać z odpowiednio wybranych podzbiorów danych z rys. 1 i używać jako danych testowych dla algorytmów estymacji parametrów krzywej wzorcowej.



Rys. 1. Graficzna charakterystyka chromatograficznych danych z wzorcowania $Y(X)$. Liczba danych: 168. W rombikach zaznaczono dane odstające w poszczególnych seriach pomiarowych wytypowane w drodze heurystycznej klasyfikacji.

Eksperymenty pomiarowe dla danych z rysunku 1 przeprowadzono w marcu 2023. Dane $X=\{x_i\}$ stanowi stosunek stężeń etanolu do butanolu w mieszaninach wzorcowych, dane $Y=\{y_i\}$ stosunek wyznaczonych powierzchni pików etanolu do powierzchni pików butanolu. Charakterystykę ilościową zbioru uzyskanych danych eksperymentalnych przedstawiono w tabeli 1. W kolumnie (2) przedstawiono wartości wzorców użytych w procedurze wzorcowania. W kolumnie (3) przedstawiono liczebności pomiarów dla poszczególnych wzorców. W kolumnie (4) pokazano wartości średnie sygnału wyjściowego y_i . W kolumnie (5) pokazano względne odchylenia standardowe serii pomiarowych dla poszczególnych wzorców wyrażone w % wartości średniej. Kolumna (6) zawiera liczbę wyników odstających w poszczególnych seriach pomiarowych. W kolumnie (7) pokazano wartości średnie serii pomiarowych liczone bez wyników odstających, a w kolumnie (8) ich względne odchylenia standardowe wyrażone w % wartości średniej.

Na rysunku 1 widoczna jest wyraźna zależność odchylenia standardowego wyników wzorcowania od wartości wzorca na wejściu. Wraz ze wzrostem wartości wzorca odchylenie standardowe wyników rośnie. Wzrost szacuje się jako wprost proporcjonalny do wartości wzorca, o czym mogą świadczyć zbliżone wartości względnego

odchylenia standardowego pomiarów dla poszczególnych wzorców pokazane w tabeli 1, za wyjątkiem danych dla wzorców $x=\{0,64; 0,832\}$, gdzie względne odchylenia standardowe są wyraźnie większe. Wskazuje to na możliwość wystąpienia wyników odstających (błędów grubych) w tych seriach.

Graficzna analiza serii pomiarowych dla poszczególnych wzorców sugeruje, że część danych ma wyraźny charakter wyników odstających (błędów grubych). Wyraźnie widać to dla danych uzyskanych dla wzorców $x=\{0,512; 0,640; 0,832\}$. W pozostałych seriach również występują wyniki oddalone od głównego skupiska danych.

Wyniki odstające, w liczbie 12, oznaczone rombami na rys.1, wyselekcjonowano w heurystycznej procedurze. Procedura polegała na normalizacji wartości serii pomiarowych dla poszczególnych wzorców x_i do przedziału $\langle 0, 1 \rangle$, a następnie uznaniu skrajnych wartości każdej z serii za wartość odstającą, gdy jest ona oddalona od danej sąsiedniej o wartość większą od założonego progu. Wartość progu przyjęto na 0,25, czyli $\frac{1}{4}$ zakresu każdej serii pomiarowej. W wyniku zastosowania opisanej procedury w 10 przypadkach w serii znaleziono 1 wynik odstający, w 1 przypadku w serii ($x=0,64$) znaleziono 2 wyniki odstające.

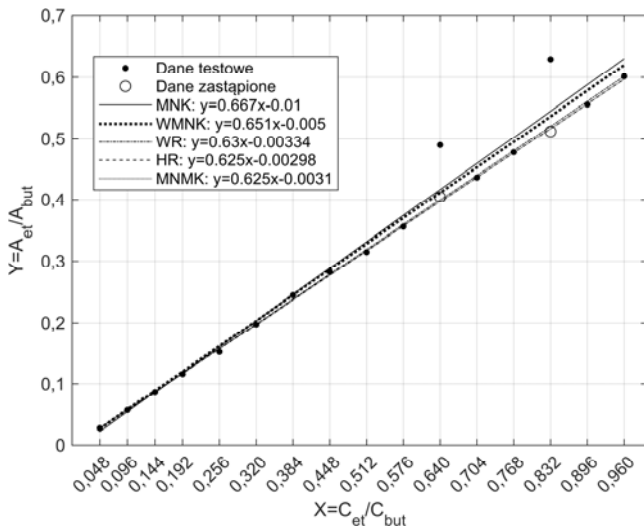
Tabela 1. Charakterystyki ilościowe 168 chromatograficznych danych z wzorcowania: (2) – wartości wzorcowe; (3) – liczba pomiarów w serii; (4) – wartość średnia wyników w serii; (5) – względne odchylenie standardowe wyników w serii; (6) – liczba wyników odstających; (7) – wartość średnia serii bez wyników odstających; (8) – względne odchylenie standardowe serii bez wyników odstających.

LP	x_i	N	\bar{y}_i	$\frac{std(y_i)}{\bar{y}_i}$ %	N_{gr}	\bar{y}_i^c	$\frac{std(y_i^c)}{\bar{y}_i^c}$ %
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
1	0,048	12	0,028	5,7	1	0,027	4,6
2	0,096	12	0,056	7,2	1	0,056	5,4
3	0,144	12	0,087	5,5	0	0,087	5,5
4	0,192	12	0,117	5,4	1	0,116	3,9
5	0,256	9	0,154	6,1	1	0,152	4,3
6	0,320	9	0,198	4,6	0	0,198	4,6
7	0,384	12	0,245	4,3	0	0,245	4,3
8	0,448	9	0,279	4,5	1	0,282	2,9
9	0,512	9	0,320	5,1	1	0,315	2,3
10	0,576	12	0,356	3,6	0	0,356	3,6
11	0,640	9	0,408	9,0	2	0,404	2,0
12	0,704	9	0,432	4,7	1	0,437	3,5
13	0,768	12	0,478	4,2	0	0,478	4,2
14	0,832	9	0,525	7,6	1	0,512	1,6
15	0,896	9	0,551	4,4	1	0,556	3,5
16	0,960	12	0,607	5,5	1	0,602	4,7

Wyniki estymacji parametrów równania przetwarzania dla danych testowych

Algorytmy estymacji parametrów liniowego równania przetwarzania: MNK, MNWK, WR, HR oraz MNMK porównano dla przygotowanego zbioru testowego danych zbudowanego na podstawie 16 danych z kolumny 7 tabeli 1: $D=\{x_i, \bar{y}_i^c\}$. Są to wartości średnie dla danych ocenianych. Zbiór testowy T utworzono, zastępując w zbiorze D wartości \bar{y}_i^c z wierszy 11 (0,404) i 14 (0,512) wartościami wyników odstających równymi odpowiednio 0,49 i 0,63. Dane testowe oraz przebieg krzywych wzorcowania przedstawiono na rys.2. Porównanie liczbowych wyników estymacji parametrów równania przetwarzania dla 5 zastosowanych metod przedstawiono w

tabeli 2. Wyniki zawarte w wierszu 1 tabeli stanowią odniesienie dla pozostałych, wartości współczynników równania przetwarzania stanowiące odniesienie obliczono metodą WMNK dla zbioru D, wartości wag przyjęto jako odwrotności wartości kwadratów wzorców. W kolumnie (5) tabeli 2 pokazano wartości stosunku sumy kwadratów błędów resztowych SE obliczonych dla estymatorów parametrów w kolumnach (3) i (4) dla danych D (zbiór bez wyników odstających) do wartości SE dla wyników z wiersza 1 (odniesienie).



Rys.2. Porównanie graficzne wyników estymacji krzywych wzorcowania metodami MNK, WMNK, WR, HR, MNMK.

Tabela 2. Porównanie wyników estymacji parametrów liniowego równania przetwarzania różnymi metodami. SE – suma kwadratów błędów resztowych obliczona dla danych D.

LP	Metoda	\hat{b}_1	\hat{b}_0	SE/SE(1)
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
1	Odniesienie	0,626	-0,0031	1
2	MNK	0,667	-0,0103	23,88
3	WMNK	0,651	-0,0050	12,59
4	WR, m=2	0,630	-0,0033	1,20
5	HR, k=1	0,625	-0,0030	1,05
6	MNMK	0,625	-0,0031	1,05

Dyskusja wyników

Przygotowane dane testowe zawierają dwa wyniki odstające, powodujące zwiększenie nachylenia charakterystyki przetwarzania dla nieodpornych metod estymacji. W wierszu 1 tabeli 2 przedstawiono parametry obliczone dla serii bez danych odstających, stanowiące odniesienie dla wyników z wierszy 2-6. Wszystkie wyniki uzyskano, wykonując obliczenia w środowisku Matlab 2023a.

Najgorsze wyniki uzyskano dla metod MNK i WMNK. Proste uzyskane dla metod MNK i WMNK są wyraźnie odchyłone w kierunku wyników odstających. Dla MNK estymata wartości nachylenia prostej jest w tym przypadku największa i wynosi 0,667. Suma kwadratów błędów resztowych jest prawie 24 razy większa niż dla danych odniesienia. Widoczna na rys.2. prosta MNK leży najbliżej wyników odstających. Nieco lepsze rezultaty otrzymano dla WMNK, co wynika z faktu, że pomiary odstające występują dla wartości wzorców z górnej części ich zakresu, a zatem ich wagi w ważonym wskaźniku dopasowania są mniejsze, niż w MNK. Wartość sumy kwadratów błędów resztowych jest prawie 13 razy większa od tej dla danych odniesienia.

Trzy zastosowane metody odporne dały wyniki dużo lepsze niż MNK i WMNK. Uzyskane proste przetwarzania

dla tych metod, pokazane na rys.2., są bardzo zbliżone do prostej odniesienia. We wszystkich trzech metodach jako startowe wartości parametrów przyjęto wartości uzyskane dla WMNK. Metoda WR (z winsoryzacją reszt) charakteryzuje się sumą kwadratów reszt tylko 20% większą, niż metoda odniesienia. Nachylenie prostej przetwarzania wynosi 0,630 i jest tylko nieco większe, niż dla odniesienia. W metodzie tej kryterium stopu stanowiła względna zmiana wartości estymowanych parametrów w kolejnych iteracjach mniejsza niż 10^{-8} .

Metody HR i MNMK dały wyniki praktycznie zgodne z wartościami odniesienia. W metodzie HR zastosowano kryterium stop takie samo jak dla metody WR, a wartość parametru $k=1$. Do minimalizacji wskaźnika MNMK wykorzystano bezpośrednio funkcję `fminsearch()` środowiska Matlab. Zastosowany w niej bezgradientowy algorytm poszukiwania minimum Nedlera-Meada wydaje się być dobrze dostosowany do minimalizacji wskaźnika MNMK.

Podsumowanie

Dane pomiarowe uzyskiwane w procedurze wzorcowania chromatografu gazowego mogą być obciążone wynikami odstającymi, które, w konsekwencji, mogą w istotny sposób powiększyć niepewność pomiarową metody chromatograficznej. Na 168 prezentowanych w artykule danych kalibracyjnych 12 uznano za wyniki odstające, co prowadzi do oszacowania udziału błędów grubych na poziomie kilku procent. Poprawne zastosowanie odpornych metod estymacji krzywej kalibracyjnej zaprezentowanych w pracy może prowadzić do wyników wzorcowania aparatury chromatograficznej nie pogarszających istotnie niepewności pomiarowej, mimo wystąpienia wyników odstających w danych kalibracyjnych.

Autor: dr inż. Witold Ilewicz, Politechnika Śląska, Katedra Pomiarów i Systemów Sterowania, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice, E-mail: Witold.Ilewicz@polsl.pl

LITERATURA

- [1] Piotrowski J., Kostyrko K., Wzorcowanie aparatury pomiarowej, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 2000.
- [2] Piotrowski J., *Procedury pomiarowe i estymacja sygnałów*, Skrypt Politechniki Śląskiej nr 1889, Gliwice, 1994.
- [3] Grubbs F., Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples, *Technometrics*, Vol. 11 (1969), Nr. 1, 1-21.
- [4] Massard D.L., Kauffman L. Rousseuw P., Least median of squares: a robust method for outlier and model error detection in regression and calibration, *Anal. Chim. Acta*, 187, 171 (1986)
- [5] Philips G.R., Eyring E.M., Comparison of conventional and robust regression in analysis of chemical data, *Anal. Chem.* 55 (1983), 1134.
- [6] Rousseuw P.J., Least median of squares regression, *J. Am. Statist. Assoc.* 79 (1984), 871.
- [7] Rousseuw P.J., Tutorial to robust statistics, *J. Chemometrics* 5 (1991), 1.
- [8] Srivastava D.K., Pan J., Sarkar I., Mudholkar G.S., Robust Winsorised Regression Using Bootstrap Approach, *Communication in Statistics – Simulation nad Computation*, 39 (2010), 45-67.
- [9] Agostinelli C., Yohai V.J., Composite Robust Estimators for Linear Mixed Models, *Journal of the American Statistical Association*, Vol. 111, (2016), No. 516, 1764-1774 .
- [10] Shinzawa H., Jiang J-H., Iwahashi M., Ozaki Yukihiro, Robust Curve Fitting Method for Optical Spectra by Least Median Squares (LMedS) Estimator with Particle Swarm Optimization (PSO), *Analytical Sciences*, Vol. 23 (2007), 781-785.
- [11] Ilewicz W., Skupin P., Szotek K., Szacowanie niepewności pomiaru stężenia etanolu w procesie fermentacji piwnej metodą chromatografii gazowej z detektorem FID, *Przegląd Elektrotechniczny*, 12 (2022), 27-30.