

# Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie

<http://aplchem.upol.cz>

CZ.1.07/2.2.00/15.0247

Tento projekt je spolufinancován  
Evropským sociálním fondem a státním  
rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# Regrese

## Nelineární regrese



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ  
KOMORA OLOMOUC

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace bakalářského studijního  
oboru Aplikovaná chemie**

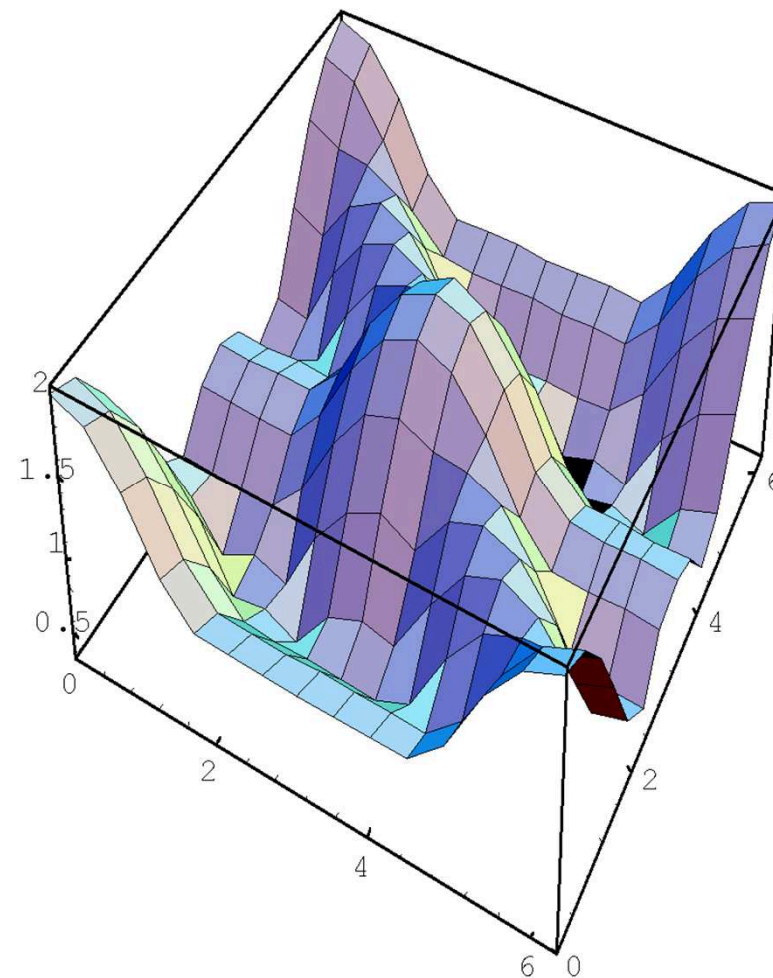
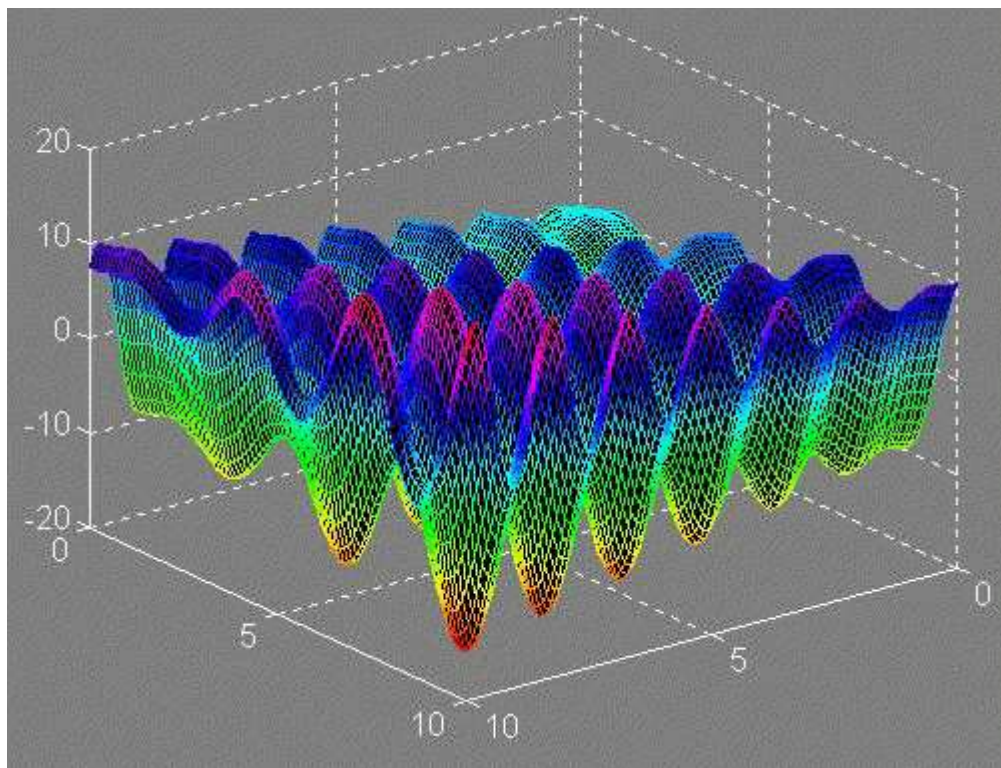
# Nelineární regrese

- nelineární vzhledem k parametrům
  - $y = k \cdot \sin(x), = k \cdot x^2, = k \cdot e^x$
  - $y = \sin(k \cdot x), = x^k, = e^{kx}$
- volba modelu
  - dle teorie
  - jinak

# Optimalizace

- volba účelové funkce
  - $S = (y_i - y_i(pred))^2$
- minimalizace účelové funkce
  - komplexní problém hledání minima funkce
    - slepé hledání
    - gradientové algoritmy
    - simplexové prohledávání
    - simulace

# Opravdu problém!



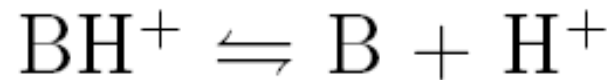
# Minimum

$$\frac{\partial S(\mathbf{r})}{\partial r_i} = 0$$

# Obecný postup

- Volba modelu (funkce)
  - Teorie
  - Empiricky (často polynomy – viz Taylorův rozvoj)
- V případě nelineární regrese
  - Volba optimalizační metody
  - Volba počátečního odhadu
  - Iterace až do konvergence výsledků
  - Kontrola fitu

# Disociační konstanta



$$pK_A = pH + \log \frac{A_B - A}{A - A_{BH}}$$

$$A = \frac{A_B + A_{BH} 10^{pK_A - pH}}{10^{pK_A - pH} + 1}$$

$$A = \frac{p_1 + p_2 10^{p_3 - pH}}{10^{p_3 - pH} + 1}$$



# EXCEL

- Použití funkce řešitel
- Nutno manuálně spočítat
  - Predikované hodnoty (závislé na parametrech – absolutní odkazy)
  - Čtverce residuí
  - Sumu čtverců residuí
- Optimalizace sumy čtverců residuí do minima pomocí parametrů fitované funkce

# QCExpert

**Nelineární regrese**

Název úlohy: Sheet1

Model:  Model...

Metoda: Gauss-Newton

Max. počet iterací: 999999

Terminační kritérium: 1E-8

Alfa (0-1): 0.05

Odhady parametrů

P1	
P2	
P3	
P4	
P5	
P6	

Data

Všechna

Označená

Neoznačená

Podle filtru

Počítej parametry

**Nelineární regrese - Tvorba modelu**

pH	0	1	2	3	Závisle proměnná
A	4	5	6	7	A
	8	9	.	C	<input type="checkbox"/> Váhy
	+	-	*	/	pH
	^2	^N	Sqrt	Exp	
	Ln	Log	1/X	()	

$p1+p2*10^{p3*[pH]}/(10^{p3*[pH]}+1)$

$[A] \sim p1+p2*10^{p3*[pH]}/(10^{p3*[pH]}+1)$

**Nelineární regrese**

Název úlohy: Sheet1

Model:  $[A] \sim p1+p2*10^{p3*[pH]}/(10^{p3*[pH]}+1)$  Model...

Metoda: Marquardt

Max. počet iterací: 999999

Terminační kritérium: 1E-8

Alfa (0-1): 0.05

Odhady parametrů

P1	1.361647971
P2	-1.37345693
P3	3.39778408
P4	
P5	
P6	

Data

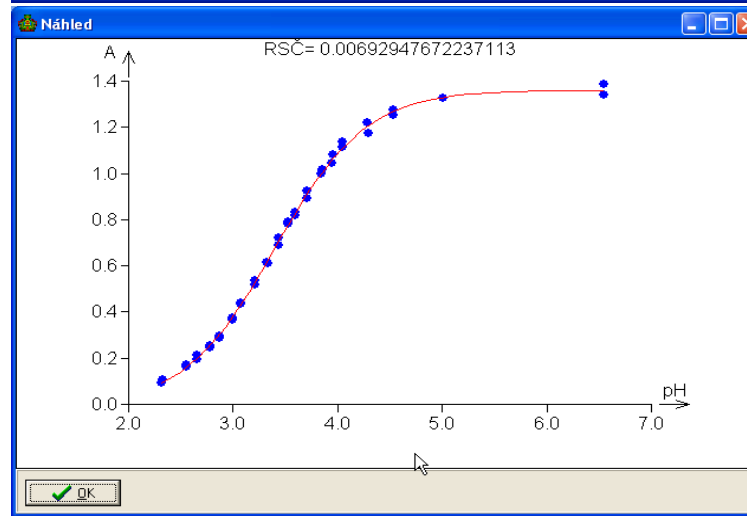
Všechna

Označená

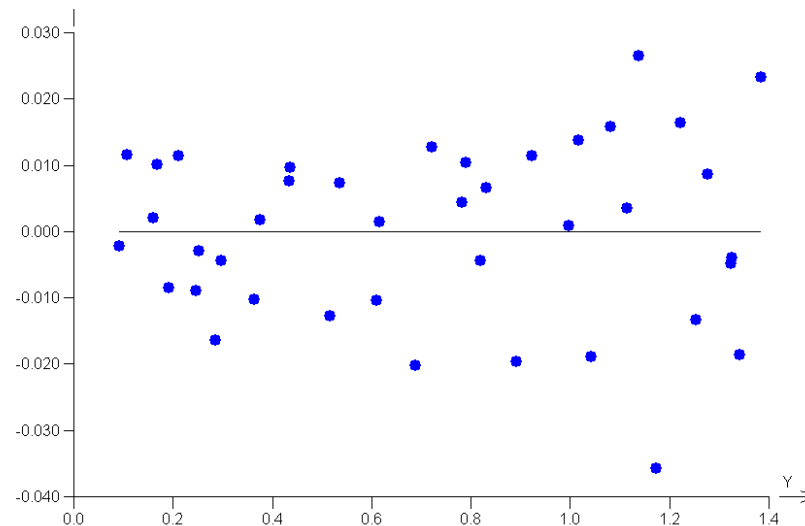
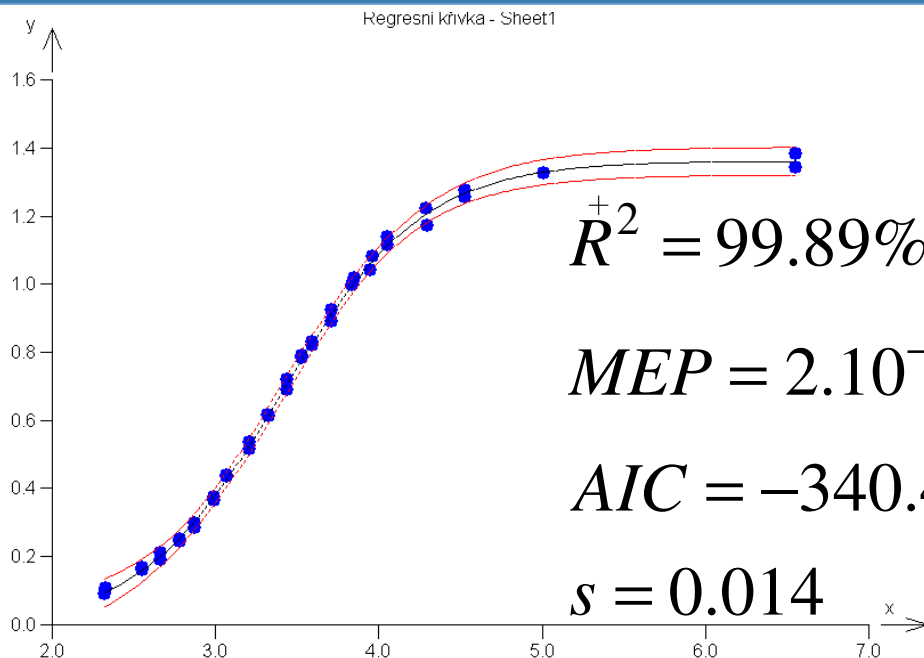
Neoznačená

Podle filtru

Počítej parametry



# QCExpert



Odhady parametrů	Parametr	Směr. odchylka	Dolní mez	Horní mez
P1	1.361647972	0.005460087004	1.350584784	1.372711159
P2	-1.373456939	0.007680086451	-1.389018272	-1.357895606
P3	3.397784083	0.009578355409	3.378376491	3.417191675

$$pK_A = 3.40 \pm 0.02; \quad s(pK_A) = 9.5 \cdot 10^{-3}$$