

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

KATEDRA CHEMIE

**Didaktické aspekty metody pro výpočet
množství spalitelných látek v organických
hnojivech z dat získaných CN elementárním
analyzátozem**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Václav Rypl

Učitelství pro 2. stupeň ZŠ, obor Ch-Te

Vedoucí práce: Ing. Jan Hrdlička, Ph.D.

Plzeň 2021

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

Plzeň 24.4.2021

.....

vlastnoruční podpis

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Mgr. Stanislavu Malému Ph.D. za pomoc se statistickým zpracováním dat a svému školiteli Ing. Janu Hrdličkovi Ph.D. za inspiraci a pomoc při zpracovávání diplomové práce.

Obsah

Úvod	7
Cíl práce.....	7
Teoretická část	9
Organická hmota.....	9
Formy uhlíku a metody stanovení.....	10
TC – total carbon (celkový uhlík).....	10
IC – inorganic carbon (anorganický uhlík).....	11
TOC – total organic carbon (celkový organický uhlík).....	11
ROC – residual organic carbon (elementární uhlík).....	12
LOI – loss on ignition (spalitelné látky).....	12
C _{ox} – stanovení oxidovatelného uhlíku.....	12
Statistika.....	13
Lineární regresní modely.....	13
Vícenásobná lineární regrese.....	15
Statistické testování	16
Praktická část	17
Přístroje a pomůcky	17
Metody.....	17
LOI (loss on ignition) – spalitelné látky (spallat)	17
Stanovení sušiny.....	17
Stanovení celkového uhlíku a dusíku elementární analýzou	18
Statistické metody.....	20
Vícenásobná lineární regrese.....	20
Párový t-test.....	20
Lineární regrese.....	21
Výsledky a vzorky	21
Úprava dat.....	22
Vytvoření modelu.....	23
Kritika dat	25
Přehledové statistiky.....	27
Multikolinearita.....	29
Kritika modelu	30
Vlivné body.....	30
Normalita	32
Homogenita reziduálu.....	34

Nezávislost	35
Ověření modelu na sadě nezávislých dat.....	37
Didaktická část	46
Ekologická témata: půda, organická hmota (gymnázium, SŠ, ZŠ, VŠ).....	47
Matematika – využitelná pro gymnázium, vysoké školy.....	47
Přístroje – využitelné pro VŠ, odborné SŠ, gymnázia.....	48
Model m1003 – didaktické využití	49
Samé otázky nebo otázky samy o sobě?.....	53
Závěr.....	54
Literatura.....	55
Resumé.....	56
Příloha 1	57
Příloha 2	60

Seznam zkratk:

C_{tot} – total carbon

C_{ox} – oxidovatelný uhlík

EDTA – ethylendiamintetraoctová kyselina

IC – inorganic carbon

ICP OES – optický emisní spektrometr s indukčně vázanou plazmou

LOI – loss on ignition

N_{tot} – celkový dusík

NDIR – nedisperzivní infračervený detektor

NIRS – infračervený spektrometr v blízké oblasti

NMR – nukleární magnetická rezonance

ROC – residual organic carbon

spallat – spalitelné látky

TC – total carbon

TCD – teplotně vodivostní detektor

TOC – total organic carbon

Úvod

Produkce dostatečného množství potravin a jejich nezávadnost je důležitým předpokladem rozvoje jakékoliv lidské společnosti. Jediným doposud známým a ekonomicky schůdným způsobem získávání potravin je pěstování zemědělských plodin, kdy se energie kvant slunečního záření transformuje do podoby energie chemických vazeb chemikálií obsažených v zemědělských produktech. Pro jednoduchost si můžeme představit řetězec slunce – brambora – škrob.

Slunce však není jediným potřebným zdrojem pro produkci potravin. K tomu potřebujeme ještě vodu, zdroj živin pro rostliny, které pěstujeme a zároveň k tomu potřebujeme nějaký pěstební substrát. I když se rozvíjí použití hydroponie jako například známá španělská rajčata, tak hlavní způsob produkce zemědělských plodin je naznačen už samotným kořenem slova. Země, tedy půda je tím substrátem, který nám umožňuje sytit naši společnost. Z dějepisu víme, že půdu používáme jako zemědělci asi 10000 let. Je pravděpodobné, že ani v příštích staletích nebude situace výrazně jiná. Jednou z hlavních složek půdy, která však zásadně ovlivňuje její produkční schopnosti, je organická hmota. Určení obsahu organické hmoty v půdě je tak jedním z důležitých úkolů analytické chemie. Organickou hmotu do půdy přivádíme pomocí organických hnojiv a pro zhodnocení kvality těchto produktů byla vyvinuta řada metod. Jednou z nejstarších je metoda stanovení spalitelných látek.

Cíl práce

Cílem této práce je nalezení matematického modelu, který by umožnil nahrazení zdlouhavého a pracného stanovení spalitelných látek za pomoci moderní instrumentace. Touto moderní instrumentací se myslí automatický elementární CN-analyzátor, a právě z výstupů tohoto přístroje, tj. koncentrace uhlíku a dusíku v analyzovaném materiálu, bude tento matematický model vytvořen. Je pravděpodobné, že v budoucích letech bude růst cena práce, a všechny činnosti v laboratoři, jejichž náročnost na čas pracovníka je vysoká, se budou z praxe analytických laboratoří odstraňovat. Je třeba se tedy na tuto situaci připravovat a průběžně zvyšovat efektivitu a produktivitu práce. Doposud jsou z CN-analyzátoru při analýze hnojiv používány především hodnoty koncentrací dusíku, zatímco koncentrace uhlíku jsou odvozovány z hodnot obsahů spalitelných látek. Je zjevné, že prostý výpočet pomocí matematického modelu je mnohem rychlejší, energeticky úspornější a mnohem méně náročný na čas pracovníka. Zároveň bude zvýšena efektivita, protože budou lépe vytěžena data získávaná pomocí CN-analyzátoru, kdy se pro výpočet obsahu spalitelných látek ve vzorku využijí oba parametry měřené přístrojem. Další výhodou je automatický provoz zařízení, kdy množství manuální práce je významně redukováno a velkou výhodou je i možnost provozu zařízení přes noc, kdy pracovník do zásobníku přístroje vloží vzorky a druhý den ráno si jen přečte výsledky, které následně interpretuje. Určitým omezením pak jsou vyšší nároky na kvalifikaci operátora přístroje.

V první části se zaměřím na samotnou funkčnost navrženého přístupu, ve druhé části pak budou vyhodnoceny možnosti didaktického využití získaných informací a zkušeností.

Práce se zabývá především kvantitativním určením množství organické hmoty v hnojivech, stránka kvalitativní je extrémně komplexní problematikou, která nebyla doposud většinou konsenzuálně vyřešena. V didaktické části se pak práce zabývá vyhodnocením použitelnosti kvantitativního stanovení obsahu organické hmoty zvláště v pevných maticích za pomoci matematických modelů vyvinutých v první části práce.

Teoretická část

Organická hmota

Půda se skládá z minerální složky a z organické složky. Tato práce se zabývá pouze organickou částí půdy, zatímco minerální složení pomíjí. Ne proto, že by byla minerální složka půdy nedůležitá, opak se spíš zdá být pravdou, ale protože problematika je to rozsáhlá a tato práce je jen zaměřena jiným směrem.

Půdní organická hmota je nezbytnou součástí půdy, ovlivňuje její veškeré vlastnosti. Z hlediska půdní úrodnosti se jedná především o vliv na sorpční a iontovýměnné vlastnosti, na tvorbu agregátů, vzdušný, vodní a tepelný režim půdy, na využitelnost rostlinných živin, imobilizaci toxických látek, na růst a vývoj rostlin i edafonu. Poněvadž je půdní organická hmota schopna poutat až 7 krát více vody než sama váží, má i příznivý vliv na vodní režim půdy. Při zanedbání péče o organickou hmotu v půdě klesá koeficient využitelnosti průmyslových hnojiv rostlinami. Dusík, jako jeden ze základních biogenních prvků, lze v půdě skladovat delší dobu pouze ve formě organických látek. Kvalitní organická hmota je schopna eliminovat, nebo alespoň omezovat nepříznivé vlastnosti půd: těžké půdy vylehčuje, u lehkých přibližuje půdní prostředí optimálním vlastnostem hlinitých půd. Je proto nezbytné půdní organické hmotě věnovat plnou a soustavnou pozornost.¹

Půdní organická hmota je tvořena rostlinnými a živočišnými zbytky, mikroorganizmy a organickými sloučeninami jak nízkomolekulární, tak polymerní povahy. Na zastoupení jednotlivých skupin látek v humusotvorném materiálu závisí i rychlost přeměn. Transformačním pochodům podléhají snáze bílkoviny a celulóza, zatímco ostatní skupiny organických látek jsou zpravidla odolnější. Rychleji jsou rozkládány buňky bakterií a těla vikvovitých rostlin a obilnin, než lišejníků, mechů nebo jehličí lesních stromů. Pomalý rozklad dřeva je způsobován hlavně velmi nízkým obsahem bílkovin.¹ Z chemického hlediska nalezneme v půdě organické kyseliny, jednodušší cukry, bílkoviny, tuky a v podstatě všechny látky nacházející se v buňkách živých organismů, látky z mezibuněčných prostor i látky strukturní. Poslední jmenované jsou asi nejvýznamnější. Zatímco látky zásobní jako škrob, tuky, ale i bílkoviny jsou rozkládány velmi rychle a v půdě dlouho nevydrží, látky strukturní jako celulóza, hemicelulóza a zvláště lignin jsou k rozkladu odolné, a tvoří tak velkou část humusotvorného materiálu.

V člověkem nevyužívané krajině dochází v půdě k neustálému recyklování organické hmoty a mohli bychom hovořit o udržování dynamické rovnováhy mezi vstupem nové organické hmoty (růst rostlin) a jejím rozkladem. Ve chvíli kdy začneme tuto půdu zemědělsky využívat, dochází k posunu této rovnováhy.

Kulturními rostlinami vytvořenou organickou hmotu člověk ve větší či menší míře odebírá ve formě sklizní, čímž narušuje její přirozený koloběh. Je proto třeba, aby byl tento materiál vrácen do půdy v co největší míře, ať již ve formě statkových hnojiv, či městských odpadů, průmyslových kompostů a podobně.¹ V principu lze říct, že pokud bychom přestali organickou hmotu do půdy dodávat, docházelo by k neustálému poklesu jejího množství vlivem přirozeného rozkladu s dopady na úrodnost půdy, a nakonec i úplnou ztrátu půdy v důsledku eroze.

Tím se dostáváme k problematice, které se věnuje tato práce, a to je kvantitativní určování uhlíku v organických hnojivech. Je třeba určit, kolik organické hmoty z půdy bylo odebráno a kolik je tedy nutné do půdy zpátky dodat. K tomuto účelu je třeba přesného stanovení organické hmoty v půdě a hnojivech. Jako nejlepší parametr pro kvantitativní určení obsahu organické hmoty se jeví organicky vázaný uhlík. Toto stanovení musí být prováděno v půdách i hnojivech.

Je třeba podotknout, že kvalitativní analýza organické hmoty je úkolem, který zatím nebyl uspokojivě vyřešen ani za pomoci nejmodernějších analytických prostředků jako jsou např. NMR nebo infračervená spektrometrie. To se týká jak půd, hnojiv i pomocných rostlinných prostředků. Kvantitativní analýza je tak v této chvíli asi nejlepší nástroj, který máme k dispozici.

Jak již bylo zmíněno, půda se skládá ze složky minerální a organické. Minerální část se skládá z různých oxidů, křemičitanů nejčastěji ve spojení s kationty Al^{3+} a Fe^{3+} . Součástí minerální matrice půd jsou ale i uhlíkaté sloučeniny. Uhlík se může ve vzorcích půd i ve vzorcích vyskytovat nejčastěji ve formě $MgCO_3$ a $CaCO_3$.¹ Ostatní uhličitany mohou být přítomny také, ale dva výše zmíněné jsou nejdůležitější. To stejné platí i o organických hnojivech, ale zde je situace komplikovanější, protože mohou být přítomné i další minerální složky jako jsou fosfáty, sírany nebo sloučeniny draslíku.

Formy uhlíku a metody stanovení

TC – total carbon (celkový uhlík)

Celkový uhlík (TC) bývá také označován jako C_{tot} , zahrnuje veškerý organicky vázaný uhlík a anorganický uhlík (zpravidla uhličitany). Stanovení celkového uhlíku metodou dry combustion (spálení při vysoké teplotě) je založeno na vložení vzorku do proudu velmi čistého kyslíku a jeho spálení při teplotě nad 900 °C. Při této teplotě se již spolehlivě rozkládají $CaCO_3$ i $MgCO_3$, což jsou hlavní zdroje anorganického uhlíku ve vzorcích půd i organických hnojiv.² Je důležité si vždy ověřit, jakou metodou byla čísla v článcích získávána, protože pouze potom je možná interpretace nebo případné porovnání výsledků.

Celkový uhlík (TC) přítomný ve vzorku je převeden na CO_2 spálením při vysoké teplotě v proudu plynu s obsahem velmi čistého kyslíku, který není znečištěn CO_2 . Pro zajištění kompletního spálení vzorku se mohou použít katalyzátory a modifikátory. Uvolněný CO_2 je kvantitativně měřen pomocí infračervené spektrometrie, teplotně vodivostního detektoru, plamenově ionizačního detektoru po redukci na methan nebo po absorpci gravimetricky, coulometricky a konduktometrem.³

Význam hodnoty celkového uhlíku (TC) touto metodou spočívá v určení sumy všech forem uhlíku ve vzorku.

IC – inorganic carbon (anorganický uhlík)

IC jako anorganický uhlík bývá také značen jako TIC (total inorganic carbon). Význam hodnoty koncentrace IC ve vzorku nám říká, kolik uhlíku ve formě uhličitánů se ve vzorku nacházelo.

Stanovení IC se provede tak, že vzorek je po okyselení proplachován nosným plynem, který vede uvolněný CO₂ k detektoru. Detekce se provádí stejnými technikami jako pro TC (celkový uhlík).³ Používají se kyseliny jako HCl nebo H₃PO₄.

TOC – total organic carbon (celkový organický uhlík)

TOC jako celkový organický uhlík představuje organicky vázaný uhlík, který se ve vzorcích půd a hnojiv vyskytuje ve formě elementárního uhlíku, ligninu, celulózy, bílkovin, jednoduchých cukrů, aminokyselin, tuků apod.

První možností jak získat hodnotu TOC je výpočtem podle vzorce (tzv. nepřímá):

$$TOC = TC - IC$$

Kde

TOC je celkový organický uhlík

TC je celkový uhlík

IC je anorganický uhlík

Druhou možností získání hodnoty TOC je po okyselení vzorku (tzv. přímo) a vyublání CO₂. Po navážení vzorku do spalovacího kelímku se přidá kyselina (zpravidla HCl) a tím se odstraní přítomné uhličitany ze vzorku. Dále se postupuje jako v případě stanovení TC.³ Výsledná hodnota je pak přímo TOC.

TOC stanovený těmito metodami má tedy význam všech forem uhlíku zbývajících po odstranění uhličitánů.

Mělo by být poznamenáno, že druhá varianta stanovení TOC (tzv. přímá) může poskytovat nesprávné výsledky v případě, že vzorek obsahuje těkavé uhlovodíky, které se odpaří spolu s CO₂ uvolňovaným pomocí kyseliny, další možností je pak reakce kyseliny se vzorkem (např. dekarboxylace těkavých reakčních produktů).³ V takovém případě budou výsledky TOC falešně nižší. Tato metoda klade velké nároky na chemika, aby správně rozpoznal povahu vzorku a zvolil případně vhodnější postup analýzy.

Je důležité nezaměňovat hodnoty TOC a C_{ox}, každá se získává jinou metodou. Zatímco k hodnotě TOC se dostáváme pomocí metody dry combustion, k hodnotě C_{ox} se dostáváme metodami na principu oxidace v roztoku (na mokré cestě). Tyto metody neposkytují stejné výsledky, C_{ox} bývá zpravidla nižší než TOC asi o 10 %.

ROC – residual organic carbon (elementární uhlík)

Parametr ROC se získává pomocí dry combustion metody. Jedná se o upravenou metodu pro TC, kdy vzorek je postupně zahříván a se zvyšující se teplotou se uvolňují různé formy uhlíku, detekce se provádí pomocí spektrometrie v infračervené oblasti. Při 400 °C se uvolňuje TOC, při 600 °C se uvolňuje ROC a při 900 °C se uvolňuje IC.⁴

Význam tohoto parametru spočívá v určení elementárního uhlíku ve vzorku. Elementární uhlík nevstupuje v půdě do interakcí s její minerální složkou, je inertní a nevykazuje účinky jako huminové látky.

LOI – loss on ignition (spalitelné látky)

Používá se také název stanovení ztráty žiháním (postup č. 30900.1).⁵ Vzorek se žihá v peci při teplotě 550 ± 25 °C a z rozdílu hmotností před a po žihání se stanoví ztráta žiháním.

Význam tohoto parametru spočívá v určení oxidovatelného uhlíku. Výsledkem tohoto stanovení jsou hmotnostní procenta úbytku původního materiálu. Tento materiál ale neobsahuje pouze uhlík, ale obsahuje i další prvky, které se budou při spalování uvolňovat v plynné podobě. Jsou to hlavně kyslík, dusík, síra a vodík. Důsledkem je, že číselně vychází spalitelné látky asi dvakrát vyšší, než je obsah uhlíku. To znamená, že když naměříme 80 % obsah spalitelných látek, můžeme obecně očekávat, že obsah uhlíku bude přibližně poloviční tj. 40 %.

Podstatné je, že při uvedené teplotě je oxidace organických látek dostatečná, ale ještě nedochází k rozkladu uhličitánů. Komplikací je, že chemicky vázaná voda se může během zahřívání uvolnit, některé prvky a sloučeniny (železo, sulfidy) se mohou při zahřívání oxidovat. Tyto procesy mohou snižovat nebo naopak zvyšovat výsledek.⁵

Z výše napsaného vyplývá, že LOI by měl odpovídat TOC, a že mezi těmito parametry by měl být funkční vztah. Nalezení tohoto vztahu je cílem této práce.

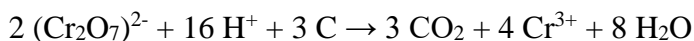
C_{ox} – stanovení oxidovatelného uhlíku

Na rozdíl od předchozích metod založených na dry combustion (spalování), je C_{ox} stanovení oxidovatelného uhlíku pomocí oxidačního činidla v roztoku.

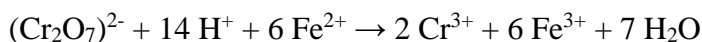
Těchto postupů je celá řada, bývají založeny na manganistanu, dichromanu nebo ceričitých iontech.² Tato práce se zaměří jen na dichromanovou variantu, tj. stanovení C_{ox} titrací po oxidaci chromsírovou směsí (postup 30910.1).⁵

Oxidovatelný organicky vázaný uhlík v zemině se oxiduje dichromanem draselným v prostředí nadbytku kyseliny sírové za definovaných podmínek. Nespotřebovaný dichroman se stanoví titrací roztokem Mohrovy soli s biamperometrickou nebo vizuální indikací konce titrace. Místo titrační koncovky lze využít spektrofotometrické stanovení.

Rovnice popisující děj při oxidaci:



Rovnice popisující děj při titraci:



Oxidace probíhá při zvýšené teplotě při asi 130–135 °C. Je možné použít laboratorní plotnu nebo sušárnu.

Význam parametru C_{ox} je obdobný jako parametr TOC. Obě stanovení poskytují přibližně shodné výsledky, jen TOC vychází asi o 10 % vyšší než C_{ox} .

Výhodou tohoto stanovení je možnost automatizace koncovky využitím automatického titrátoru.

Nevýhodou stanovení C_{ox} jsou možné interference ovlivňující výsledek oběma směry, můžeme uvést, že vliv mají Cl^- , MnO_2 a Fe^{2+} , zcela zásadní je i vliv teploty a času oxidace. Další nevýhodou je vysoká toxicita dichromanu draselného. Je navíc pravděpodobné, že v dohledné době bude kvůli zdravotním rizikům toto stanovení vyřazeno ze seznamu uznávaných metod a bude nahrazeno právě stanovením TOC pomocí elementárního analyzátoru.

Statistika

Lineární regresní modely

Lineární regrese je metoda umožňující popis vztahu dvou nebo více proměnných. V nejjednodušším případě se jedná o vztah dvou proměnných, kdy jedna z nich je závisle proměnná a druhá nezávisle proměnná. Tento vztah je popsán jednoduchou lineární rovnicí.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$$

Kde y je závisle proměnná, β_0 je úsek (posun po ose y), β_1 je směrnice (tangens úhlu alfa svírající přímka s osou x), x je nezávisle proměnná, ε je reziduál. Na jednoduchou regresi také můžeme nahlížet jako na speciální případ vícenásobné regrese, kde počet vysvětlujících proměnných je roven 1.

Při budování regresních modelů se běžně užívá metody nejmenších čtverců. Metoda nejmenších čtverců poskytuje odhady parametrů jenom při současném splnění všech předpokladů o datech a o regresním modelu. Parametry modelu jsou odhadnuty tak, aby byla minimalizována reziduální suma čtverců, kterou rozumíme součet druhých mocnin rozdílů mezi pozorovanou hodnotou a hodnotou odhadnutou modelem. Pokud předpoklady nejsou splněny, ztrácí výsledky metodou nejmenších čtverců své vlastnosti. Užití lineární regresní analýzy se týká následujících možností:⁶

- Popis dat: hledáme vztah, lineární regresní model, který sumarizuje soubor dat
- Určení parametrů: cílem regresní analýzy je vyčíslení nejlepších odhadů neznámých parametrů regresního modelu. Po návrhu modelu se jej snažíme prokázat.
- Predikce: nejdůležitějším cílem regresní analýzy je predikce, vyčíslení hodnot závisle proměnných. Predikce jsou důležité i ve vyhodnocování chemických procesů.

- d) Řízení: regresní modely lze využít kalibraci měřicího systému, řízení systémů, monitoringu.
- e) Výběr proměnných: volba proměnných sleduje ty nezávisle proměnné, které vysvětlují významný objem proměnlivosti závisle proměnné.

Předpoklady metody nejmenších čtverců:⁶

- a) Regresní parametry β mohou nabývat libovolných hodnot.
- b) Regresní model je lineární v parametrech a platí aditivní model měření.
- c) Žádné dva sloupce x_j , x_k matice nenáhodných, nastavovaných hodnot vysvětlujících proměnných X nejsou kolineární, tj. rovnoběžné vektory.
- d) Náhodné chyby ε_i mají nulovou střední hodnotu $E(\varepsilon_i) = 0$.
- e) Náhodné chyby ε_i mají konstantní a konečný rozptyl $E(\varepsilon_i^2) = \sigma^2$.
- f) Náhodné chyby ε_i jsou vzájemně nekorelované. Pokud mají chyby normální rozdělení, jsou nezávislé. Tento požadavek odpovídá požadavku nezávislosti měřených veličin y .
- g) Chyby ε_i mají normální rozdělení $N(0, \sigma^2)$.

Regresní diagnostika: metoda nejmenších čtverců nezajišťuje obecně nalezení přijatelného modelu, a to jak ze statistického, tak i z fyzikálního hlediska. Musí být splněny podmínky, které odpovídají složkám tzv. regresního tripletu – kritika dat, kritika modelu, kritika metody odhadu.⁶

Kritika dat – sem patří posouzení variability a vybočujících pozorování. K tomuto účelu velmi dobře poslouží grafy např. krabicové nebo histogramy, těch možností je mnoho a všechny souvisí s popisnými parametry. Před regresní analýzou takto identifikujeme: nevhodnost dat (malé rozmezí nebo přítomnost vybočujících bodů), nesprávnost navrženého modelu (skryté proměnné), multikolinearitu, nenormalitu v případě, kdy jsou vysvětlující proměnné náhodnými veličinami.⁶

Kvalita dat úzce souvisí s užitým regresním modelem. Při posuzování se sleduje především výskyt vlivných bodů. Vlivné body lze rozdělit do tří skupin:⁶

- a) Hrubé chyby – jsou způsobeny samotnou měřenou veličinou (vybočující pozorování) nebo nevhodným nastavením vysvětlujících proměnných (extrémy). Hrubé chyby jsou obvykle důsledkem chyb při manipulaci s daty.
- b) Body s vysokým vlivem (golden points) jsou speciálně vybrané body, které byly přesně změřeny, a které obvykle rozšiřují predikční schopnosti modelu.
- c) Zdánlivě vlivné body vznikají jako důsledek nesprávně navrženého regresního modelu.

Podle toho, kde se vlivné body vyskytují, lze provést dělení na:⁶

- a) Vybočující pozorování (outliers), které se liší v hodnotách vysvětlované (závisle) proměnné y od ostatních.
- b) Extrémy (high leverage points), které se liší v hodnotách vysvětlujících nezávisle proměnných x nebo v jejich kombinaci (v případě multikolinearity) od ostatních bodů.

V praxi je třeba zkonstruovat větší množství modelů s různou kombinací dat a ověřit reálný vliv bodů na regresní model.

Kritika modelu – kvalitu regresního modelu lze posoudit v případě jedné vysvětlující proměnné x přímo z rozptylového grafu závislosti y na x . V případě více vysvětlujících proměnných a multikolinearity mohou však rozptylové grafy mylně indikovat nelineární trend i u lineárního modelu. K posouzení vztahu mezi y a x_j se používají:⁶

- a) Parciální regresní grafy, které umožňují nejenom posouzení kvality navrženého regresního modelu, ale indikují i přítomnost vlivných bodů a nesplnění předpokladů klasické metody nejmenších čtverců.
- b) Parciální reziduální grafy, které ukazují vhodnost modelu a doporučují se k indikaci nelinearity v případě nesprávně navrženého regresního modelu.

Kritika metody odhadu – v praxi bývají některé předpoklady metody nejmenších čtverců porušeny, což vede k použití jiných kritérií. Příklady porušení předpokladů metody nejmenších čtverců: na parametry jsou kladena omezení, autokorelace, heteroskedasticita, rozdělení není normální, proměnné x jsou zatíženy chybou apod.⁶

Vícenásobná lineární regrese

Týká se technik sloužících ke studiu lineární závislosti mezi jednou závisle proměnnou a dvěma či více nezávisle proměnnými. Určuje odhady parametrů β v regresním modelu:⁶

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i,1} + \beta_2 x_{i,2} + \dots + \beta_m x_{i,m} + \varepsilon_i$$

Kde x jsou nezávisle proměnné a y je závisle proměnná, β jsou neznámé regresní parametry, i značí pořadové číslo měření, m je počet nezávisle proměnných a ε je reziduál. Pro $m = 1$ se regresní model zjednoduší na jednoduchou lineární regresi. Absolutní člen β_0 nazýváme úsek a znamená posun po ose y . Odhady regresních parametrů můžeme nazvat parciálními regresními parametry, kdy každý takový parametr představuje vliv příslušné proměnné x na vysvětlovanou proměnnou y při konstantních hodnotách ostatních vysvětlujících proměnných.⁶

Pro každou kombinaci $y = \beta x$ se vytvoří parciální regresní graf. Tak se odhalí nepřímkový tvar, vybočující body, míra rozptýlení bodů okolo přímky a další anomálie. Nejdůležitějším kritériem těsnosti proložení je Pearsonův korelační koeficient r nabývající hodnot od -1 do 1. Pokud $r > 0$ přímka je vzestupná, pokud $r < 0$ přímka klesá.⁶

Při výpočtu regresních parametrů nám software zpravidla vrací hladiny významnosti, v MS Excel je nejdůležitější parametr P , který odpovídá vypočtené hladině významnosti jednotlivých regresních parametrů. Tyto vypočtené hladiny významnosti se pak porovnávají se zvolenými hladinami významnosti, zpravidla $\alpha = 0,05$, případně $\alpha = 0,01$. Pokud je vypočítaná hodnota hladiny významnosti nižší než zvolená, potom zamítáme hypotézu o tom, že příslušný regresní parametr je roven nule, a tedy nevýznamný pro regresní model. Chceme-li tedy dobrý regresní model, hledáme takové vysvětlující proměnné, u kterých dosahujeme co možná nejnižších čísel hladiny významnosti v regresním modelu. Taková proměnná má pak regresní koeficient různý od nuly, a proto se musí nějakým způsobem propagovat její vliv na vysvětlovanou proměnnou. V případě že porovnáváme dvě sady dat a prokazujeme jejich shodu, potom očekáváme, že hodnota úseku nebude signifikantně odlišná od nuly, tzn. interval

spolehlivosti v regresním modelu bude obsahovat nulu, zároveň očekáváme že směrnice nebude odlišná od jedné a interval spolehlivosti směrnice bude v sobě zahrnovat jedničku.

Statistické testování

Základní postup:⁶

- a) Formulace nulové hypotézy H_0 a alternativní hypotézy H_A .
- b) Volba hladiny významnosti α .
- c) Volba testační statistiky, např. t.
- d) Určení kritického oboru testové charakteristiky.
- e) Vyčíslení testační statistiky a jejích kvantilů.
- f) Rozhodnutí o zamítnutí nebo přijetí nulové hypotézy.

Výsledek testování může být zamítnutí hypotézy H_0 , to neznamená, že testovaná nulová hypotéza neplatí, ale znamená, že její platnosti nevěříme, protože výsledek testu poskytl objektivní důvod nevěřit. Nezamítneme-li hypotézu H_0 , neznamená to její přijetí.⁶

Dále se musíme zaměřit na riziko chyby I. druhu, která znamená odmítnutí nulové hypotézy, která ve skutečnosti platí. Tato míra rizika je vyjádřena pomocí koeficientu α a bývá volena jako 5 nebo 1 %. To však není jediné riziko, ještě je tu tzv. chyba II. druhu, která popisuje riziko nezamítnutí nulové hypotézy, která neplatí.

Testy střední hodnoty – Studentův t-test a párový t-test testují shodu středních hodnot dvou výběrů. Testem shody středních hodnot výběrů se ověřuje správnost nebo shoda dvou těchto dvou výběrů. Je-li shoda potvrzena, pak předpokládáme, že oba výběry pocházejí ze stejného základního souboru. Toho se využívá typicky při porovnání dvou analytických metod.

Vzhledem k tomu, že základní soubor je vždy charakterizován střední hodnotou a rozptylem, k tomu abychom potvrdili příslušnost obou výběrů do stejného základního souboru, tedy potřebujeme, aby kromě shody středních hodnot se oba výběry shodovaly i v rozptylu. K tomu slouží F-test.

Principem párového t-testu je převedení úlohy na testování jednoho výběru. Oba původní soubory musí obsahovat stejný počet položek. Tyto položky mají těsný vztah, například to jsou ty samé vzorky v laboratoři, na kterých bylo provedeno stanovení dvěma metodami. Máme tedy dvě řady čísel, které od sebe odečteme. Pokud obě metody poskytují shodné výsledky, rozdíl musí být roven nule. Pokud je tento rozdíl roven nule, je zřejmé, že střední hodnoty obou souborů jsou shodné a obě metody tedy poskytují shodné výsledky.

Praktická část

Přístroje a pomůcky

Analytické váhy Sartorius CP64 a Sartorius A200S, Sartorius Lab Instruments GmbH & Co. KG

Laboratorní pec (muflová pec) LAC L09/11, LAC Rajhrad

Elementární analyzátor Primacs^{SNC-100}, Skalar Analytical B.V.

Sušárna SLN 115 SIMPLE, POL-EKO-APARATURA sp.j.

Standardní laboratorní nádobí

Software Microsoft Office 365 – MS Excel

Software R - R je jazykem a prostředím pro statistické výpočty a grafiku. R je dostupné jako volně šiřitelný software (Free Software) při dodržení podmínek GNU General Public License nadace Free Software Foundation.

Metody

LOI (loss on ignition) – spalitelné látky (spallat)

Před vlastní analýzou se vzorek suší asi 2 hodiny při 105 °C. Následně se do vyžíhaného a zváženého spalovacího kelímku naváží 2-5 g vysušeného vzorku a 6 hodin se spaluje v muflové peci při 550 °C. Spalování probíhá do konstantní hmotnosti.⁵

Výpočet se provede podle vzorce:

$$spallat = \frac{m - m_1}{m_2} \times 100$$

Kde

spallat – obsah spalitelných látek (%)

m – hmotnost spalovacího kelímku se vzorkem (g)

m₁ – hmotnost spalovacího kelímku se vzorkem po žíhání (g)

m₂ – hmotnost navážky vzorku (g)

Stanovení sušiny

Podle typu vzorku se do vysoušecí misky naváží 5 až 20 gramů vzorku. U kapalných vzorků může být naváženo 50 až 100 g vzorku. Vzorky se vkládají do předehřáté sušárny a suší se při 105 °C do konstantní hmotnosti. U kapalných vzorků je nutné předsušení při 95 °C, tato fáze může trvat i několik dní.⁵

Výpočet se provede podle vzorce:

$$vlhkost = \frac{m - m_1}{m_2} \times 100$$

Kde

vlhkost – obsah vody ve vzorku (%)

m – hmotnost vysoušecí misky se vzorkem před sušením (g)

m₁ – hmotnost vysoušecí misky se vzorkem po sušení (g)

m₂ – hmotnost navážky vzorku (g)

Výpočet obsahu sušiny se provede podle vzorce:

$$suš = 100 - vlhkost$$

Kde

suš – obsah sušiny (%)

vlhkost – obsah vody ve vzorku (%)

Stanovení celkového uhlíku a dusíku elementární analýzou

Vzorky se spalují v proudu kyslíku při vysoké teplotě. Ze vzniklé směsi plynů se separují dusík a uhlík a katalyticky se převedou na formy N₂ a CO₂, které se vhodným způsobem detekují. Z komerčně dodávaných přístrojů jsou pro toto stanovení vhodné ty, které umožňují použít navážky 0,5-4 g. Pro tyto navážky je požadavek homogenity poměrně snadno splnitelný. Přístroje pro analýzu jsou zpravidla schopné současně stanovit obsah uhlíku a dusíku, některé přístroje umožňují navíc i stanovení síry. Velkou výhodou je rychlost stanovení, vysoká bezpečnost práce a malé množství odpadu. Jedná se o poměrně nákladné přístroje s vysokým stupněm automatizace.⁵

V našem případě jsme použili přístroj Primacs^{SNC-100} schopný simultánního stanovení celkového uhlíku (C_{tot}) a celkového dusíku (N_{tot}). Pro stanovení uhlíku tento přístroj využívá nedisperzivní infračervený detektor (NDIR) a pro stanovení dusíku teplotně vodivostní detektor (TCD). Spalovací teplota byla nastavena na 1100 °C.

Přístroj je třeba před měřením vzorku kalibrovat. Kalibrace probíhá za stejných analytických podmínek jako měření vzorků. Do keramických kelímků se naváží postupně se zvyšující navážky EDTA, tyto navážky jsou automaticky zaznamenány softwarem přístroje. Následně se kelímky vloží do zásobníku přístroje a vlastní měření probíhá automaticky. Výsledkem je změřený kalibrační model.

Měření vzorků opět probíhá za stejných podmínek jako měření kalibračních standardů. Do keramických kelímků se naváží 0,2 – 1 g původního vzorku. Je třeba brát ohled na charakter vzorku a jeho chemické složení. Při příliš vysokém obsahu vody je vhodné snížit navážku vzorku. Navážka je automaticky zaznamenána do softwaru přístroje.

Kelímky se vzorky se pak vloží do zásobníku přístroje a celé měření pak probíhá automaticky.

Je třeba zdůraznit, že měření je prováděno v původním nijak neupraveném vzorku. Výsledné hodnoty jsou pak celkový dusík v původní hmotě (N) a celkový uhlík v původní hmotě (C). Obě hodnoty je však pro potřeby výpočtu regresního modelu, což je náplň této práce, přepočítat na sušinu. Získáme tak hodnoty celkového dusíku v sušině (Ns) a hodnoty celkového uhlíku v sušině (Cs).

Výpočet provedeme podle vzorců:

$$C_s = C \times \frac{100}{suš}$$

$$N_s = N \times \frac{100}{suš}$$

Kde

C_s – celkový obsah uhlíku v sušině (%)

C – celkový obsah uhlíku v původním vzorku (%)

N_s – celkový obsah dusíku v sušině (%)

N – celkový obsah dusíku v původním vzorku (%)

suš – obsah sušiny (%)

Pro konstrukci regresního modelu je nicméně nutné zavést ještě další parametr. Tím parametrem je rozdíl dusíku v sušině a dusíku v původním vzorku (N_s-N).

Výpočet se provede podle vzorce:

$$N_{s_N} = N_s - N$$

Kde

N_{s_N} – je rozdíl celkový dusík v sušině mínus celkový dusík v původním vzorku

N_s – celkový obsah dusíku v sušině (%)

N – celkový obsah dusíku v původním vzorku (%)

Potřebnost tohoto parametru vyplyne při tvorbě regresní závislosti. Z parametrů této závislosti je pak zjevné, že tento parametr má v regresní rovnici velký význam. Z grafických vyhodnocení pak zase vyplyne, že tento význam se projevuje jen u některých vzorků. Jsou to vzorky kapalné.

Jako každá analytická metoda má i referenční analytická metoda své slabiny. Bylo zmíněno stanovení spalitelných látek (LOI nebo spallat) v muflové peci. Jako jeden z kroků, které musí být v souvislosti s tímto stanovením provedeny, je předsušení vzorku při 105 °C. To znamená, že v této fázi uniká ze vzorku voda, je tedy důležité, abychom

tuto vodu posléze nezahrnovali do sumy spalitelných látek při 550 °C. Je zjevné, že voda by se při 550 °C odpařovala a falešně by navyšovala obsah spalitelných látek. Spalitelné látky mají totiž sloužit jako metoda odhadu celkové organické hmoty ve vzorku, voda není organická hmota a nepatří tak mezi spalitelné látky. To ale znamená, že rozlišovacím kritériem je teplota 105 °C, při které se vzorek předsušuje. Jenže vzorky kapalné nebo s vysokým obsahem vody obsahují i různé formy dusíku. Ve vodě rozpuštěné jednoduché formy dusíku se tak budou při 105 °C odpařovat společně s vodou a budou tak chybět v sumě spalitelných látek. Stanovení dusíku na elementárním analyzátoru se provádí z původního vzorku a výsledek stanovení celkového dusíku je tak o tento dusík vyšší než při stanovení spalitelných látek referenční metodou v muflové peci. Proto má regresní koeficient tohoto parametru (Ns-N) záporné znaménko. Fyzikálně chemický význam tohoto parametru tedy je obsah nevázaného ve vodě rozpuštěného dusíku, který se při předsušení při 105 °C odpaří a falešně tak snižuje obsah spalitelných látek stanovených referenční metodou. Z následujících úvah tedy vyplyne, že spalitelné látky jsou empirickým multiparametrem, který je funkcí koncentrace uhlíku a dusíku ve vzorku.

Statistické metody

Statistické výpočty byly provedeny pomocí volně dostupného softwaru R a pomocí programu MS Excel, který je součástí balíčku Microsoft Office 365.

Vícenásobná lineární regrese

Tyto výpočty byly provedeny pomocí softwaru R. Postupuje se podle scénáře:

- a) Vytvoření regresního modelu
- b) Kritika dat – Odlehlé body (krabicové grafy), Přehledové statistiky, Multikolinearita
- c) Kritika modelu – Vlivné body, Normalita (Shapiro-Wilk test, q-q graf), Homogenita residuálu (Breuch-Pagan test, graficky), Nezávislost (Durbin-Watson test, graficky)

Pomocí těchto kroků jsou vypočteny jednotlivé regresní koeficienty a byl zhodnocen vytvořený regresní model. Do takto vytvořené rovnice dosadíme druhou várku naměřených dat z nezávislé sady vzorků a vypočítané hodnoty spalitelných látek porovnáme s hodnotami naměřenými referenční klasickou metodou. Porovnání provedeme pomocí párového t-testu a lineární regrese.

Párový t-test

Pro provedení tohoto testu se nejprve porovnají vlastnosti a rozptyly obou výběrů graficky, pomocí přehledových statistik a pomocí F-testu. Následně se vytvoří nový výběr složený z rozdílů jednotlivých hodnot a ověří se jeho vlastnosti. Shoda obou výběrů se posoudí pomocí párového t-testu. Všechny tyto kroky byly provedeny pomocí MS Excel (Office 365), nicméně je možné toto testování provést i v softwaru R.

Lineární regrese

Shoda obou výběrů se otestuje i pomocí lineární regrese, kdy se testuje hypotéza, že úsek je roven nule a směrnice je rovna jedné.

Výsledky a vzorky

Na sadě nezávislých vzorků byl vytvořen regresní model pro popis vztahu vysvětlované proměnné (spallat) a vysvětlujících proměnných (Cs, Ns, Ns-N). V tabulce 1 jsou výsledky měření jednotlivých parametrů, vlastnosti vzorků a regresním modelem vypočítané hodnoty spalitelných látek.

Popisky a vysvětlení jednotlivých sloupců tabulky 1:

Vzorek – číslo vzorku a rok analýzy

Skup – skupenství vzorku (pev = pevné, kap = kapalné)

Spallat – spalitelné látky v % změřené referenční metodou

Cs – uhlík v sušině v % změřený pomocí CN-elementárního analyzátoru

Ns – dusík v sušině v % změřený pomocí CN-elementárního analyzátoru

Ns-N – rozdíl dusík v sušině minus dusík v původním vzorku

Matr – typ vzorku (komp = kompost, orgmin = organominerální hnojivo, organic = organické hnojivo, sub = pěstební substrát, sep = separát, stat = statkové hnojivo, zem = zemina, wag = kal a sediment, biostim = biostimulant, dig = digestát, hydrol = hydrolyzát, mineral = minerální hnojivo, pel_kun = peletkovaný koňský hnůj, pom_rost_pr = pomocný rostlinný přípravek, ziv_mouc = živočišná moučka, kal = kal, sedim = sediment, cvrcek = hnojivo z cvrčků, sapro = sapropel, výpalky = zbytky po lihovarnické výrobě, hnuj = hnůj, verm = vermikompost, Cerer+guan = cererit s guánem, humin = huminové látky, prir_hnoj = přírodní hnojivo, mrva-kejda = mrva s kejdou, neuvedeno)

Matr_zk – převažující matrice (min = minerální, org = organické, orgmin = organominerální, neuvedeno)

m1701 – hodnoty vypočítané pomocí vytvořeného regresního modelu v %

Tabulka 1 **Zkrácená tabulka výsledků pro tvorbu modelu**, celá tabulka v Příloze 1

vzorek	skup	spallat	Cs	Ns	Ns_N	matr	matr_zk	m1701
143_2019	pev	81,2	47,2	4,2	2,6	komp	org	83,0
144_2019	pev	40,0	21,1	1,9	0,7	komp	org	39,2
145_2019	pev	44,2	22,5	1,7	0,8	komp	org	40,9
146_2019	pev	32,3	16,8	1,9	0,7	komp	org	32,3
148_2019	pev	32,8	17,0	1,8	0,8	komp	org	32,1
149_2019	pev	38,7	20,9	2,1	0,8	komp	org	39,2

Pro vytvoření modelu bylo použito 105 vzorků, z toho: 1× biostimulant, 8× digestát, 1× hydrolyzát, 55× kompost, 3× minerální hnojivo, 7× organické hnojivo, 4× organominerální hnojivo, 1× peletkovaný koňský hnůj, 1× pomocný rostlinný prostředek, 2× separát, 2× statkové hnojivo, 14× substrát, 4× kontrolní vzorek kalu a sedimentu, 1× zemina, 1× neuvedeno.

Z hlediska skupenství bylo použito 91 vzorků pevných a 14 vzorků kapalných.

Z hlediska převažující matrice byly použity 3 vzorky čistě minerálních hnojiv, 94 vzorků s převažující organickou matricí, 7 vzorků s matricí organickou i minerální, u jednoho vzorku matrice nebyla uvedena.

Úprava dat

```
> str(datSLM)
'data.frame': 105 obs. of 7 variables:
 $ skup   : Factor w/ 2 levels "kap","pev": 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 ...
 $ spallat: num  81.2 40 44.2 32.3 32.8 ...
 $ Cs     : num  47.2 21.1 22.5 16.8 17 ...
 $ Ns     : num  4.2 1.91 1.74 1.92 1.75 ...
 $ Ns_N   : num  2.58 0.745 0.788 0.709 0.771 ...
 $ matr   : Factor w/ 15 levels "biostim","dig",...: 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 ...
 $ matr_zk: Factor w/ 4 levels "min","neuv","org",...: 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 ...
```

Obrázek 1 Úprava dat v softwaru R

Význam úpravy dat v softwaru R spočívá v ověření, že všechny proměnné mají správný formát. To znamená, že číselné proměnné jsou označeny jako „num“ a nečíselné jako „factor“. V případě, že by některá z číselných proměnných neměla správný formát, nebylo by možné vytvořit matematický model.

Vytvoření modelu

```
Call:
lm(formula = spallat ~ Cs + Ns + Ns_N, data = datSLM)

Residuals:
    Min       1Q   Median       3Q      Max
-21.325  -2.127  -0.510   2.454  21.625

Coefficients:
            Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  1.50371    1.26126   1.192   0.236
Cs           1.62654    0.04391  37.041 <2e-16 ***
Ns           2.96974    0.21607  13.745 <2e-16 ***
Ns_N        -3.01385    0.29024 -10.384 <2e-16 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 5.439 on 101 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9467, Adjusted R-squared:  0.9451
F-statistic: 597.9 on 3 and 101 DF,  p-value: < 2.2e-16
```

Obrázek 2 **Lineární regresní model m1701** - vytvořený pomocí statistického softwaru R

Regresní statistika									
Násobné R	0,972981								
Hodnota spolehlivosti R	0,946692								
Nastavená hodnota spolehlivosti R	0,945109								
Chyba stří. hodnoty	5,438617								
Pozorování	105								
ANOVA									
		Rozdíl	SS	MS	F	ýznamnost F			
Regrese		3	53054,07	17684,69	597,8888	3,97E-64			
Rezidua		101	2987,434	29,57856					
Celkem		104	56041,5						
		Koeficienty	ba stří. hodn	t Stat	Hodnota P	Dolní 95%	Horní 95%	Dolní 99,0%	Horní 99,0%
Hranice		1,503709	1,261259	1,192228	0,235966	-0,99829	4,005708	-1,80758	4,815002
Cs		1,626536	0,043911	37,04129	1,37E-60	1,539427	1,713644	1,511251	1,74182
Ns		2,969736	0,216066	13,74458	7,3E-25	2,54112	3,398353	2,40248	3,536993
Ns_N		-3,01385	0,290241	-10,3839	1,28E-17	-3,58961	-2,43809	-3,77584	-2,25185

Obrázek 3 **Lineární regresní model m1701** vytvořený pomocí MS Excel

Pomocí obou softwarů byly vypočítány stejné hodnoty. Regresní koeficienty: pro úsek byla vypočítána hodnota 1,503709, pro Cs hodnota 1,626536, pro Ns 2,969736 a pro parametr Ns-N -3,01385. Z důvodů udržení přesnosti u vypočítaných koeficientů je zachován počet desetinných míst. Zaokrouhlování je provedeno jen u výsledků stanovení, ze kterých byl konstruován model.

Pro odhad hodnoty spalitelných látek tak lze využít rovnici:

$$\text{spallat} = 1,503709 + C_s \times 1,626536 + N_s \times 2,969736 + N_s - N \times (-3,01385)$$

Kde

spallat – spalitelné látky (LOI) [%]

C_s – celkový uhlík v sušině [%]

N_s – celkový dusík v sušině [%]

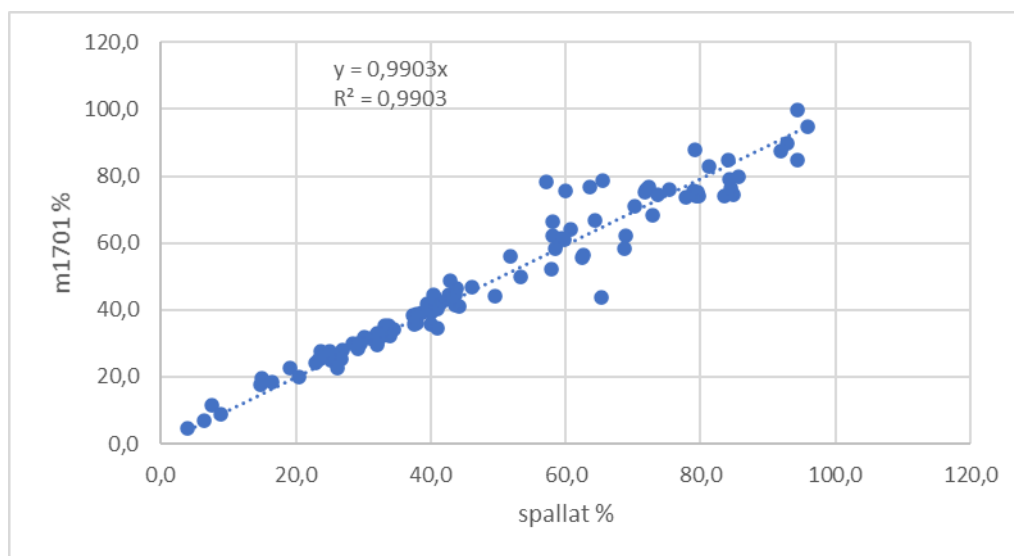
N_s-N – rozdíl dusík v sušině mínus dusík v původním vzorku (N_s-N = N_s – N)

N – dusík v původním vzorku [%]

Spallat (spalitelné látky = loss on ignition) tedy označujeme jako vysvětlovanou proměnnou a parametry C_s, N_s a N_s-N jako vysvětlující proměnné.

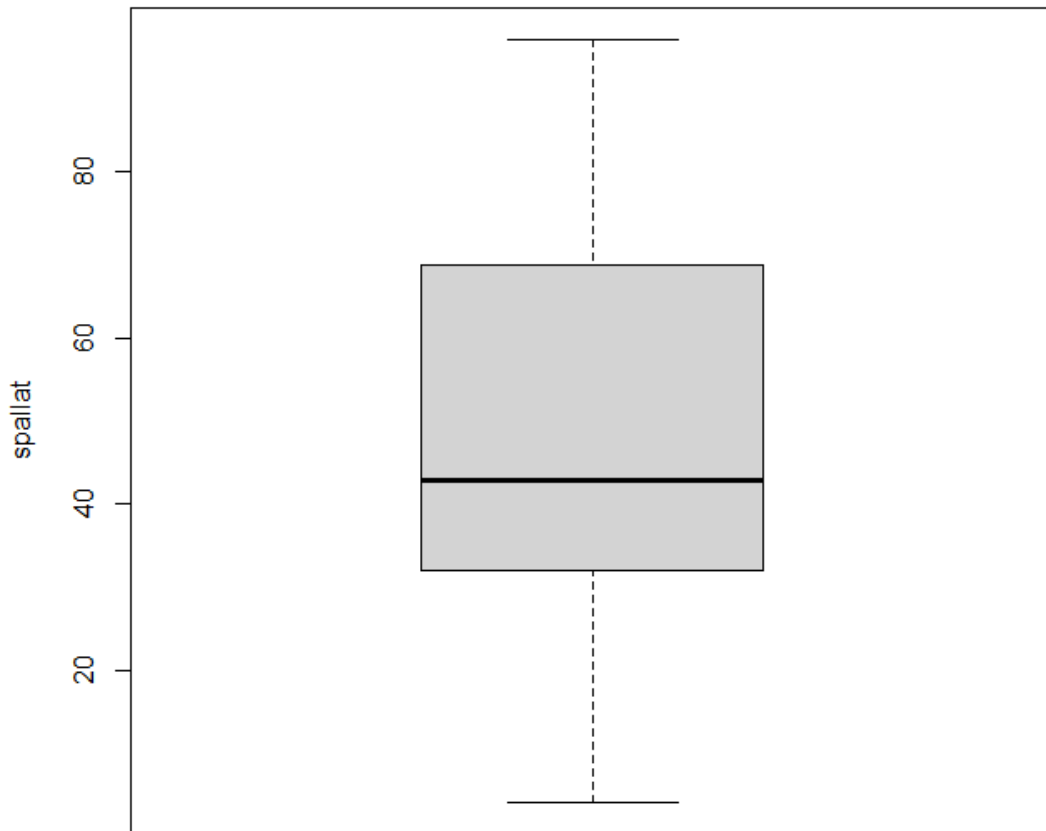
O tom, že zvolené parametry velmi dobře popisují danou závislost vypovídají hodnoty P. Tyto hodnoty určují, s jakou pravděpodobností je daný regresní koeficient roven nule. Je-li hodnota P < 0,05, pak zamítáme hypotézu, že regresní koeficient je roven nule. V našem případě je hodnota P pro parametr C_s rovna 1,37×10⁻⁶⁰, pro N_s 7,3×10⁻²⁵ a pro N_s-N rovna 1,28×10⁻¹⁷, proto můžeme prohlásit, že regresní koeficienty pro parametry C_s, N_s, N_s-N jsou nenulové, což je důkaz, že tyto parametry mají významný vztah k parametru spalitelné látky (spallat). V našem případě extrémně nízké hodnoty P ukazují na vysokou signifikantnost zvolených parametrů.

Kvalita regresního modelu je graficky znázorněna na obrázku 4, odkud je zřejmé, že shoda naměřených hodnota a hodnot předpovězených modelem je vysoká.



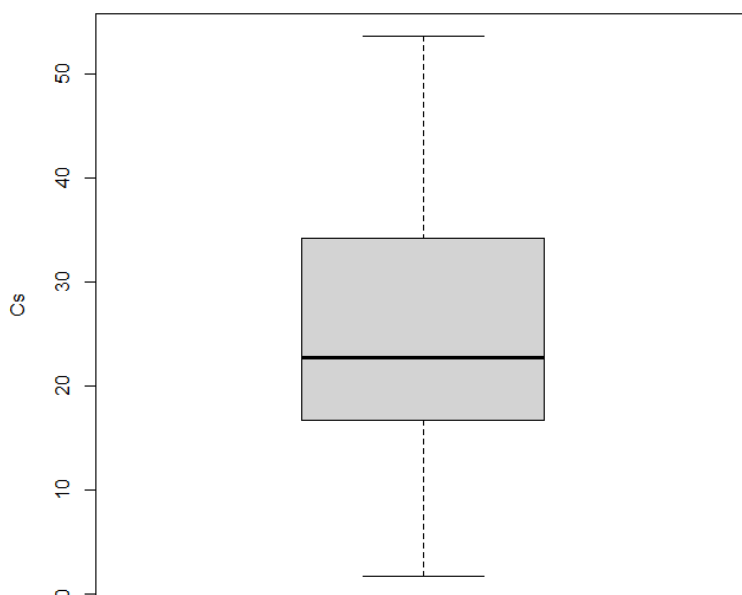
Obrázek 4 **Závislost hodnot spalitelných látek** vypočítaná pomocí regresního modelu (m1701) na hodnotách spalitelných látek změřených referenční metodou

Kritika dat

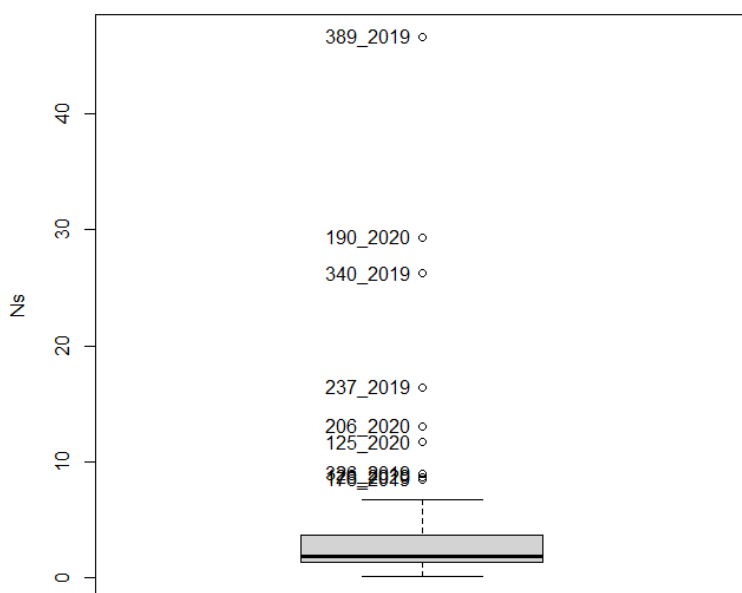


Obrázek 5 **Krabicový graf: Spalitelné látky = spallat (%)**, vysvětlovaná proměnná

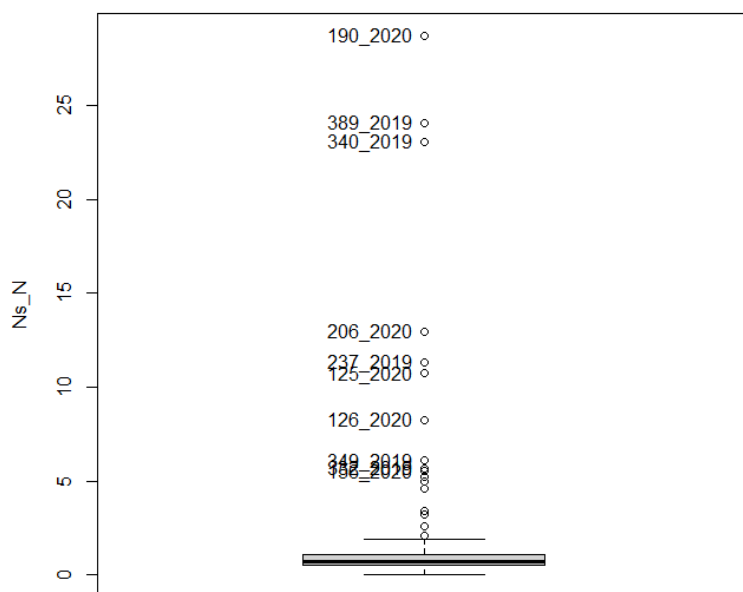
Krabicový graf na obrázku 5 popisuje vzorky z hlediska jejich obsahu spalitelných látek stanovených referenční metodou. Data jsou víceméně rovnoměrně rozprostřená přes celý rozsah 0 – 100 %, jsou tedy dobře použitelná pro tvorbu regresního modelu. Na ose y jsou obsahy spalitelných látek v procentech, krabicová část grafu zobrazuje oblast mezi 1. a 3. kvartilem, tzv. vousy zobrazují variabilitu dat.



Obrázek 6 **Krabicový graf: Cs (%) – uhlík v sušině vzorku, vysvětlující proměnná**



Obrázek 7 **Krabicový graf: Ns (%) – dusík v sušině vzorku, vysvětlující proměnná.** Jednotlivé body v horní části grafu se jeví být odlehlé, to znamená, že většinou jsou naměřené hodnoty spíše nízké.



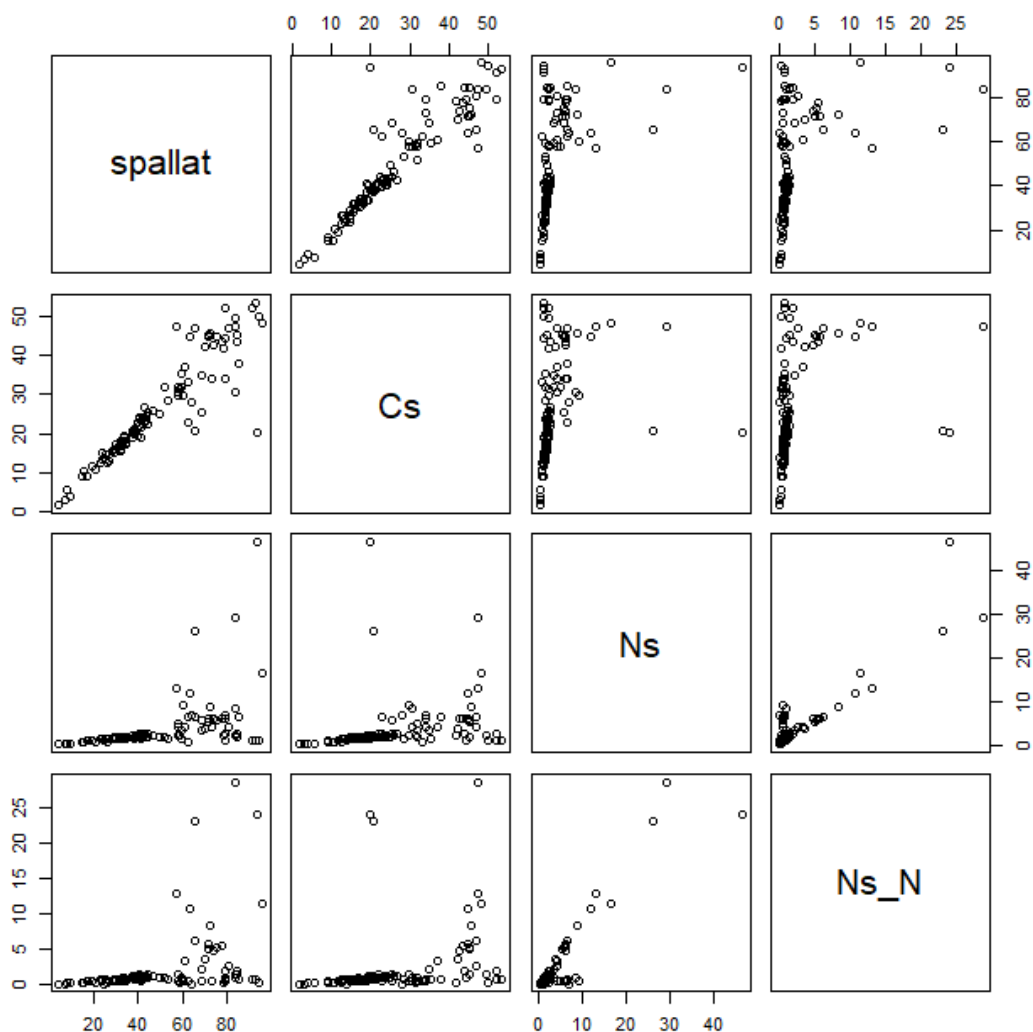
Obrázek 8 **Krabicový graf: Ns-N – dusík v sušině vzorku mínus dusík v původním vzorku**, vysvětlující proměnná. Jednotlivé body v horní části grafu se jeví být odlehlé, to znamená, že většinou jsou naměřené hodnoty spíš nízké.

Přehledové statistiky

	mean	sd	IQR	0%	25%	50%	75%
Cs	26.186565	12.867869	17.4163563	1.7233814	16.7528473	22.7233224	34.169204
Ns	3.731677	6.076639	2.3202461	0.1213136	1.3566949	1.9016456	3.676941
Ns_N	2.105388	4.609820	0.5889326	0.0000000	0.4899564	0.7262776	1.078889
spallat	48.833879	23.213371	36.7848662	3.9772366	31.9850224	42.7528571	68.769889
	100%	n					
Cs	53.64358	105					
Ns	46.61980	105					
Ns_N	28.74816	105					
spallat	95.96750	105					

Obrázek 9 **Přehledové statistiky** (mean = aritmetický průměr, sd = směrodatná odchylka, IQR = mezikvartilové rozpětí, 0% = minimum, 25% = 1. kvartil, 50% = medián, 75% = 3. kvartil, 100% = maximum, n = počet vzorků)

Na základě přehledových statistik můžeme prohlásit, že regresní model může být platný v intervalu 4 až 96 % obsahu spalitelných látek. Dále můžeme říct, že koncentrační rozvrstvení je pro obsahy spalitelných látek a pro Cs (uhlík v sušině) přibližně rovnoměrné, kdy jednotlivé kvartily jsou obsazeny zhruba stejným počtem vzorků a jejich rozdělení bude přibližně normální, protože medián a aritmetický průměr jsou přibližně stejné. To však neplatí pro parametry Ns a Ns-N, kde jsou významně více zastoupeny vzorky s nízkými hodnotami.



Obrázek 10 **Párové porovnání proměnných**

Grafy na obrázku 10 byly vytvořeny ve statistickém softwaru R. Zatímco všechny ostatní kroky bylo možné provést v modulu `r commander`, tento graf ovšem modul `r commander` nezahrnuje, a tak byl vytvořen pomocí příkazu `> pairs(jméno datového souboru)` přímo v konzoli programu.⁷

Graf umožňuje relativně jednoduše odhalit vztahy mezi jednotlivými proměnnými v rámci regresního vztahu. Můžeme vidět, že vztah mezi spalitelnými látkami (`spallat`) a uhlíkem v sušině (`Cs`) je lineární, ale v horní části grafu vidíme velké odchylky. Tyto odchylky nám říkají, že pokud bychom se pokusili vysvětlit parametr `spallat` jen pouze pomocí uhlíku v sušině, výsledek by byl zatížen velkými chybami, které nejsou náhodné. Na základě tohoto výsledku byly do regresního modelu přidány i další parametry, a to dusík v sušině (`Ns`) a parametr `Ns-N` (nevázaný těkavý dusík). Vztah mezi spalitelnými látkami a oběma dusíkovými parametry nelze snadno interpretovat, protože při nižších obsazích se vztah těchto proměnných jeví jako lineární, naopak při vyšších obsazích se vztahy mezi těmito parametry vytrácí. Stejně jako spalitelné látky lze popsat i vztah parametru `Cs` k parametřům `Ns` a `Ns-N`. Jako poslední nám zbývá k popisu vztah

parametrů Ns a Ns-N. Vidíme zde dvě skupiny látek. V první skupině se s rostoucí hodnotou Ns-N (nevázaný těkavý dusík) zvyšuje i hodnota Ns (celkového dusíku), což odpovídá vzorkům s vyššími obsahy vlhkosti nebo kapalným vzorkům. Ve druhé skupině je parametr Ns-N prakticky konstantní a na hodnotě celkového dusíku nezávisí, což odpovídá vzorkům s nízkým obsahem vlhkosti přibližně do 10 %. Zároveň to jsou často vzorky tzv. organominerální tj. s přidaným anorganickým hnojivem k organické matici nebo to jsou peletky apod, zpravidla vzorky nějak průmyslově upravené. Velmi suché vzorky nemohou ztrácet dusík v sušící 105°C fázi stanovení spal. látek a není zde tedy korelace „Ns vs Ns-N“. Křivka proložená těmito body je téměř rovnoběžná s osou y nebo x v závislosti na uspořádání grafu.

Multikolinearita

Variance inflation factors (vif) je faktor, kterým je zvýšena variance daného regresního koeficientu, protože daná proměnná je korelovaná s minimálně jednou další proměnnou. Zjednodušeně, popisuje míru korelace mezi jednotlivými proměnnými. Hodnota pod 3 znamená, že proměnné jsou nekorelované. Hodnoty nad 10 znamenají, že proměnné jsou korelované, a nelze je použít pro regresní model.

```
> vif(LinearModel.1)
      Cs      Ns      Ns_N
1.122599 6.061161 6.294213

> round(cov2cor(vcov(LinearModel.1)), 3) # Correlations of parameter estimates
      (Intercept)      Cs      Ns      Ns_N
(Intercept)      1.000 -0.862 -0.273  0.285
Cs                -0.862  1.000  0.081 -0.208
Ns                -0.273  0.081  1.000 -0.907
Ns_N              0.285 -0.208 -0.907  1.000
```

Obrázek 11 Variance inflation factors (vif)

Je patrné, že hodnoty vif jsou pro parametry Ns a Ns-N poměrně vysoké. V korelační matici také vidíme vysokou hodnotu pro Ns a Ns-N, a to $-0,907$. To znamená, že jedna proměnná vysvětluje druhou. Na obrázku 10 si na grafu Ns vs Ns_N můžeme všimnout, že datové body tvoří dvě skupiny, kdy v jedné skupině spolu obě proměnné korelují a ve druhé nikoliv, to způsobuje vysoké hodnoty vif i korelačního koeficientu v matici a zároveň to znamená, že je zde skupina vzorků, kvůli kterým je zařazení parametru Ns-N do modelu nezbytné. Není tedy nutné je odmítnout a z modelu vyloučit žádný parametr z důvodu kolinearit. V regresním modelu mají oba parametry opačná znaménka a působí tak proti sobě, navíc hodnoty P regresního modelu říkají, že oba parametry jsou velmi významné. Hodnoty Cs jsou dle hodnot vif určeny jako nekorelovavé. Model se tedy může skládat z hodnot úseku (intercept), Cs, Ns a Ns-N.

Kritika modelu

Vlivné body

```
> influencePlot(LinearModel.1, id=list(method="noteworthy", n=2))
      StudRes      Hat      CookD
340_2019  5.189917  0.26231346  1.9052358
389_2019 -1.856182  0.67552437  1.7508552
190_2020  1.250603  0.39897877  0.2581193
206_2020 -4.486238  0.09141525  0.4256386
```

Obrázek 12 **Vlivné body** – numericky byly identifikovány čtyři vlivné body

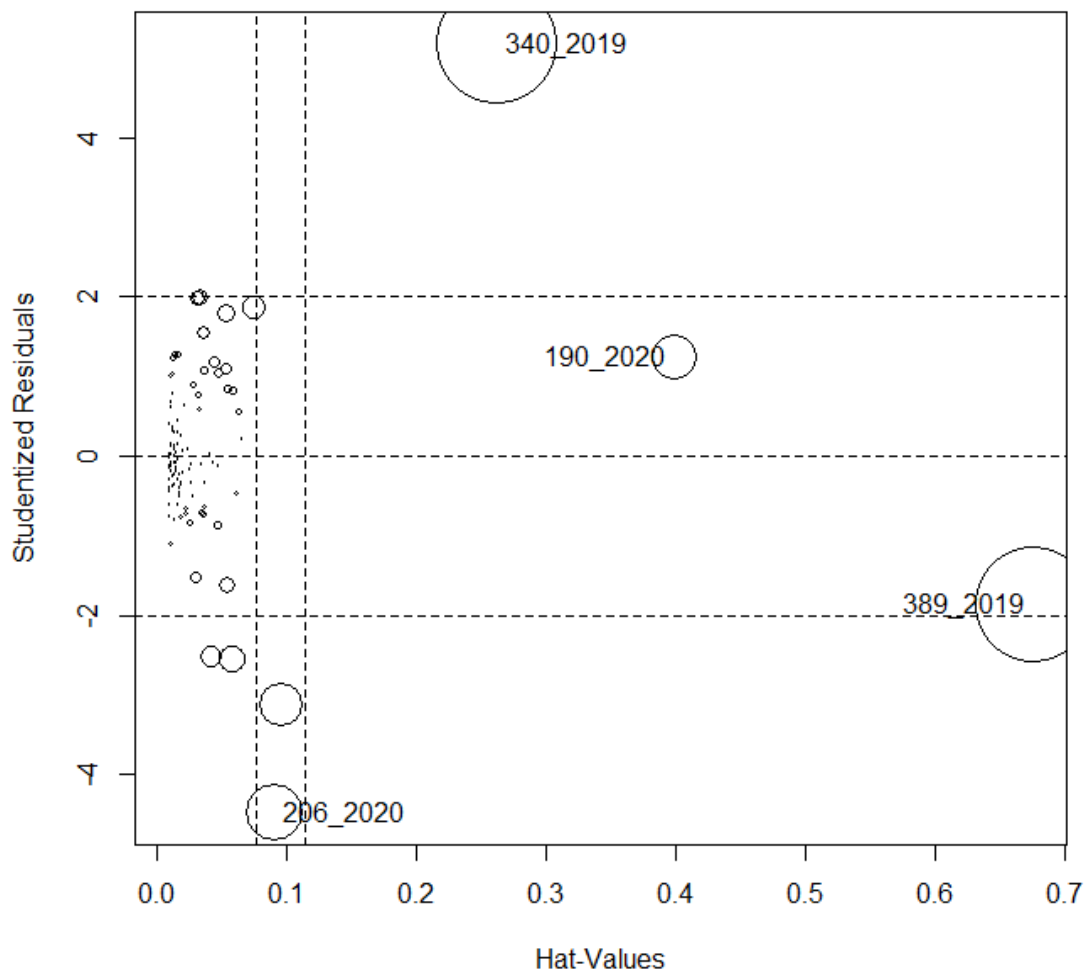
Residuals - raw residual, neupravovaný reziduál, jde o rozdíl naměřené a vypočtené hodnoty.

Rstandard - standardized, standardizovaný reziduál na jednotkovou varianci.

Studentized residuals (StudRes), charakterizuje, jak se změní reziduál v bodě [i], když bod [i] je vynechán při tvorbě modelu, je standardizovaný na jednotkovou varianci.

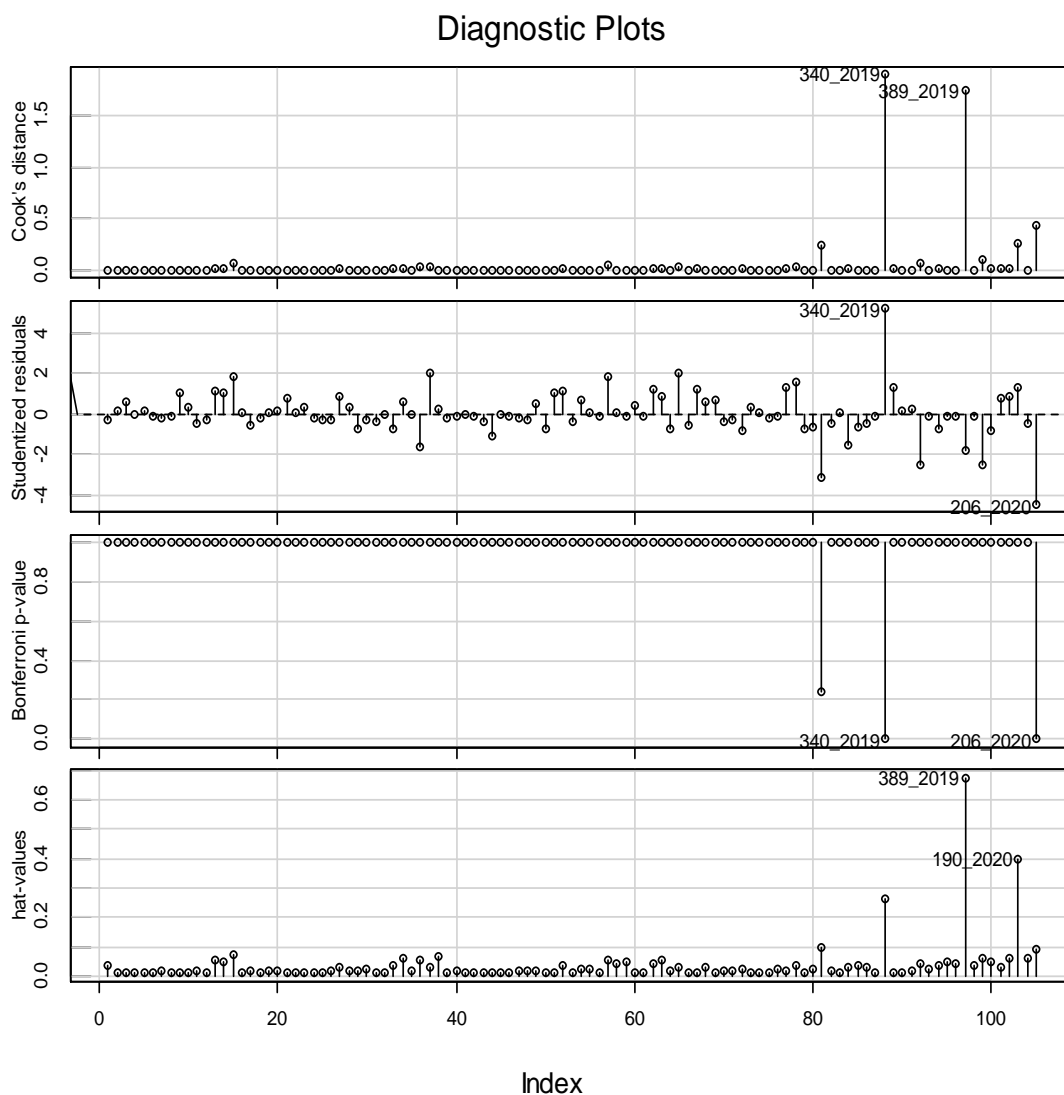
Cook distance (CookD): odráží, o kolik se změní regresní parametry při odstranění bodu [i], pro diagnostiku vlivných bodů.

Hat values (Hat): míra odlehlosti bodu vysvětlujících proměnných, vysvětlovaná do výpočtu nevstupuje, body s vysokou hodnotou hat se budou nacházet i mezi body odlehlými v krabicových grafech. Empirická hodnota, při jejímž překročení, je dobré se případem zabývat: $h_i > 2(k + 1)/n$ [k-počet vysvětlujících proměnných, n - počet vz].



Obrázek 13 **Vlivné body - graficky**

Byly nalezeny čtyři vlivné body: 340_2019, 389_2019, 190_2020, 206_2020. Jedná se o vzorky s velmi vysokou hodnotou $Ns-N$. Jsou to vzorky kapalné. Vzhledem k tomu, že parametr $Ns-N$ koriguje chybu stanovení referenční metodou projevující se zejména u vzorků s vyšším obsahem vlhkosti, je takový výsledek očekávatelný. Když se tyto vzorky z modelu vyloučí, nedojde k významné změně regresních parametrů, jen by bez těchto vzorků model ztratil na síle. Z těchto výsledků vyplývá, že v následujících letech bude nutné dále vyhledávat vzorky s podobnými parametry a do modelu je postupně doplňovat.



Obrázek 14 **Vlivné body - graficky, celkový přehled**

Obrázek 14 dává přehled jednotlivých statistických kritérií použitých pro identifikaci vlivných bodů, vyplývá z něj, že je nutné použít více takových kritérií současně, abychom takové body našli.

Normalita

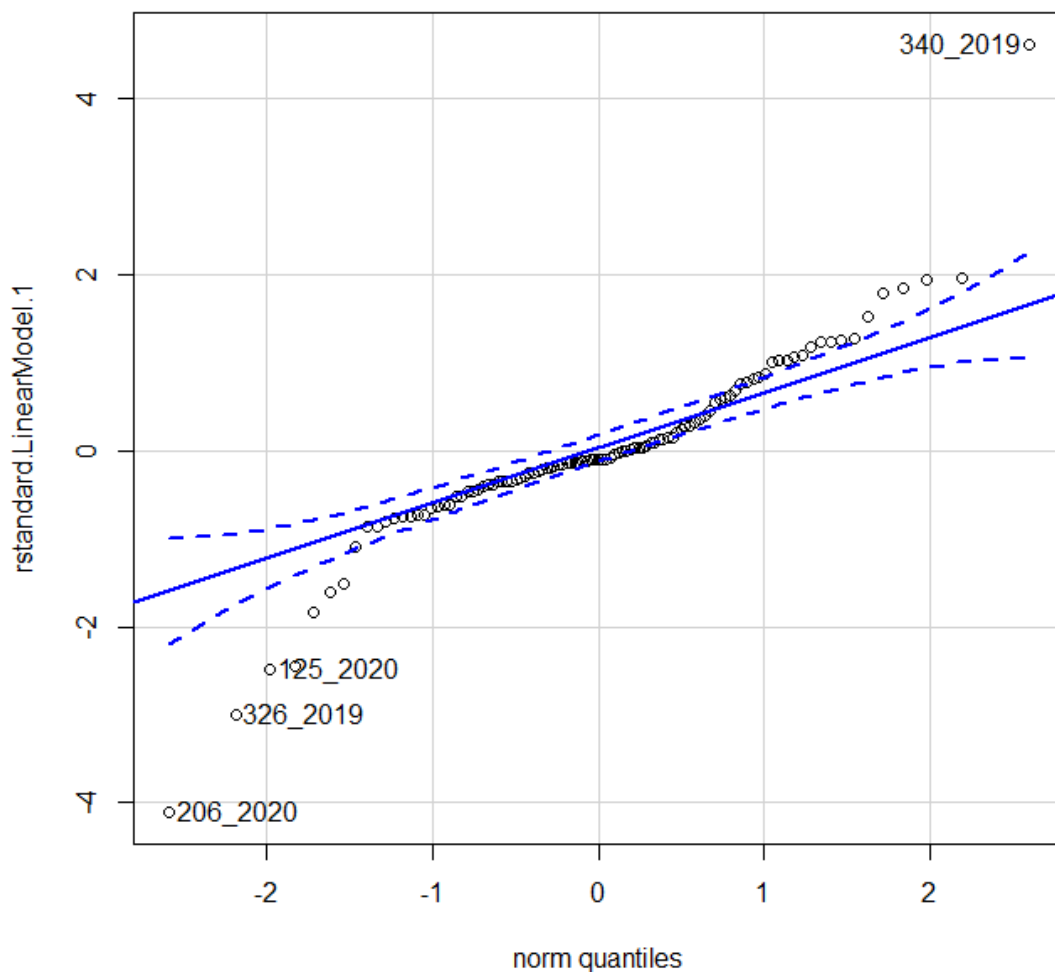
Předpokládá se, že každá hodnota Y pochází z normálního rozdělení. To znamená, že pokud bychom provedli např. 20 měření při stejné hodnotě X , rozdělení takto naměřených Y bude normální.

Takovým způsobem v našem případě postupovat nelze, proto se normalita testuje z reziduálů získaných z regrese a na nich se testuje normalita. Ve velkých souborech dat se nicméně význam normality snižuje.


```
Shapiro-Wilk normality test
data: rstandard.LinearModel.1
W = 0.89817, p-value = 0.0000006944
```

Obrázek 15 Shapiro-Wilk test normality

Zamítáme hypotézu o normalitě dat, protože p-value je menší než 0,05.



Obrázek 16 Q-Q graf, porovnání normality graficky

I z grafického vyhodnocení je patrné, že data příliš neodpovídají normalitě. U přírodních vzorků takový výsledek není neobvyklý.

Homogenita reziduálu

Často se stává, že residuály rostou s rostoucí Y, proto se provádí test heteroskedasticity.

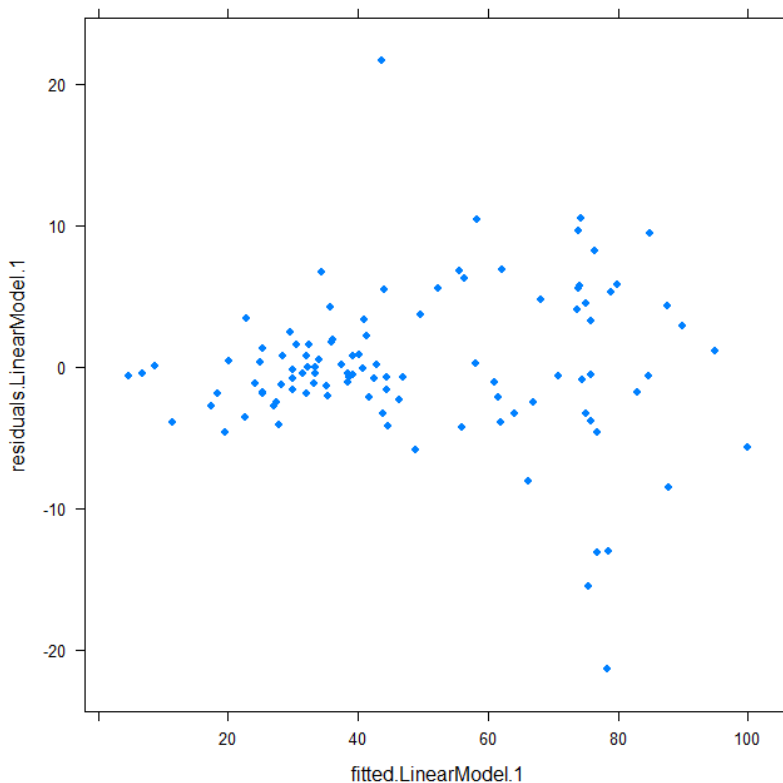
```
> bptest(spallat ~ Cs + Ns + Ns_N, varformula = ~ fitted.values(LinearModel.1),  
+ studentize=FALSE, data=datSLM)
```

Breusch-Pagan test

```
data: spallat ~ Cs + Ns + Ns_N  
BP = 27.779, df = 1, p-value = 0.000000136
```

Obrázek 17 Breusch-Pagan test heteroskedasticity

P-value je menší než 0,05. Dat jsou tedy heteroskedastická. To znamená, že se zvyšující se hodnotou vysvětlované proměnné rostou i hodnoty reziduálů. Předpovědní hodnota modelu je tedy snižena. Takový výsledek může být způsoben jednak kumulací experimentálních chyb nebo značnou rozdílností experimentálních dat daných povahou vzorku. To dobře odpovídá množství různých typů hnojiv zahrnutých do modelu. Jsou zde různé typy čistě minerálních, organo-minerálních, čistě organických hnojiv a to ve formách pevné i kapalné. Vzorky se liší obsahem spalitelných látek, obsahem různých forem dusíku i obsahem vlhkosti. Heteroskedasticita tedy není překvapivá.



Obrázek 18 Vyhodnocení heteroskedasticity graficky

Z grafického vyhodnocení na obrázku 18 je mírná heteroskedasticita regresního modelu patrná, hodnoty reziduálů se zvyšují s hodnotami na ose x, data však nevykazují žádný trend, takže můžeme usoudit, že lineární regresní model dobře popisuje experimentální data. Nicméně si můžeme všimnout mírně zahuštěné oblasti mezi 20–50 % obsahu spalitelných látek. To je způsobeno výběrem vzorků, kdy velká část analyzovaných a následně do modelu zařazených vzorků jsou komposty. Numericky prokázanou heteroskedasticitu bude snad možné v budoucnu odstranit přidáním dalších experimentálních dat do modelu.

Nezávislost

Jedno měření nesmí ovlivňovat následující, reziduály nesmí být autokorelované.

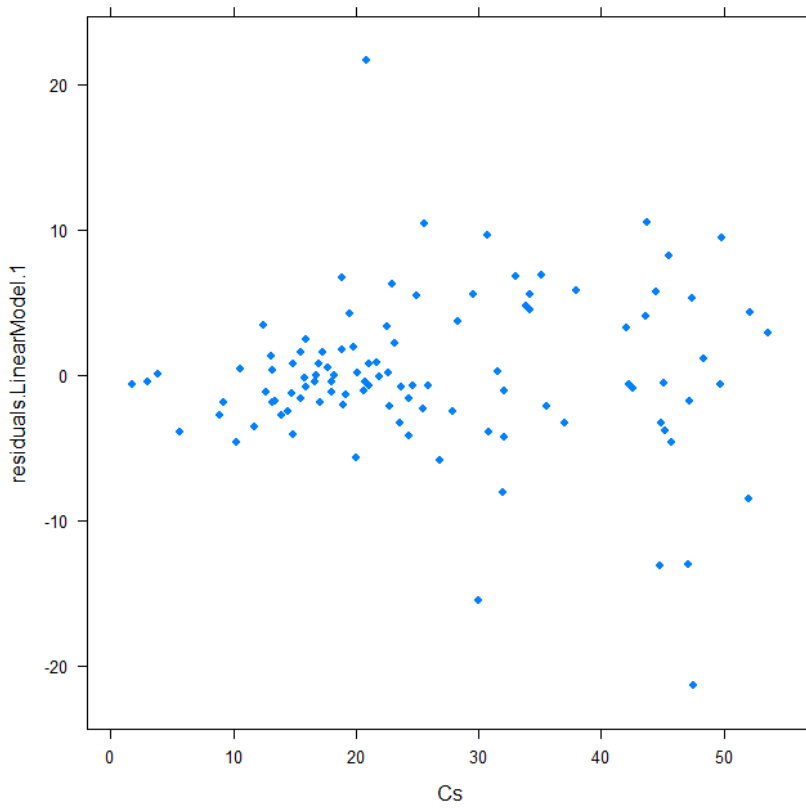
```
> dwtest(spallat ~ Cs + Ns + Ns_N, alternative="two.sided", data=datSLM)

      Durbin-Watson test

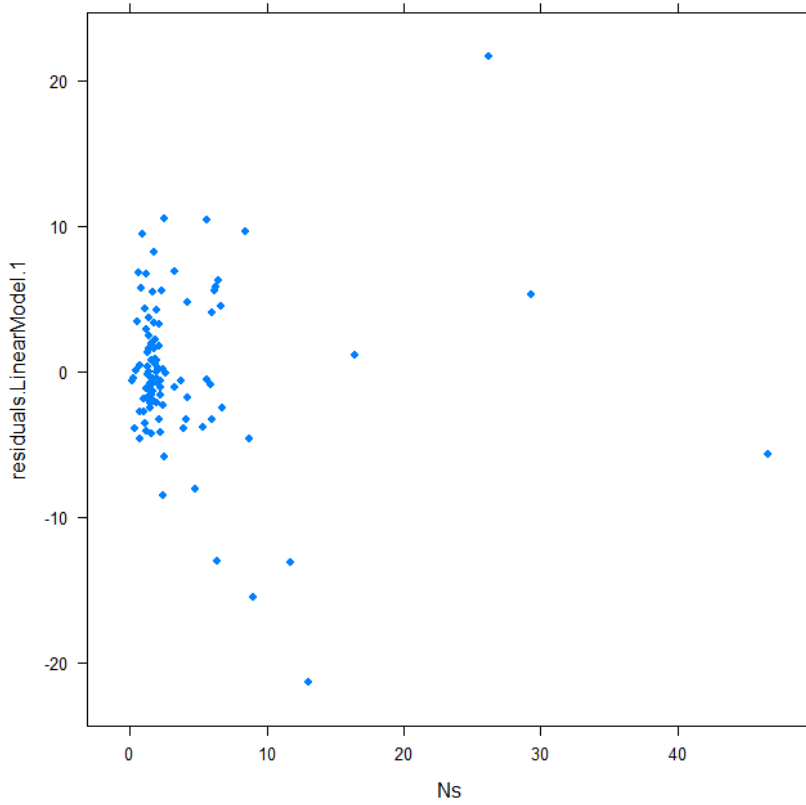
data:  spallat ~ Cs + Ns + Ns_N
DW = 1.5928, p-value = 0.03247
alternative hypothesis: true autocorrelation is not 0
```

Obrázek 19 **Durbin-Watson test nezávislosti, numericky**

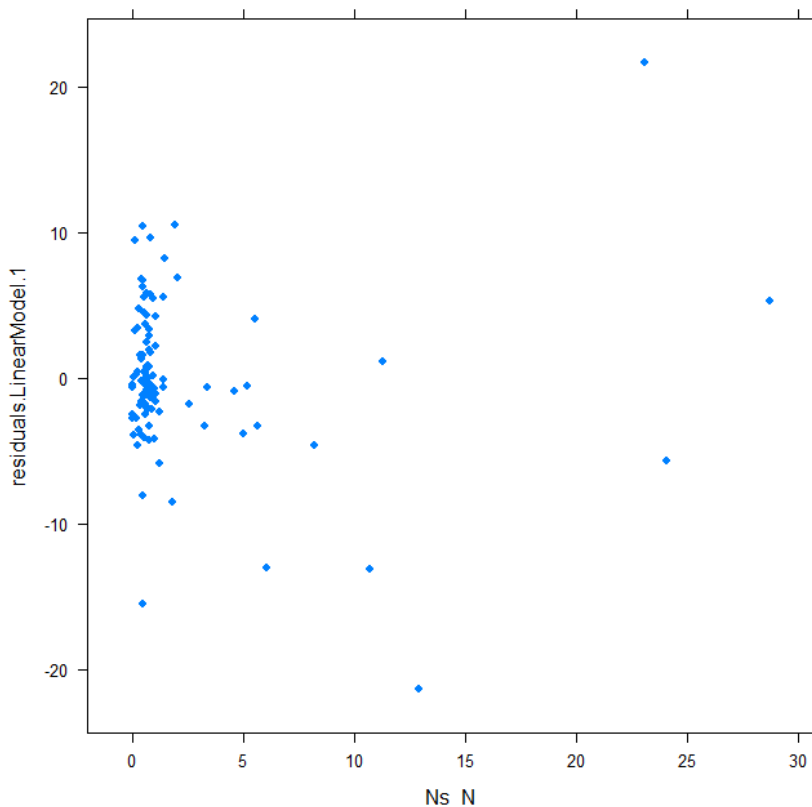
Po provedení testu nezávislosti viz obrázek 19 vidíme, že p-value je menší než 0,05, reziduály jsou pozitivně autokorelované, nicméně hodnota DW-kritéria je blízka 2, to znamená, že tato autokorelace je mírná a bude mít jen malý dopad na výpovědní hodnotu regresního modelu. Autokorelace je patrně způsobena parametry Ns a Ns-N, které popisují koncentrace dusíku. Obsahy dusíku jsou ovšem především v přírodních materiálech zpravidla nízké, a proto se v datech může vytvářet vzor. Doplnění modelu o vzorky s vyššími hodnotami tohoto parametru by pravděpodobně situaci zlepšilo, jedná se hlavně o vzorky organominerálních hnojiv, ve kterých je organická složka (tedy uhlík) zastoupena původním přírodním materiálem a minerální je zpravidla zastoupena chemikálií obsahující dusík.



Obrázek 20 Cs (%), ověření nezávislosti, graficky



Obrázek 21 Ns (%), ověření nezávislosti, graficky



Obrázek 22 Ns-N, ověření nezávislosti, graficky

Z grafů na obrázcích 20, 21 a 22 je patrné, že data nemají žádný vzor a můžeme tedy usuzovat, že jsou nezávislá.

Z předchozích úvah vyplývá, že získaný regresní model tvoří solidní základ pro odhad obsahu spalitelných látek v organických a organominerálních hnojivech. V dalších letech bude však nutné do modelu průběžně doplňovat další data, aby se zvýšila jeho vydatnost. Byly identifikovány tři skupiny vzorků, na které bude nutné se zaměřit. Nejprve jsou to vzorky kapalné, dále pak vzorky organominerální s vysokým obsahem dusíku a jako další skupina jsou to vzorky vykazující vysoké hodnoty Ns a Ns-N. Tyto skupiny se mohou překrývat a jakékoliv rozdělení do těchto skupin tedy nemůže být zcela přesné. Regresní diagnostika ukázala možné problémy s multikolinearitou a porušením předpokladů normality. Rozhodující pro posouzení regresního modelu je ověření správnosti jeho předpovědí na sadě nezávislých dat.

Ověření modelu na sadě nezávislých dat

Na sadě nezávislých vzorků byl ověřován vypočítaný regresní model. V tabulce 2 jsou výsledky měření jednotlivých parametrů, vlastnosti vzorků a regresním modelem vypočítané hodnoty spalitelných látek.

Popisky a vysvětlení jednotlivých sloupců tabulky 2:

Vzorek – číslo vzorku a rok analýzy

Skup – skupenství vzorku (pev = pevné, kap = kapalné)

Spallat – spalitelné látky v % změřené referenční metodou

Cs – uhlík v sušině v % změřený pomocí CN-elementárního analyzátoru

Ns – dusík v sušině v % změřený pomocí CN-elementárního analyzátoru

Ns-N – rozdíl dusík v sušině mínus dusík v původním vzorku

Matr – typ vzorku (komp = kompost, orgmin = organominerální hnojivo, organic = organické hnojivo, sub = pěstební substrát, sep = separát, stat = statkové hnojivo, zem = zemina, wag = kal a sediment, biostim = biostimulant, dig = digestát, hydrol = hydrolyzát, mineral = minerální hnojivo, pel_kun = peletkovaný koňský hnůj, pom_rost_pr = pomocný rostlinný přípravek, ziv_mouc = živočišná moučka, kal = kal, sedim = sediment, cvrcek = hnojivo z cvrčků, sapro = sapropel, výpalky = zbytky po lihovarnické výrobě, hnuj = hnůj, verm = vermikompost, Cerer+guan = cererit s guánem, humin = huminové látky, prir_hnoj = přírodní hnojivo, mrva-kejda = mrva s kejdou, neuvedeno)

Matr_zk – převažující matrice (min = minerální, org = organické, orgmin = organominerální, neuvedeno)

m1701 – hodnoty vypočítané pomocí vytvořeného regresního modelu v %

Tabulka 2 **Zkrácená tabulka výsledků pro ověření modelu**, celá tabulka v Příloze 2

vzorek	skup	spallat	Cs	Ns	Ns_N	matr	matr_zk	m1701
2019_355	kap	57,3	76,2	15,1	14,5	dig	org	126,6
2019_368	pev	73,6	44,8	8,6	0,1	ziv_mouc	org	99,5
2019_371	pev	44,0	21,7	3,2	0,0	kal	org	46,4
2019_372	pev	6,6	2,9	0,2	0,0	sedim	org	6,9
2019_373	pev	8,8	3,7	0,3	0,1	sub	orgmin	8,2
2019_374	pev	28,1	14,5	1,4	0,6	komp	org	27,6
2019_375	pev	44,7	24,6	2,2	0,9	komp	org	45,3

Pro ověření modelu bylo použito 117 vzorků hnojiv, z toho 3× cererit s guánem, 1× hnojivo z cvrčků, 7× digestát, 7× hnůj (dále nespecifikovaný), 1× huminové látky, 1× hydrolyzát, 1× kal, 62× kompost, 4× minerální hnojivo, 2× mrva-kejda, 4× organické hnojivo, 5× organominerální hnojivo, 2× přírodní hnojivo, 1× sapropel, 1× sediment, 4× statkové hnojivo, 6× substrát, 3× vermikompost, 1× lihovarnické výpalky, 1× živočišná moučka.

Z těchto vzorků bylo 100 v pevném skupenství a 17 v kapalném skupenství.

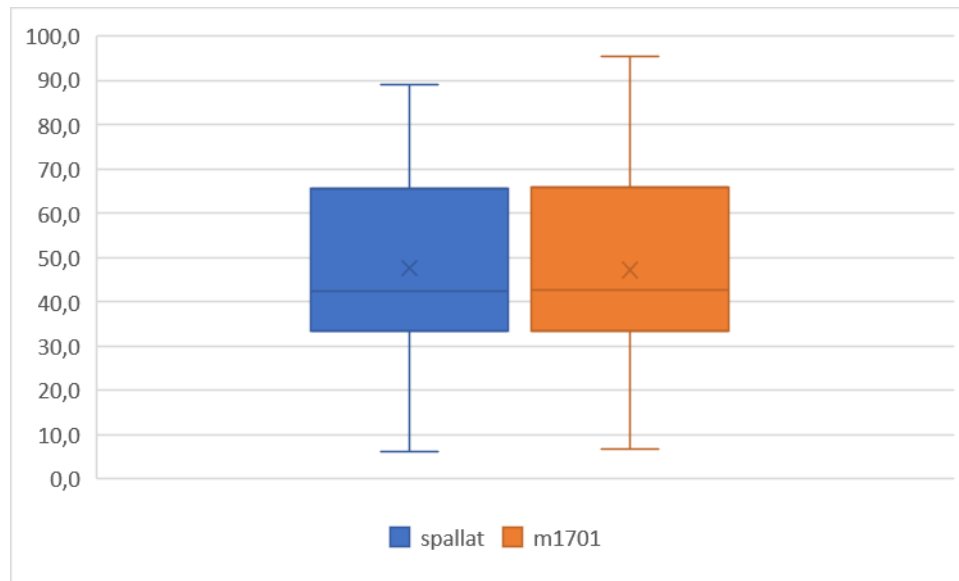
Z hlediska převažující matrice byly 4 vzorky čistě minerální hnojiva, 101 s převažující organickou maticí, 12 vzorků s maticí organickou i minerální.

Z následujícího porovnání byly vyloučeny vzorky, které nesplňovaly kritérium platnosti regresního modelu, tj. nacházely se mimo interval 4-96 % spalitelných látek předpovězených regresním modelem. Vyloučeny tak byly vzorky: 2019_355, 2019_368,

2020_28, 2020_107. Dále byl vyloučen vzorek 2020_63, protože byl ve výběru dvakrát, byl sice dvakrát změřen, ale pro ověření je třeba použít nezávislé vzorky a v tomto případě by došlo k opakování, a tedy k porušení jednoho z předpokladů statistického testování.

Pro vlastní statistické testování bylo tedy využito 112 vzorků.

Oba výběry byly nejprve porovnány graficky pomocí krabicového grafu, tato funkcionality se nachází v MS Excel pouze ve verzi Office 365, krabicové verze ani starší verze MS Office tuto funkcionality nepodporují.



Obrázek 23 **Krabicový graf: porovnání naměřených hodnot spalitelných látek referenční metodou - spallat (%) a hodnot vypočítaných regresním modelem m1701 (%)**

Z grafu na obrázku 23 vyplývá, že oba výběry jsou si velmi podobné, mají podobnou střední hodnotu jak aritmetický průměr, tak i medián. Rozptyly obou výběrů jsou podobné, výběry se liší jen mírně u nejvyšších hodnot. Lze tedy předpokládat shodu rozptylů obou výběrů. Z hlediska rozdělení lze usuzovat, že výběry budou blízké normálnímu rozdělení.

Číselně byly oba výběry porovnány pomocí přehledových statistik (MS Excel)

<i>spallat</i>		<i>m1701</i>	
Stř. hodnota	47,66074	Stř. hodnota	47,16725
Chyba stř. hodnoty	2,036896	Chyba stř. hodnoty	1,985083
Medián	42,56035	Medián	42,80017
Modus		Modus	
Směr. odchylka	21,55648	Směr. odchylka	21,00815
Rozptyl výběru	464,6817	Rozptyl výběru	441,3423
Špičatost	-0,93814	Špičatost	-0,84273
Šikmost	0,302691	Šikmost	0,343366
Rozdíl max-min	82,976	Rozdíl max-min	88,48821
Minimum	6,204	Minimum	6,886487
Maximum	89,18	Maximum	95,3747
Součet	5338,003	Součet	5282,732
Počet	112	Počet	112
Hladina spolehlivosti (95,0%)	4,036244	Hladina spolehlivosti (95,0%)	3,933575

Obrázek 24 Přehledové statistiky výběrů *spallat* a *m1701*

Potvrzuje se, že oba výběry jsou velmi podobné.

Shoda rozptylů obou výběrů byla otestována pomocí F-testu (MS Excel).

Dvouvýběrový F-test pro rozptyl

	<i>spallat</i>	<i>m1701</i>
Stř. hodnota	47,66074	47,16725
Rozptyl	464,6817	441,3423
Pozorování	112	112
Rozdíl	111	111
F	1,052883	
P(F<=f) (1)	0,393259	
F krit (1)	1,368324	

Obrázek 25 Dvouvýběrový F-test pro rozptyl

Vypočítané F kritérium 1,052883 je menší než kritická hodnota 1,368324, rozptyly obou výběrů jsou shodné. Můžeme přistoupit k testu střední hodnoty.

Shoda středních hodnot obou výběrů byla porovnána pomocí dvouvýběrového párového t-testu na střední hodnotu a bylo provedeno pomocí MS Excel.

Při tomto testu se využívá faktu, že pokud máme dvě sady dat, každá pořízená jinou metodou na stejných vzorcích, rozdíly mezi metodami jsou zanedbatelné, pokud nejsou rozdíly statisticky významně odlišné od nuly.

Vytvoříme tedy novou sadu dat z rozdílů jednotlivých párů výsledků dle vzorce:

$$D_i = x_i - y_i$$

Kde

D_i je rozdíl i -tého páru stanovení

x_i je výsledek první metodou i -tého páru stanovení

y_i je výsledek druhou metodou i -tého páru stanovení

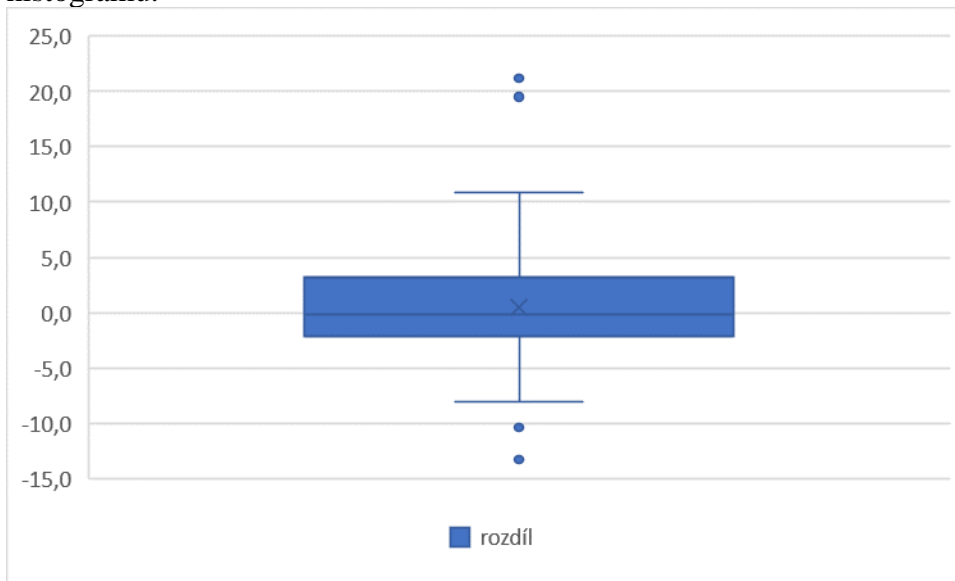
V následující tabulce na obrázku 26 je přehledová statistika nové sady dat z rozdílů párů stanovení.

<i>D_i (rozdíl)</i>	
Stř. hodnota	0,493487
Chyba stř. hodnoty	0,473862
Medián	-0,21738
Modus	
Směr. odchylka	5,014888
Rozptyl výběru	25,14911
Špičatost	3,919484
Šikmost	0,868145
Rozdíl max-min	34,49543
Minimum	-13,2633
Maximum	21,23208
Součet	55,27053
Počet	112
Hladina spolehlivosti (95,0%)	0,93899

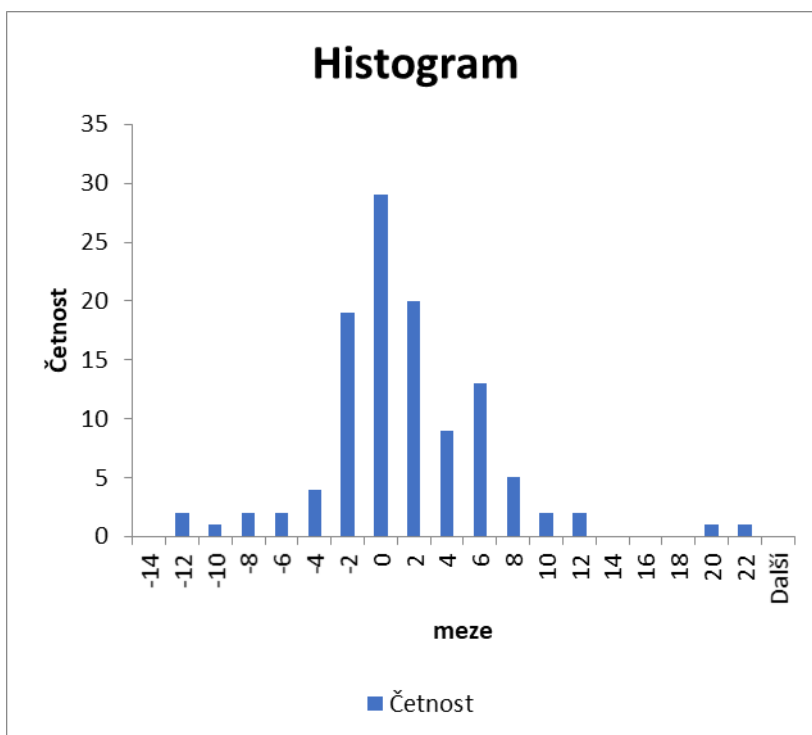
Obrázek 26 **Přehledová statistika rozdílů párů stanovení**

Z parametrů šikmost a špičatost lze usoudit, že nový soubor dat je poměrně symetrický, byť poněkud vychýlený doprava, hodnota šikmosti by měla být blízká nule. Ze špičatosti lze usoudit, že soubor bude blízký normálnímu rozdělení, protože soubor s normálním rozdělením by měl mít špičatost rovnou 3.

Graficky si nový soubor můžeme zobrazit opět pomocí krabicového grafu, a navíc ještě histogramu.



Obrázek 27 Krabicový graf: rozdílů párů stanovení



Obrázek 28 Histogram: rozdílů párů stanovení

Na základě provedených úvah můžeme prohlásit, že podmínky pro provedení párového t-testu jsou splněny.

Dvouvýběrový párový t-test na střední hodnotu byl proveden pomocí MS Excel.

Dvouvýběrový párový t-test na střední hodnotu

	<i>spallat</i>	<i>m1701</i>
Stř. hodnota	47,66074	47,16725
Rozptyl	464,6817	441,3423
Pozorování	112	112
Pears. korelace	0,972565	
Hyp. rozdíl stř. hodnot	0	
Rozdíl	111	
t Stat	1,041414	
P(T<=t) (1)	0,149973	
t krit (1)	1,658697	
P(T<=t) (2)	0,299947	
t krit (2)	1,981567	

Obrázek 29 Dvouvýběrový párový t-test na střední hodnotu

Přijímáme hypotézu o nulovém rozdílu párů hodnot, protože vypočtené statistické kritérium $t_{Stat}=1,041414$ je menší než oboustranná kritická hodnota Studentova rozdělení $t_{krit}(2)=1,981567$. Regresní model tedy poskytuje stejné výsledky jako referenční metoda.

Dále bylo porovnání provedeno pomocí lineární regrese v programu MS Excel

	Chyba		Hodnota	Dolní	Horní	Dolní	Horní	
	Koeficienty	stř. hodnoty						P
Hranice	1,993158	1,129868	1,764063	0,080498	-0,24597	4,232292	-0,96852	4,954842
<i>spallat</i>	0,947826	0,021616	43,84777	1,68E-71	0,904988	0,990665	0,891164	1,004488

Obrázek 30 Lineární regrese - hodnocení úseku (Hranice)

Na obrázku 30 vidíme, že dolní 95% a horní 95% mez intervalu spolehlivosti $(-0,24597;4,232292)$ v sobě zahrnuje nulu. Nemůžeme tedy zamítnout hypotézu, že úsek (Hranice, Koeficienty) je roven nule, a tedy musíme provést i druhou regresi, kde prohlásíme, že regresní křivka prochází nulou.

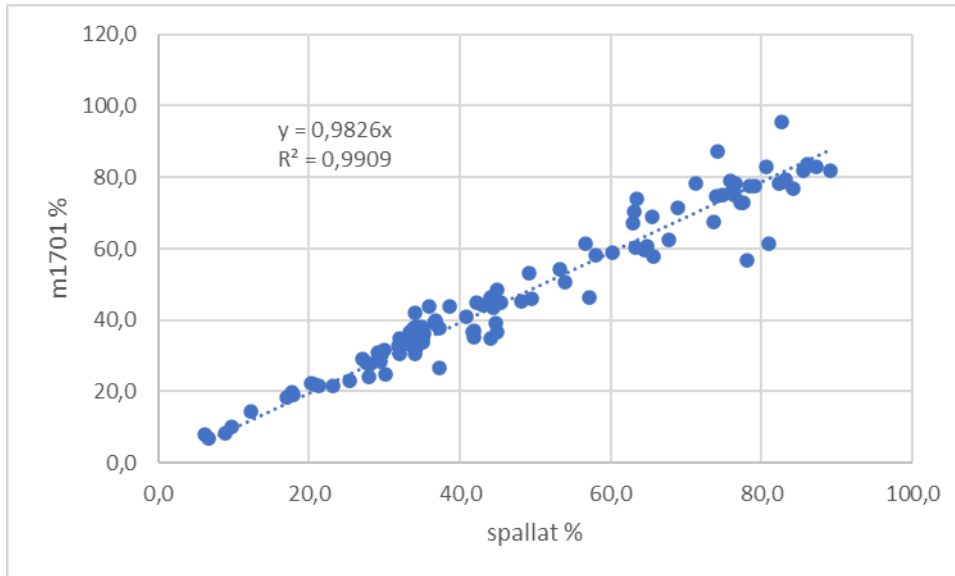
	Chyba		Hodnota	Dolní	Horní	Dolní	Horní	
	Koeficienty	stř. hodnoty						P
Hranice	0							
<i>spallat</i>	0,982597	0,008959	109,6775	5,3E-115	0,964844	1,000349	0,959116	1,006077

Obrázek 31 Lineární regrese - hodnocení směrnice

Na obrázku 31 vidíme, že směrnice vypočítané regresní přímky je 0,982597. Vypočítané dolní a horní meze intervalu spolehlivosti v sobě zahrnují hodnotu 1, proto můžeme

prohlásit, že hodnoty naměřené referenční metodou jsou stejné jako vypočítané pomocí regresního modelu.

Grafické vyhodnocení



Obrázek 32 **Porovnání obsahů spalitelných látek na sadě nezávislých vzorků**, kde spallat (%) byly naměřeny referenční metodou a m1701 (%) vypočítány pomocí regresního modelu

Na obrázku 32 je hodnota směrnice 0,9826. Hodnota koeficientu determinace R^2 je 0,9909, tato hodnota vyjadřuje, jaké procento základního souboru daný regresní model popisuje, v tomto případě to je 99,09 %. Takový výsledek naznačuje velkou předpovědní sílu regresního modelu a jeho velkou robustnost. Dvouvýběrový párový t-test i lineární regrese potvrdily, že model správně předpověděl hodnoty spalitelných látek na sadě nezávislých vzorků.

Mělo by být poznamenáno, že výběr parametrů pro výpočet spalitelných látek z hodnot celkový uhlík a celkový dusík změřených pomocí elementárního analyzátoru byl prováděn v návaznosti na ekonomičnost celého procesu. Smyslem tedy je vyšší využití dat získaných pomocí této instrumentace a zároveň úspora práce a času daná možností nestanovovat už spalitelné látky klasickou metodou. V našem případě je konfigurace použitého přístroje (umožňuje stanovení jen C a N) i příčinou, proč do modelu byly zahrnuty jen parametry dusík a uhlík. Je zjevné, že při stanovení spalitelných látek bude za úbytek hmoty spalováním zodpovědná přítomnost síry ve vzorku. Pokud bychom chtěli regresní model ještě více zpřesnit, parametr síry by měl být přidán do regresní rovnice. Toto zpřesnění už pravděpodobně bude pouze minimální. Pokud např. vezmeme v úvahu kompost jako nejčastěji analyzovaný materiál, lze zhruba říci, že obsah celkového uhlíku v sušině bude v desítkách procent, obsah celkového dusíku v sušině bude v jednotkách procent a obsah celkové síry v sušině bude v desetínách procent. Pokud si tedy tyto hypotetické výsledky promítneme do hodnoty obsahu spalitelných látek, chyba korigovaná tímto způsobem bude na úrovni desetín až nižších jednotek

procent obsahu spalitelných látek. Vliv koncentrace síry na správnost stanovení spalitelných látek tedy bude asi o dva řády nižší, než vliv koncentrace uhlíku a přibližně desetkrát nižší než stanovení dusíku. Lze tedy uvažovat, že vliv síry bude podobný jako parametru Ns-N. Je možné, že pokud by se síra ve vzorku vyskytovala např. ve formě rozpuštěného H₂S, pak u kapalných vzorků a u vzorků s vysokým obsahem vlhkosti, případně u vzorků statkových hnojiv, by bylo nutné zavést ještě obdobný parametr korigující ztrátu síry během předsušování při 105 °C Ss-S (síra v sušině mínus síra v původním vzorku). Vzhledem k tomu, že instrumentace schopná takových analýz je významně nákladnější než instrumentace použitá pro tuto práci, chybu způsobenou absencí tohoto parametru tedy zanedbáváme. Teoreticky by bylo možné stanovit síru jinými metodami, ale z praktických možností přichází v úvahu jen kombinace rozklad lučavkou královskou s koncovkou ICP OES. Takový krok by však významně zvyšoval cenu stanovení a šel by proti smyslu celé práce.

Didaktická část

Inspirací pro tuto práci byl pro mě kurs infračervené spektroskopie. Na první pohled je zde jediná souvislost, a to použití nedisperzivního infračerveného detektoru pro stanovení CO₂ v elementárním analyzátoru. Bylo to jinak.

V této části bych se chtěl podělit o způsob, jakým jsem došel k myšlence, že je možné matematiku využít namísto fyzické práce. Jedná se mi o vnitřní obraz situace, jak jsem na ni v době vzniku nahlížel a jestli je možná přenositelnost takové zkušenosti do pedagogické praxe.

Ten zážitek byl vlastně docela prostý. Potřeboval jsem se naučit ovládat spektrometr pro blízkou infračervenou oblast tzv. NIRS. Základním principem této metody je změření vzorků referenční metodou a zároveň infračerveného spektra. Spektrum se skládá z řady bodů s různým signálem a v této oblasti je bez charakteristických markantů. Aby bylo možné taková data použít pro měření konkrétní proměnné, musí se použít statistické metody známé jako multiregrese. Typické je, že v případě této metody jsou pro výpočet použity řádově desítky spektrálních bodů, které pak slouží jako vysvětlující proměnné, ke kterým je v rámci kalibrace třeba nalézt regresní koeficienty. Strih. O pár měsíců později jsem upravoval data z elementární analyzátoru, který ale umí změřit jen dvě proměnné zároveň (uhlík a dusík). Zde nastal můj okamžik, kdy „přišel“ nápad, spojilo se to. Neskrývají se ještě další informace v datech naměřených elementárním analyzátozem? Co takhle spalitelné látky, vždyť se ty vzorky také spalují. Co se stane, když použiji multiregresi stejně jako u NIRS. Tak jsem to zkusil.

Bez toho abych absolvoval kurz infračervené spektroskopie, zálibě ve statistice a obecně v číslech, bych pravděpodobně na podobnou myšlenku nepřišel. Bylo třeba řady zážitků, zkušeností a informací, které do té doby zdánlivě bez užitku kolovaly v mé hlavě, aby mohl nastat ten moment, kdy myšlenka dostala takový tvar, aby byla realizovatelná ve výpočetním softwaru.

Výsledkem mých úvah je hypotéza, že potřebujeme mít zdroj inspirací. Takovým zdrojem může být nová informace, zážitek, obraz, vůně v podstatě cokoliv. V určité fázi vznikne přetlak a informace, pocity, obrazy, zážitky začne mysl libovolně kombinovat a dělá to zcela automaticky a nevědomě. My pak ten okamžik, kdy se změť obrazů a nesouvislých myšlenek promění ve strukturu, nazýváme nápad. V této souvislosti mě napadá věta „cogito ergo sum“, ta proměna ve strukturu je výsledkem spojování. Pokud tedy spojujeme, myslíme a tzv. přichází nápady, to určuje, kdo jsme. Takhle tedy nyní chápu pojem kognice.

Na této obecné úrovni na základě analogie chápu tedy svůj zážitek jako dobře použitelný pro vzdělávání druhých a myslím, že ani nezáleží na věku. Vystavování žáků stejným situacím by mělo vést ke stejným výsledkům u nich, stejně jako u mě. Já jsem také spojoval – myslel. Předkládání materiálů, jež vzbuzují představivost, by mělo být blahodárné bez ohledu na věk, a tedy mělo by být účinné jak pro žáky základních škol, tak pro žáky škol středních, aby rozvíjelo jejich myšlení. Myšlení rovná se spojování. Žáci by měli už od útlého věku být vystavováni situacím, ve kterých budou spojovat. Děti mají mít příležitost k vytváření (konstruování) matematických souvislostí, a to nejen

k využívání hotových vzorců lidského myšlení.⁸ Čím více budou mít takových zážitků, tím snadněji se budou vyrovnávat se situacemi v jejich budoucím osobním životě i profesním životě.

Na úrovni konkrétní už bude situace poněkud odlišná a bude třeba odlišit jaký druh informace má význam pro studenta gymnázia, střední odborné školy a základní školy.

Ekologická témata: půda, organická hmota (gymnázium, SŠ, ZŠ, VŠ)

Vztah organické hmoty v půdě k jejím produkčním a mimoprodukčním funkcím je tématem typickým pro mezioborová studia. Uplatní se v chemii, přírodopisu, základech ekologie i v okruzích pracovních činností týkajících se pěstitelství. Pokud bychom se věnovali erozi, je možné s tímto tématem pracovat i v zeměpisu. Konec konců půda je erodovaná podložní horninou.

Z hlediska využití tématu v pedagogické praxi by velmi dobře fungovalo zadávání seminárních prací a prezentací. Výhodou je snadná uchopitelnost a představitelnost, všichni znají půdu, někdy se s ní setkali, je obvyklé pěstování okrasných rostlin v domácnostech. Velká část rodin se věnuje zahrádkaření a problematiku pěstování a podmínek pro dosažení kýženého efektu zná. Zároveň je možné narazit i na konflikty různých představ o tématu.

Souvisí i problematika odpadů, kde problematika kompostování je jednou z možností zbavování se organických zbytků jak z domácností, tak ze zahrádek i ze zemědělských a průmyslových případně potravinářských výrob.

S problematikou odpadů souvisí i energetika založená na biosložkách. Je možné se věnovat výrobě biopaliv např. bionafty jako metyl esterů nenasycených mastných kyselin organického původu. Jaký vliv bude mít odebrání uhlíku z přírodních zdrojů? Opravdu je biopalivo obnovitelný zdroj energie? Jaký vliv má produkce biopaliv na obsah a strukturu organické hmoty v půdě?

Možnosti použití tohoto tématu je velmi široké.

Matematika – využitelná pro gymnázium, vysoké školy

Z hlediska použité matematiky a softwaru je asi vhodné říct, že to není téma pro základní školu. Statistické metody použité v této práci patří mezi pokročilejší a ani na gymnáziích nebývá obvyklé se tomuto tématu věnovat do takové hloubky. Nicméně pro zapálené přírodovědce a ekology bych už na gymnáziu doporučil seznámení se základními statistickými operacemi. Velmi vhodné by bylo seznámení se základy statistického testování, protože umožňuje rozvoj přírodovědeckého a logického myšlení. Jde o práci s důkazy. Zcela zásadní je pochopení nejednoznačnosti světa a reality, které můžeme uchopit pouze pomocí tzv. vědecké metody. Jejím základem je právě důkaz. Statistické testování nám právě takový důkaz dává do rukou.

Pro gymnazisty bych doporučil základní seznámení s analytickými nástroji v softwaru MS Excel. Tento software je velmi rozšířený, a tedy snadno dostupný a dnes už s nástroji sady MS Office běžně zacházejí i mladší žáci. Pro tento software je dostupná celá řada nápověd a tutoriálů dostupných online včetně praktických příkladů. Pro základní

pochopení toho, co je to přírodovědný důkaz a jak tedy funguje vědecká metoda je tento software skvělou pomůckou.

Práce ve statistickém softwaru R je oproti excelu už velmi pokročilá a sofistikovaná. Principem je práce v konzoli, kdy si pomocí příkazů vyvoláváme jednotlivé funkce a moduly a zcela konkrétně si programujeme (scripty) výpočet nebo graf, který potřebujeme. Práce je docela náročná, vyžaduje znalost syntaxe a konkrétních příkazů, trénink může trvat v řádu měsíců a let. Taktéž vyžaduje komplexní znalost statistických teorií. Tento software je běžně využíván vědeckými pracovníky na vysokých školách i mimo ně, případně studenty vysokých škol. V rámci balíku tohoto softwaru existuje modul R-commander, který významně zjednodušuje používání. V modulu R-commander není nutné programování scriptů. Potřebné statistické funkce jsou už předprogramovány a uživatel jen vyplňuje kolonky, zaškrťává a dosazuje proměnné. Stále je potřebná znalost statických funkcí, ale uživatel se nemusí zabývat specifickou syntaxí potřebnou pro psaní scriptů. Tato syntax není jednoduchá a mnoho začínajících potenciálních uživatelů odradí. Já sám jsem nebyl výjimkou. Až možnost použití modulu R-commander mi ukázala výhody tohoto softwaru. Dlužno podotknout, že tento modul neobsahuje naprosto všechny funkce potřebné pro statistickou analýzu, proto je vhodné se seznámit se základy psaní scriptů, aby si uživatel mohl doplnit funkce, které potřebuje. V této práci jsem tak použil příkaz „> pairs(jméno datového souboru)“⁷, který vygeneroval dvojice grafů jednotlivých proměnných, a umožnil tak jejich snadné porovnání. Pro začátečníka tak jádro práce leží v používání modulu R-commander a menší jednodušší scripty si jen doplňuje. V této podobě by bylo možné hraniční využití tohoto softwaru na gymnáziích. Pro žáky základních škol tento software nemá význam.

Přístroje – využitelné pro VŠ, odborné SŠ, gymnázia

V této práci byla využívána běžně dostupná laboratorní technika, která je standardem na vysokých i středních školách chemického směru. Na gymnáziích taková technika bude výjimečně, ale není vyloučeno, že při troše kreativity a představivosti by bylo možné si pomoci i ze směrů nečekaných. Pro stanovení spalitelných látek se totiž používají váhy, sušárny a pece. Váhy a sušárny v gymnaziálních laboratořích budou snadno dostupné. S muflovou pecí by ale mohl být problém. Nicméně třeba by stačilo se podívat do výtvarné dílny, kde by se pec na vypalování keramiky mohla vyskytovat a při troše snahy by mohlo být možné ji přeprogramovat tak, aby udržovala teplotu kolem 550 °C. V rámci studentských prací by tak stanovení spalitelných látek mohlo být tou metodou, která poskytne výsledky pro studentem zpracovávané téma. V rámci takové práce by si pak studenti vyzkoušeli celou řadu praktických činností a museli by řešit technické potíže. Tyto zkušenosti pak velmi dobře využijí v budoucím povolání.

V případě, že se ve škole nenachází muflová pec ani v keramické dílně, je možné alternativně použít i obyčejný kahan a spalovací kelímek. V takovém případě ale bude třeba upravit metodiku experimentu tak, aby poskytoval alespoň přibližné, ale stále přijatelné výsledky. Stanovení spalitelných látek pak provedeme tak, že navážíme vzorek do spalovacího kelímku a po vysušení v sušárně při 105 °C ho spálíme ve spalovacím kelímku nad kahanem se sítkou s keramickou vrstvou. Kahan i síťka s keramickou vrstvou jsou standardní součástí vybavení jakékoliv laboratoře a v případě že nejsou,

nepředstavují takové položky závažný zásah do rozpočtu školy. Problém by tedy ještě mohla znamenat potřeba sušárny. Taková zařízení určená do laboratorního prostředí bývají nákladná a nemusí být jimi školní laboratoř vybavena. I zde je ale možnost projevit kreativitu pedagoga a nahradit sušárnu například obyčejnou kuchyňskou horkovzdušnou troubou. Kelímek by pak bylo třeba před sušicí fází překrýt filtračním papírem tak, aby proud vzduchu papír neodfoukl a zároveň aby proud vzduchu nerozfoukal vzorek po vnitřním prostoru horkovzdušné trouby. Podstatným parametrem horkovzdušné trouby bude možnost regulovat teplotu tak, aby byla alespoň přibližně kolem 100 °C. Velmi vhodná by byla také možnost regulace otáček ventilátoru, ale ne nezbytná. Z didaktického hlediska by bylo vhodné celoskleněné provedení, aby žáci mohli po celou dobu sušení vzorku pozorovat jeho změny. To by bylo také asi největší devizou celé varianty stanovení spalitelných látek ve spalovacím kelímku nad kahanem. Tepelné změny materiálů dokáží být fascinující a využití těchto vizuálních stimulů může být pro žáky přínosné například z hlediska motivace.

Je vhodné připomenout, že se tato práce zabývá stanovením uhlíku v organických materiálech. Výše navržený postup bude pravděpodobně fungovat pro všechny možné materiály s obsahem uhlíku ve formě organických sloučenin. Tato práce má však užší zaměření a zabývá se především organickými hnojivy a jim podobnými nebo příbuznými materiály. Dále se tedy budeme uvažovat jen materiály jako jsou komposty, půda, organické zbytky po sklizni a podobně.

V praktické části této práce jsem se zabýval stanovením uhlíku a dusíku pomocí CN-analyzátoru a vytvořil jsem rovnici pro výpočet spalitelných látek z dat naměřených právě tímto analyzátozem. Celý postup však také můžeme obrátit a ze spalitelných látek vypočítávat obsah uhlíku ve zkoumaném materiálu. Zatímco vytvořená regresní rovnice je určena především pro laboratorní použití, pro didaktické účely je třeba model zjednodušit. Takovou možností je ohlédnout se po způsobu jakým regresní model vznikl.

Model m1003 – didaktické využití

Na počátku jsem jen opakoval pokus, který je dobře známý a dlouhodobě využívaný. Tedy modeloval jsem spalitelné látky jako funkci koncentrace uhlíku, jak je vidět na následujícím obrázku.

	Koeficienty	ba	stř. hodn	t Stat	Hodnota P	Dolní 95%	Horní 95%	Dolní 99,0%	Horní 99,0%
Hranice	0	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Cs	1,822898	0,032756	55,65034	3,24E-79	1,757941	1,887855	1,736948	1,908848	

Obrázek 33 Cs - regresní model m1003, konst. = 0

Pokračoval jsem zpřesněním modelu, kdy jsem do něj přidal kromě uhlíku i dusík viz obrázek 34.

	Koeficienty		ba	stř. hodn	t Stat	Hodnota P	Dolní 95%	Horní 95%	Dolní 99,0%	Horní 99,0%
Hranice	0	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####	#####
Cs	1,691062	0,032937	51,34257	3,37E-75	1,62574	1,756385	1,604623	1,777502		
Ns	0,948978	0,135109	7,023822	2,39E-10	0,681022	1,216934	0,594398	1,303558		

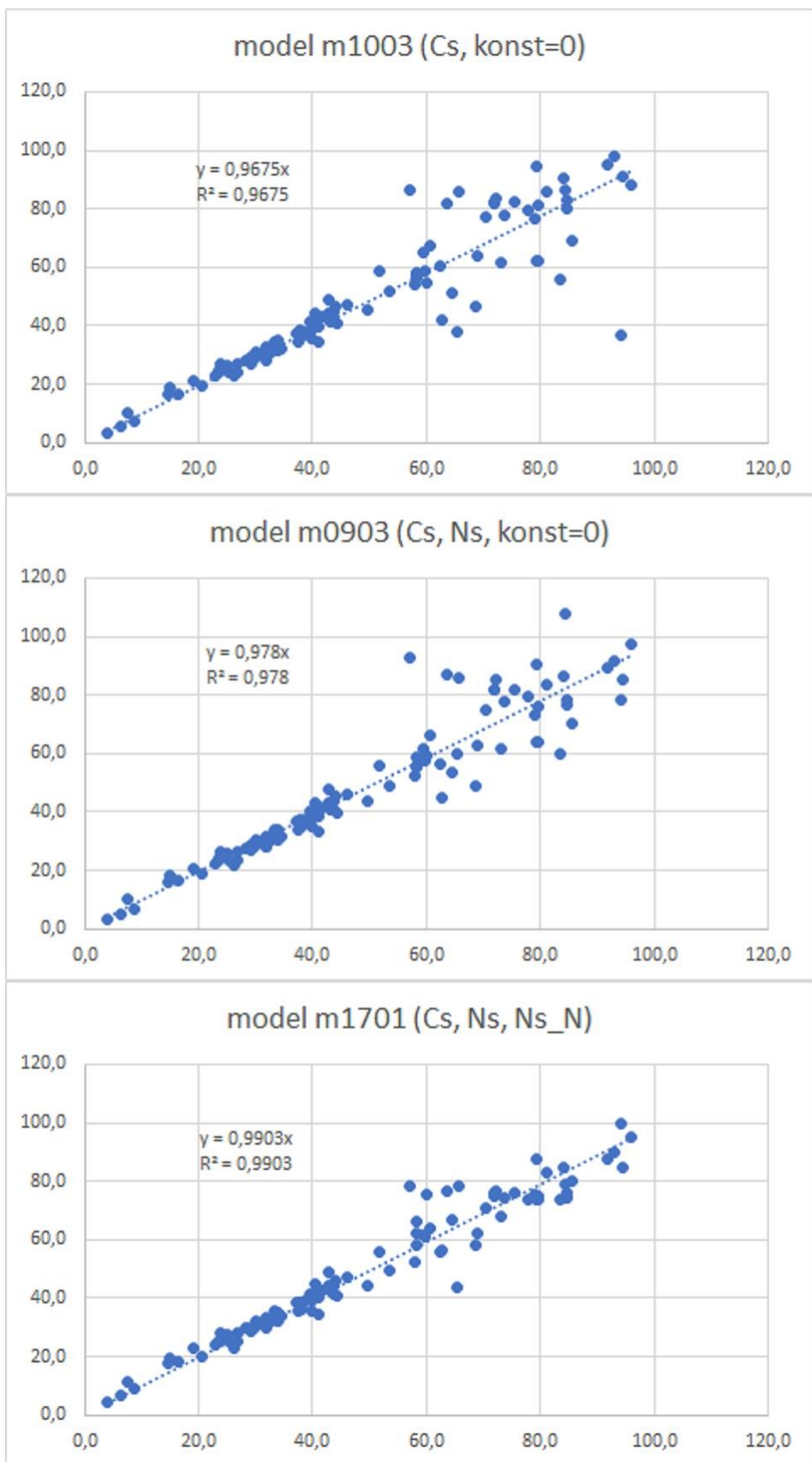
Obrázek 34 Cs, Ns - regresní model m0903, konst. = 0

Následně jsem po sérii pokusů dospěl k finálnímu regresnímu modelu, který je také hlavním výstupem této práce, kdy jsem do modelu zařadil uhlík, dusík a parametr rozdíl dusík v sušině minus dusík v původní hmotě. Z důvodů matematických bylo důležité ve finálním modelu zachovat parametr Hranice = posun po ose y. Protože tento obrázek se už v práci vyskytuje, je v tomto kontextu následující obrázek 35 použit pouze jako ilustrační a s některými vypuštěnými údaji.

	Koeficienty		ba	stř. hodn	t Stat	Hodnota P
Hranice	1,503709	1,261259	1,192228	0,235966		
Cs	1,626536	0,043911	37,04129	1,37E-60		
Ns	2,969736	0,216066	13,74458	7,3E-25		
Ns_N	-3,01385	0,290241	-10,3839	1,28E-17		

Obrázek 35 Cs, Ns, Ns_N - regresní model m1701

Všechny tři modely jsou graficky porovnány na následujícím obrázku 36. Model m1003 má směrnici rovnou 0,9675 a koeficient determinace roven 0,9675. Model m0903 má směrnici rovnou 0,978 a koeficient determinace roven 0,978. Finální regresní model m1701 má směrnici rovnou 0,9903 a koeficient determinace 0,9903.



Obrázek 36 **Grafické porovnání modelů**, na ose x jsou spalitelné látky referenční metodou (%) na ose y jsou vypočítané obsahy spalitelných látek pomocí regresních modelů (%)

Z grafického porovnání viz obrázek 36 a z numerického vyhodnocení zmíněných regresních modelů je zjevné, že se zvyšující se komplikovaností modelů vzrůstá vysvětlovací síla modelu. Data jsou lépe uspořádána kolem regresní přímky a stoupají hodnoty směrnice a koeficientu determinace.

Z didaktického hlediska však si můžeme povšimnout, že u všech třech modelů nejsou směrnice ani koeficient determinace příliš rozdílné a chyba způsobená využitím zjednodušeného modelu tak nebude podstatná. Pro odhad koncentrace uhlíku po vysušení a spálení ve spalovacím kelímku nad kahanem můžeme tak použít model m1003, u kterého jsou spalitelné látky lineární funkcí koncentrace uhlíku v sušině. Po získání hodnoty spalitelných látek tak výsledné číslo pouze vydělíme regresním koeficientem modelu m1003 a získáme přímo hodnotu uhlíku v sušině vzorku.

Regresní koeficient modelu m1003 je roven hodnotě 1,822898. Z praktických důvodů by bylo vhodné tento koeficient zaokrouhlit tak, aby byl roven 2.

Výpočet koncentrace uhlíku v sušině by pak proběhl podle vzorce:

$$C_s = \frac{spallat}{2}$$

Kde

C_s je koncentrace uhlíku v sušině (%)

$spallat$ je obsah spalitelných látek ve vzorku po vysušení (%)

2 je zaokrouhlený koeficient regresního modelu m1003

Stejný vzorec se ostatně rutinně využívá v mnoha laboratořích pro získání hodnoty koncentrace uhlíku, který se následně použije pro výpočet agrochemicky významného poměru C:N, kde dusík se zpravidla získává klasickou metodou stanovení podle Kjeldahla. Mé výsledky a závěry jen potvrzují oprávněnost takového postupu.

Z didaktického hlediska je výhodou tohoto postupu jednoduchost. Další výhodou je, že není potřeba používat toxické chemikálie. Nevýhodou tohoto postupu je, že je nutné omezit okruh materiálů, na které je použit. Z grafů je zjevné, že nejlépe tento postup funguje ve spodní části grafu, kde se vyskytují především vzorky kompostů. Doporučením tak je, používat ve škole metodu určování uhlíku ze spalitelných látek jen u kompostů a jim podobných materiálů, jako jsou například půdy. Pro kapalné vzorky se tento postup nejeví jako vhodný, postupy pro kapalné vzorky navrhuje Hrdlička⁹, ale jako problém spatřuje toxicitu mnoha používaných chemikálií. Dále je také potřebné kapalné vzorky modelovat z dostupných netoxických chemikálií. V této práci navržený postup zpracování pevných vzorků tedy rozšiřuje didaktické možnosti stanovení organického uhlíku o možnost použití pevných vzorků, také se vypořádává s toxicitou použitých chemikálií. Vzhledem k významným zjednodušením v návrhu určování spalitelných

látek a z nich vypočítaného obsahu uhlíku je třeba považovat výsledky získávané takovým postupem za velmi orientační.

Samé otázky nebo otázky samy o sobě?

Že to školy dělají a že učí dívat se cizíma očima a rozumět cizím rozumem¹⁰ (Komenský, Didaktika velká, s.130). Od Komenského se 400 let snažíme učení učinit stravitelnější. Stále se zaměřujeme na to, aby výuka byla názornější, aby vyučovaná látka byla přiměřená žákovi, aby předmět žáka zaujal, bavil ho, ale stále máme pocit, jako by to stále nebylo dost. Nabízí se tedy otázka. Nepokládáme si špatně otázku? Správné odpovědi už bychom měli, ty jsou definovány v RVP ZV¹¹ nebo RVPG¹² jako klíčové kompetence. Komplexní realita nás nutí k naučení se kladení správných otázek. Když položíme správnou otázku, řešení už bývá zřejmé. Stejný je cíl vzdělání i v přírodovědných disciplínách, a to položení správné otázky. Na tuto dovednost bychom se měli soustředit – samostatné formulování otázek a hypotéz. V přístupech mnoha učitelů chemie, bohužel chybí soustředění na autonomní myšlení dítěte a na jeho samostatné konstruování pojmů, ale pozornost je v největší míře věnována translaci těchto pojmů přímo k žákům. To vede následně k mechanickému reprodukování správných odpovědí na otázky.⁸

Závěr

Získané výsledky umožňují nahrazení pomalého a pracného stanovení spalitelných látek pomocí klasické metody v muflových pecích využitím moderní instrumentace ve formě elementárního CN-analyzátoru a po přepočtu těchto dat pomocí vyvinutého multiregresního modelu určení obsahu spalitelných látek.

Původní metoda stanovení spalitelných látek v muflových pecích měla za cíl na svou dobu rychlý, snadný, levný a spolehlivý odhad množství uhlíku ve vzorku. Po stanovení dusíku klasickou Kjeldahlovou metodou se ze získaných hodnot vypočítával poměr C/N jako důležitý agrochemický parametr. Při využití CN-analyzátoru je ovšem možné stanovit poměr C/N přímo a je tak možné obě na dnešní poměry pracné a zdoluhavé metody nahradit a vzhledem k automatické povaze moderní instrumentace tak zvýšit efektivitu a produktivitu práce.

Vzhledem k historické povaze parametru spalitelné látky a jeho všeobecné přijatelnosti a pochopitelnosti je ovšem nevhodné se takového parametru zbavovat, a proto vznikla tato práce, která pomocí rychlého přepočtu umožní interpretaci dat získaných moderní instrumentací do historického kontextu s prakticky nulovými náklady.

Dále představuje tato práce asi dosud nejúplnější publikovaný popis vztahu empirického parametru spalitelné látky k velmi dobře definovaným parametrům C (obsah uhlíku) a N (obsah dusíku) stanovovaným pomocí specializovaných a vysoce sofistikovaných přístrojů.

Využití spalování pevných materiálů s organickou maticí na kahanu ve spalovacím kelímku představuje rozšíření možností didaktického využití stanovení organického uhlíku.

Literatura

1. Pavel L. a kolektiv, Geologie a půdoznalství, Vysoká škola zemědělská v Praze, Videopress MON, 1984, str. 122, str. 102, str. 120, str. 90 - 92
2. Valla M., Kozák J., Drbal J., Cvičení z půdoznalství II., Vysoká škola zemědělská, SPN Praha, 1983, str. 127, str. 129
3. EN 15936:2012 Sludge, treated biowaste, soil and waste - Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion
4. DIN 19539: 2015-08, Investigation of solids Temperature dependent differentiation of Total Carbon (TOC400, ROC, TIC900)
5. Zbírál J., Malý J., Váňa M. a kol., Jednotné pracovní postupy – Analýza půd III, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Brno, 2011, ISBN 978-80-7401-044-6
6. Meloun M., Militký J., Kompendium statistického zpracování dat, Academia, 2002, str. 431-434, str. 512, str. 147
7. R-commander tutorial,
<http://ecosensing.org/wp-content/uploads/2012/04/R-commander-tutorial1.pdf>
8. Bílek M., Rychtera J., Slabý A., Konstruktivismus ve výuce přírodovědných předmětů, Projekt: CZ.04.1.03/3.2.15.2/0263 Modulární přístup počáteční vzdělání učitelů přírodovědných předmětů pro střední školy,
<http://esfmoduly.upol.cz>, <http://esfmoduly.upol.cz/elearning/konstr/kestazeni.pdf>
9. Hrdlička J., Rypl V., Methods of determination of total carbon and transformation of this problematic to the chemistry education, *8th International Conference on Research in Didactics of the Sciences Didsci 2020, Kraków, Poland, 17 – 19 June 2020*, Book of Abstracts (bez ed.), str. 24
10. Komenský J.A., Didaktika velká, Brno 1948, Komenium, vydání třetí, z latiny přeložil Krejčí A.
11. kolektiv autorů, RVP ZV, Praha, 2017
12. kolektiv autorů, RVPG, VÚP v Praze, Praha, 2007, ISBN 978-80-87000-11-3

Resumé

Loss on ignition (LOI) is a very important quality parameter of organic fertilizers which describes organic carbon content in this material. In this work parameter LOI was derived from data gathered by an elemental CN-analyzer. Regression model was created to enable calculation of LOI from the following parameters: total carbon in dry weight (TC_{DW}), total nitrogen in dry weight (N_{DW}), and parameter “difference of nitrogen in dry weight and nitrogen in wet weight“ ($N_{DW} - N_{WW}$) with physical meaning of volatile nitrogen. Volatile nitrogen compounds escape during 105 °C drying phase of classic LOI determination misleadingly decreasing resulting value. That is the reason why minus sign stays in front of the proper regression coefficient in a regression model. The resulting equation is $LOI (\%) = 1,503709 + 1,626536 \times TC_{DW} (\%) + 2,969736 \times N_{DW} (\%) - 3,01385 \times (N_{DW} - N_{WW})$ and plugging measured values by CN-analyser to this equation enables replacing manually demanding and tedious determination by easy calculation of LOI. For didactic use simplified version of equation $TOC = LOI/2$ was derived, which is just a verification of a well known fact and where TOC has the meaning of total organic carbon.

Spalitelné látky (LOI) jsou důležitým kvalitativním parametrem organických hnojiv popisujícím obsah organického uhlíku. V této práci byl odvozen parametr spalitelné látky (LOI) z dat získaných pomocí elementárního CN-analyzátoru. Byl vytvořen regresní model, na jehož základě je možné parametr LOI vypočítat z celkového uhlíku v sušině (TC_{DW}), celkového dusíku v sušině (N_{DW}) a nového parametru „celkový dusík v sušině mínus celkový dusík v původní hmotě“ ($N_{DW} - N_{WW}$), který má význam těkavého dusíku. Dusík ($N_{DW} - N_{WW}$) při klasickém stanovení LOI uniká během sušící fáze při 105 °C a falešně tak snižuje výsledky LOI, proto má v regresním modelu příslušný regresní koeficient záporné znaménko. Výsledná rovnice má tvar $LOI (\%) = 1,503709 + 1,626536 \times TC_{DW} (\%) + 2,969736 \times N_{DW} (\%) - 3,01385 \times (N_{DW} - N_{WW})$ a po dosazení naměřených hodnot umožňuje nahradit pracné klasické stanovení LOI jednoduchým výpočtem. Pro didaktické využití byla odvozena zjednodušená varianta rovnice $TOC = LOI/2$, která je jen potvrzením dlouhodobě používané rovnice, a kde TOC znamená celkový organický uhlík.

Příloha 1

V tabulce 3 jsou výsledky všech měření jednotlivých parametrů, vlastnosti vzorků a regresním modelem zpětně vypočítané hodnoty spalitelných látek použité pro konstrukci regresního modelu.

Popisky a vysvětlení jednotlivých sloupců tabulky 3 a 4:

Vzorek – číslo vzorku a rok analýzy

Skup – skupenství vzorku (pev = pevné, kap = kapalné)

Spallat – spalitelné látky v % změřené referenční metodou

Cs – uhlík v sušině v % změřený pomocí CN-elementárního analyzátoru

Ns – dusík v sušině v % změřený pomocí CN-elementárního analyzátoru

Ns-N – rozdíl dusík v sušině mínus dusík v původním vzorku

Matr – typ vzorku (komp = kompost, orgmin = organominerální hnojivo, organic = organické hnojivo, sub = pěstební substrát, sep = separát, stat = statkové hnojivo, zem = zemina, wag = kal a sediment, biostim = biostimulant, dig = digestát, hydrol = hydrolyzát, mineral = minerální hnojivo, pel_kun = peletkovaný koňský hnůj, pom_rost_pr = pomocný rostlinný přípravek, ziv_mouc = živočišná moučka, kal = kal, sedim = sediment, cvrcek = hnojivo z cvrčků, sapro = sapropel, výpalky = zbytky po lihovarnické výrobě, hnuj = hnůj, verm = vermikompost, Cerer+guan = cererit s guánem, humin = huminové látky, prir_hnoj = přírodní hnojivo, mrva-kejda = mrva s kejdou, nevedeno)

Matr_zk – převažující matrice (min = minerální, org = organické, orgmin = organominerální, nevedeno)

m1701 – hodnoty vypočítané pomocí vytvořeného regresního modelu v %

Tabulka 3 Všechna data použitá pro tvorbu modelu

vzorek	skup	spallat	Cs	Ns	Ns_N	matr	matr_zk	m1701
143_2019	pev	81,2	47,2	4,2	2,6	komp	org	83,0
144_2019	pev	40,0	21,1	1,9	0,7	komp	org	39,2
145_2019	pev	44,2	22,5	1,7	0,8	komp	org	40,9
146_2019	pev	32,3	16,8	1,9	0,7	komp	org	32,3
148_2019	pev	32,8	17,0	1,8	0,8	komp	org	32,1
149_2019	pev	38,7	20,9	2,1	0,8	komp	org	39,2
156_2019	pev	23,0	12,7	1,2	0,5	komp	org	24,1
157_2019	pev	31,1	16,7	1,7	0,6	komp	org	31,6
158_2019	pev	49,5	25,0	1,6	1,0	komp	org	44,0
169_2019	pev	33,9	17,2	1,3	0,4	komp	org	32,4
170_2019	pev	25,0	14,5	1,5	0,6	komp	org	27,5
171_2019	pev	30,1	17,1	1,5	0,6	komp	org	32,0
174_2019	pev	85,7	37,9	6,3	0,7	orgmin	orgmin	79,9

vzorek	skup	spallat	Cs	Ns	Ns_N	matr	matr_zk	m1701
175_2019	pev	79,4	34,2	6,2	0,5	orgmin	orgmin	73,9
176_2019	pev	83,6	30,7	8,5	0,9	orgmin	orgmin	74,0
180_2019	pev	34,5	17,7	1,9	0,6	komp	org	34,0
181_2019	pev	60,7	37,0	4,1	3,3	komp	org	64,0
198_2019	pev	33,8	19,2	1,7	0,8	komp	org	35,2
199_2019	pev	25,2	13,2	1,2	0,6	komp	org	24,9
200_2019	pev	29,2	14,9	1,6	0,7	komp	org	28,4
201_2019	pev	40,0	19,5	1,9	1,0	komp	org	35,8
202_2019	pev	37,7	20,1	2,1	1,0	komp	org	37,5
203_2019	pev	37,6	18,8	2,1	0,8	komp	org	35,9
204_2019	pev	37,3	20,6	2,2	1,1	komp	org	38,4
205_2019	pev	42,8	24,3	2,2	1,1	komp	org	44,4
206_2019	pev	28,4	15,5	1,5	0,4	komp	org	30,0
214_2019	pev	72,9	33,9	4,2	0,3	organic	org	68,2
219_2019	pev	32,0	15,5	1,7	0,5	komp	org	30,4
220_2019	pev	23,7	14,9	1,2	0,5	komp	org	27,8
221_2019	pev	16,6	9,2	1,0	0,3	komp	org	18,4
222_2019	pev	39,5	22,7	1,9	0,9	komp	org	41,6
223_2019	pev	40,6	21,9	2,6	1,4	komp	org	40,7
224_2019	pev	7,6	5,7	0,3	0,1	sub	org	11,5
226_2019	pev	92,9	53,6	1,2	0,7	sub	org	89,9
229_2019	pev	29,7	15,8	1,3	0,4	komp	org	29,9
232_2019	pev	79,2	52,0	2,4	1,8	sep	org	87,7
236_2019	pev	84,8	43,8	2,5	1,9	organic	org	74,3
237_2019	kap	96,0	48,3	16,4	11,3	organic	org	94,9
241_2019	pev	59,8	32,1	3,2	0,8	stat	org	60,9
244_2019	pev	29,2	16,0	1,5	0,6	komp	org	30,0
246_2019	pev	33,4	18,2	1,4	0,6	komp	org	33,5
247_2019	pev	37,9	21,1	1,8	0,8	komp	org	38,7
248_2019	pev	43,9	25,4	2,4	1,3	komp	org	46,2
249_2019	pev	42,9	26,8	2,5	1,2	komp	org	48,8
250_2019	pev	33,0	18,0	1,5	0,6	komp	org	33,5
251_2019	pev	46,2	25,9	2,2	1,0	komp	org	47,0
252_2019	pev	26,9	14,8	1,4	0,5	komp	org	28,2
253_2019	pev	23,4	13,2	1,4	0,5	komp	org	25,3
254_2019	pev	32,0	15,9	1,4	0,6	komp	org	29,5
255_2019	pev	51,8	32,1	1,6	0,8	komp	org	56,1
257_2019	pev	57,8	29,6	2,3	1,4	sub	org	52,3
270_2019	kap	79,7	44,5	0,8	0,8	neuveveno	neuv	74,0
267_2019	pev	33,3	19,0	1,7	0,7	komp	org	35,3
268_2019	pev	26,2	12,5	0,6	0,2	zem	orgmin	22,8
271_2019	pev	20,5	10,6	0,7	0,2	sub	org	20,1
272_2019	pev	43,7	24,6	1,9	0,9	komp	org	44,4
273_2019	pev	94,4	49,9	0,9	0,1	sub	org	84,9
274_2019	pev	8,8	3,9	0,4	0,1	sub	org	8,7
275_2019	pev	84,1	49,7	2,2	1,4	komp	org	84,7

vzorek	skup	spallat	Cs	Ns	Ns_N	matr	matr_zk	m1701
277_2019	pev	43,6	23,1	1,9	1,1	komp	org	41,4
281_2019	pev	41,6	23,7	1,6	0,8	komp	org	42,4
282_2019	pev	62,7	23,0	6,4	0,5	mineral	min	56,4
283_2019	pev	79,5	34,2	6,6	0,5	orgmin	orgmin	75,1
285_2019	pev	58,1	30,8	3,9	0,4	organic	org	62,0
286_2019	pev	68,8	25,6	5,6	0,5	mineral	min	58,3
287_2019	pev	40,6	23,6	2,2	0,8	komp	org	43,9
288_2019	pev	41,0	18,9	1,2	0,5	komp	org	34,4
289_2019	pev	79,0	42,0	2,1	0,1	pel_kun	org	75,8
290_2019	pev	53,4	28,3	1,3	0,6	sub	org	49,7
291_2019	pev	59,4	35,6	1,4	0,7	sub	org	61,6
296_2019	pev	23,6	13,4	1,3	0,6	komp	org	25,4
312_2019	pev	15,0	10,3	0,7	0,2	sub	org	19,6
314_2019	pev	37,9	19,8	1,5	0,7	komp	org	36,0
315_2019	pev	43,0	22,7	2,4	0,9	komp	org	42,8
316_2019	pev	32,0	18,0	1,2	0,5	komp	org	33,2
317_2019	pev	73,7	42,6	5,9	4,6	stat	org	74,6
318_2019	pev	62,4	33,0	0,6	0,4	sub	org	55,6
320_2019	pev	84,5	45,5	1,8	1,5	sep	org	76,3
322_2019	pev	40,4	24,3	2,2	1,0	komp	org	44,6
323_2019	pev	19,2	11,7	1,0	0,3	sub	org	22,7
326_2019	pev	60,0	29,9	9,0	0,5	wag	org	75,5
327_2019	pev	24,2	13,9	1,0	0,0	wag	org	27,0
328_2019	pev	58,4	31,5	2,0	0,2	wag	org	58,2
329_2019	pev	58,2	32,0	4,8	0,5	wag	org	66,2
332_2019	kap	71,8	44,9	6,0	5,7	dig	org	75,1
334_2019	pev	14,8	8,9	0,7	0,2	sub	org	17,5
335_2019	pev	38,0	20,8	1,9	0,8	komp	org	38,5
340_2019	kap	65,3	20,8	26,2	23,1	biostim	org	43,7
346_2019	pev	69,0	35,1	3,3	2,1	organic	org	62,1
347_2019	pev	41,0	21,7	1,9	0,7	komp	org	40,2
348_2019	pev	26,7	13,1	1,3	0,4	komp	org	25,4
349_2019	kap	65,5	47,1	6,3	6,1	dig	org	78,6
350_2019	kap	70,3	42,2	3,7	3,4	dig	org	70,9
351_2019	kap	72,0	45,3	5,3	5,0	dig	org	75,8
353_2019	pev	4,0	1,7	0,1	0,0	sub	orgmin	4,7
354_2019	pev	6,4	3,0	0,2	0,0	sub	orgmin	6,9
389_2019	kap	94,3	20,1	46,6	24,1	hydrol	org	100,0
119_2020	kap	75,3	45,1	5,6	5,2	dig	org	75,9
125_2020	kap	63,7	44,8	11,7	10,7	dig	org	76,8
126_2020	kap	72,3	45,7	8,7	8,2	dig	org	76,9
156_2020	kap	77,9	43,7	6,0	5,5	dig	org	73,8
189_2020	pev	91,9	52,1	1,1	0,7	pom_rost_pr	org	87,6
190_2020	kap	84,3	47,4	29,3	28,7	organic	org	79,0
191_2020	pev	64,4	27,9	6,7	0,0	mineral	min	66,9
206_2020	kap	57,1	47,5	13,0	12,9	organic	org	78,4

Příloha 2

Na datech z tabulky 4 obsahující sadu nezávislých vzorků byl ověřován vypočítaný regresní model. Popis následující tabulky je shodný jako u tabulky 3 v Příloze 1.

Tabulka 4 **Všechna data použitá pro ověření modelu**

vzorek	skup	spallat	Cs	Ns	Ns_N	matr	matr_zk	m1701
2019_355	kap	57,3	76,2	15,1	14,5	dig	org	126,6
2019_368	pev	73,6	44,8	8,6	0,1	ziv_mouc	org	99,5
2019_371	pev	44,0	21,7	3,2	0,0	kal	org	46,4
2019_372	pev	6,6	2,9	0,2	0,0	sedim	org	6,9
2019_373	pev	8,8	3,7	0,3	0,1	sub	orgmin	8,2
2019_374	pev	28,1	14,5	1,4	0,6	komp	org	27,6
2019_375	pev	44,7	24,6	2,2	0,9	komp	org	45,3
2019_376	pev	82,9	44,4	3,8	2,1	komp	org	78,7
2019_377	pev	20,7	11,3	1,0	0,3	komp	org	22,1
2019_378	pev	17,9	9,6	1,0	0,3	komp	org	19,1
2019_379	pev	32,0	16,4	1,5	0,7	komp	org	30,6
2019_390	kap	44,0	12,1	7,0	2,4	hydrol	org	34,7
2019_399	pev	89,2	44,1	3,3	0,4	cvrcek	org	82,0
2019_418	kap	63,0	39,8	10,6	10,1	dig	org	67,1
2019_419	kap	56,6	36,3	6,3	5,9	dig	org	61,4
2019_420	pev	34,2	18,6	1,2	0,2	komp	org	34,8
2019_421	pev	42,2	24,9	1,7	0,7	komp	org	44,8
2019_422	pev	58,1	33,3	2,8	1,9	komp	org	58,2
2019_423	pev	40,9	22,6	1,6	0,6	komp	org	41,2
2019_424	pev	21,2	11,5	0,8	0,3	komp	org	21,8
2019_425	pev	35,3	19,6	1,9	0,9	komp	org	36,4
2019_426	pev	41,8	20,6	1,1	0,4	komp	org	37,0
2019_427	pev	33,3	19,8	1,6	0,6	komp	org	36,6
2019_428	pev	43,0	25,1	1,4	0,7	komp	org	44,3
2019_429	pev	28,0	12,3	1,2	0,3	komp	org	24,1
2019_430	pev	53,9	28,8	1,6	0,8	komp	org	50,8
2019_431	pev	43,9	24,9	2,7	1,8	komp	org	44,6
2019_436	pev	9,8	4,6	0,5	0,1	sub	orgmin	10,2
2019_437	pev	12,2	7,2	0,6	0,1	sub	orgmin	14,6
2019_441	pev	33,8	18,1	1,8	0,6	komp	org	34,6
2019_442	pev	36,7	21,2	2,0	1,0	komp	org	39,1
2019_443	pev	34,8	20,4	2,0	0,9	komp	org	37,8
2019_444	pev	77,6	42,1	4,2	3,2	stat	org	72,8
2019_445	pev	53,3	30,2	2,5	1,3	komp	org	54,1
2019_451	pev	29,2	16,0	1,7	0,6	komp	org	30,8
2019_452	pev	86,1	44,1	5,9	2,3	stat	org	83,5
2019_453	kap	63,5	43,5	9,3	8,6	dig	org	73,9
2019_454	kap	34,5	18,0	1,8	0,6	dig	org	34,2
2019_455	pev	37,3	19,7	2,2	0,8	komp	org	37,8
2019_460	kap	44,6	26,4	3,4	2,7	dig	org	46,2

vzorek	skup	spallat	Cs	Ns	Ns_N	matr	matr_zk	m1701
2019_461	pev	30,2	13,2	1,3	0,7	komp	org	24,8
2019_465	pev	20,3	11,5	1,0	0,3	komp	org	22,3
2019_473	pev	27,1	14,9	1,7	0,6	komp	org	29,1
2019_475	kap	32,8	19,7	1,5	1,4	sapro	orgmin	34,0
2019_477	pev	33,3	17,7	1,9	0,9	komp	org	33,4
2019_478	pev	29,9	16,5	1,9	0,8	komp	org	31,5
2019_479	pev	82,4	44,7	1,7	0,3	organic	org	78,3
2019_480	pev	17,1	9,3	0,9	0,2	komp	org	18,4
2019_482	pev	74,1	51,6	2,0	1,3	verm	org	87,4
2019_483	pev	33,5	18,9	1,9	0,6	komp	org	36,2
2019_484	pev	35,0	17,7	1,9	0,6	komp	org	33,9
2019_485	pev	34,2	17,4	1,8	0,6	komp	org	33,4
2019_488	kap	80,6	49,1	6,1	5,5	stat	org	82,9
2019_489	kap	81,0	36,3	6,6	6,2	stat	org	61,5
2019_497	pev	34,1	23,1	1,3	0,3	komp	org	42,2
2019_499	pev	35,9	23,3	2,3	0,8	komp	org	43,9
2019_502	kap	67,8	28,3	11,7	6,6	mineral	min	62,5
2019_506	pev	17,8	10,2	1,0	0,4	komp	org	19,8
2019_507	pev	38,6	23,8	2,1	0,8	komp	org	43,9
2019_508	pev	6,2	3,6	0,3	0,0	sub	org	8,1
2019_509	pev	34,2	20,8	1,5	0,6	komp	org	38,2
2019_510	kap	82,6	57,7	1,0	0,9	vypalky	org	95,4
2019_511	pev	44,4	24,3	2,5	1,7	komp	org	43,4
2019_512	pev	33,9	20,5	1,6	0,7	komp	org	37,6
2019_516	pev	25,4	12,3	1,0	0,4	komp	org	23,2
2020_1	pev	34,9	20,8	1,5	0,6	komp	org	38,1
2020_4	pev	49,2	29,8	2,9	1,8	verm	org	53,3
2020_9	pev	64,5	33,8	1,1	0,1	hnuj	org	59,7
2020_10	pev	60,2	34,1	1,3	0,6	hnuj	org	59,0
2020_18	pev	78,3	42,4	2,6	0,2	hnuj	org	77,6
2020_20	pev	41,8	19,1	1,4	0,5	komp	org	35,2
2020_21	pev	76,5	44,2	2,0	1,4	verm	org	75,0
2020_28	pev	84,0	57,4	1,5	0,3	humín	org	98,4
2020_33	pev	31,9	17,2	1,8	0,7	komp	org	32,6
2020_34	pev	76,3	38,7	4,5	0,4	hnuj	org	76,4
2020_35	pev	65,7	33,6	1,1	0,5	sub	org	57,9
2020_36	pev	65,4	40,4	1,1	0,5	sub	org	68,9
2020_37	pev	76,5	38,6	5,3	0,6	organic	org	78,3
2020_38	pev	75,9	42,4	3,2	0,3	hnuj	org	78,9
2020_39	kap	64,8	26,4	12,8	7,2	mineral	min	60,7
2020_42	pev	79,2	42,5	2,4	0,1	hnuj	org	77,4
2020_60	pev	44,9	26,4	2,2	0,9	komp	org	48,6
2020_63	pev	71,3	30,5	10,0	0,8	orgmin	orgmin	78,3
2020_63	pev	71,3	29,7	10,2	0,8	orgmin	orgmin	77,5
2020_74	pev	44,9	9,3	7,0	0,3	Cerer+guan	orgmin	36,6
2020_75	pev	37,3	4,5	6,2	0,2	Cerer+guan	orgmin	26,7

vzorek	skup	spallat	Cs	Ns	Ns_N	matr	matr_zk	m1701
2020_76	pev	57,2	13,5	8,1	0,4	Cerer+guan	orgmin	46,3
2020_77	pev	63,1	29,3	7,1	0,0	mineral	min	70,2
2020_78	pev	63,4	12,0	14,2	1,0	mineral	min	60,4
2020_79	pev	68,8	35,6	4,4	0,4	orgmin	orgmin	71,4
2020_96	pev	85,5	46,0	2,1	0,2	organic	org	82,0
2020_105	pev	77,3	33,5	6,4	0,6	orgmin	orgmin	73,1
2020_106	pev	84,3	35,7	6,5	0,6	orgmin	orgmin	77,0
2020_107	pev	87,2	46,7	10,2	0,7	prir_hnoj	org	105,7
2020_108	pev	74,9	37,3	7,0	2,6	prir_hnoj	org	75,1
2020_112	kap	73,6	39,8	7,0	6,6	dig	org	67,4
2020_113	kap	78,1	33,5	3,9	3,6	mrva-kejda	org	56,9
2020_117	kap	83,3	46,9	2,7	2,2	mrva-kejda	org	79,2
2020_118	pev	87,3	43,7	6,3	2,8	hnuj	org	82,8
2020_121	pev	41,7	19,3	1,6	0,3	komp	org	36,8
2020_122	pev	27,5	14,8	1,5	0,6	komp	org	28,1
2020_123	pev	35,1	19,0	1,5	0,6	komp	org	35,1
2020_124	pev	36,7	21,9	1,6	0,7	komp	org	40,1
2020_127	pev	23,1	11,5	0,8	0,4	komp	org	21,6
2020_128	kap	73,9	43,8	3,1	2,4	organic	org	74,6
2020_142	pev	48,1	25,0	1,7	0,7	komp	org	45,2
2020_143	pev	44,4	24,9	1,6	0,8	komp	org	44,4
2020_144	pev	29,4	15,4	1,2	0,6	komp	org	28,4
2020_145	pev	45,4	24,3	2,5	1,2	komp	org	44,8
2020_146	pev	44,7	21,4	1,8	0,7	komp	org	39,3
2020_147	pev	34,2	18,2	1,3	0,5	komp	org	33,5
2020_148	pev	34,2	17,4	1,3	0,5	komp	org	32,2
2020_149	pev	49,6	25,5	1,5	0,5	komp	org	46,2
2020_150	pev	34,2	18,2	1,3	0,5	komp	org	33,6
2020_151	pev	33,5	17,9	1,3	0,5	komp	org	33,1
2020_152	pev	32,0	18,9	1,4	0,5	komp	org	34,7
2020_153	pev	34,0	16,6	1,2	0,5	komp	org	30,8

Seznam obrázků

- Obrázek 1 Úprava dat v softwaru R
- Obrázek 2 Lineární regresní model m1701
- Obrázek 3 Lineární regresní model m1701
- Obrázek 4 Závislost hodnot spalitelných látek
- Obrázek 5 Krabicový graf: Spalitelné látky
- Obrázek 6 Krabicový graf: Cs (%) – uhlík v sušině vzorku
- Obrázek 7 Krabicový graf: Ns (%) – dusík v sušině vzorku
- Obrázek 8 Krabicový graf: Ns-N – dusík v sušině vzorku minus dusík v původním vzorku
- Obrázek 9 Přehledové statistiky
- Obrázek 10 Párové porovnání proměnných
- Obrázek 11 Variance inflation factors
- Obrázek 12 Vlivné body
- Obrázek 13 Vlivné body – graficky
- Obrázek 14 Vlivné body - graficky, celkový přehled
- Obrázek 15 Shapiro-Wilk test normality
- Obrázek 16 Q-Q graf, porovnání normality graficky
- Obrázek 17 Breusch-Pagan test heteroskedasticity
- Obrázek 18 Vyhodnocení heteroskedasticity graficky
- Obrázek 19 Durbin-Watson test nezávislosti, numericky
- Obrázek 20 Cs (%), ověření nezávislosti, graficky
- Obrázek 21 Ns (%), ověření nezávislosti, graficky
- Obrázek 22 Ns-N, ověření nezávislosti, graficky
- Obrázek 23 Krabicový graf: porovnání naměřených hodnot spalitelných látek
- Obrázek 24 Přehledové statistiky výběrů spallat a m1701
- Obrázek 25 Dvouvýběrový F-test pro rozptyl
- Obrázek 26 Přehledová statistika rozdílů párů stanovení
- Obrázek 27 Krabicový graf: rozdílů párů stanovení
- Obrázek 28 Histogram: rozdílů párů stanovení
- Obrázek 29 Dvouvýběrový párový t-test na střední hodnotu

Obrázek 30 Lineární regrese - hodnocení úseku

Obrázek 31 Lineární regrese - hodnocení směrnice

Obrázek 32 Porovnání obsahů spalitelných látek na sadě nezávislých vzorků

Obrázek 33 Cs - regresní model m1003

Obrázek 34 Cs, Ns - regresní model m0903

Obrázek 35 Cs, Ns, Ns_N - regresní model m1701

Obrázek 36 Grafické porovnání modelů

Seznam tabulek

Tabulka 1 Zkrácená tabulka výsledků pro tvorbu modelu, celá tabulka v Příloze 1

Tabulka 2 Zkrácená tabulka výsledků pro ověření modelu, celá tabulka v Příloze 2

Tabulka 3 Všechna data použitá pro tvorbu modelu

Tabulka 4 Všechna data použitá pro ověření modelu