Klasifikace chyb měření

A. Klasifikace podle místa:

1. **Instrumentální chyby**: konstrukce přístroje
2. **Metodické chyby:** organizace měření, odečítání dat
3. **Teoretické chyby:** princip měření, fyzikální model
4. **Chyby zpracování dat:** numerické metody, statistické vyhodnocení

B. Klasifikace podle příčiny:

1. **Náhodné chyby:** nelze odstranit
2. **Systematické chyby:** funkcí času, stárnutí přístroje
3. **Hrubé chyby:** selhání přístroje nebo člověka

C. Klasifikace podle charakteru:

1. **Absolutní chyba:** $\Delta_i = x_i - \mu$
2. **Relativní chyba:** $\delta_i = \Delta_i / x_i$
3. **Redukovaná relativní chyba:**

$$\delta_{R,i} = \frac{\Delta_i}{x_{max} - x_{min}} = \frac{\Delta_i}{R}$$

D. Systematické chyby přístroje:

1. **Aditivní chyby:** $x_i = \mu + \epsilon_i$ (chyba nastavení)
2. **Multiplikativní chyby přístroje:**

   $x_i = \mu \cdot e^{\epsilon_i}$ (chyba citlivosti)
3. **Kombinované chyby:** $x_i = (\mu + \epsilon_i) + \mu \cdot e^{\epsilon_i}$

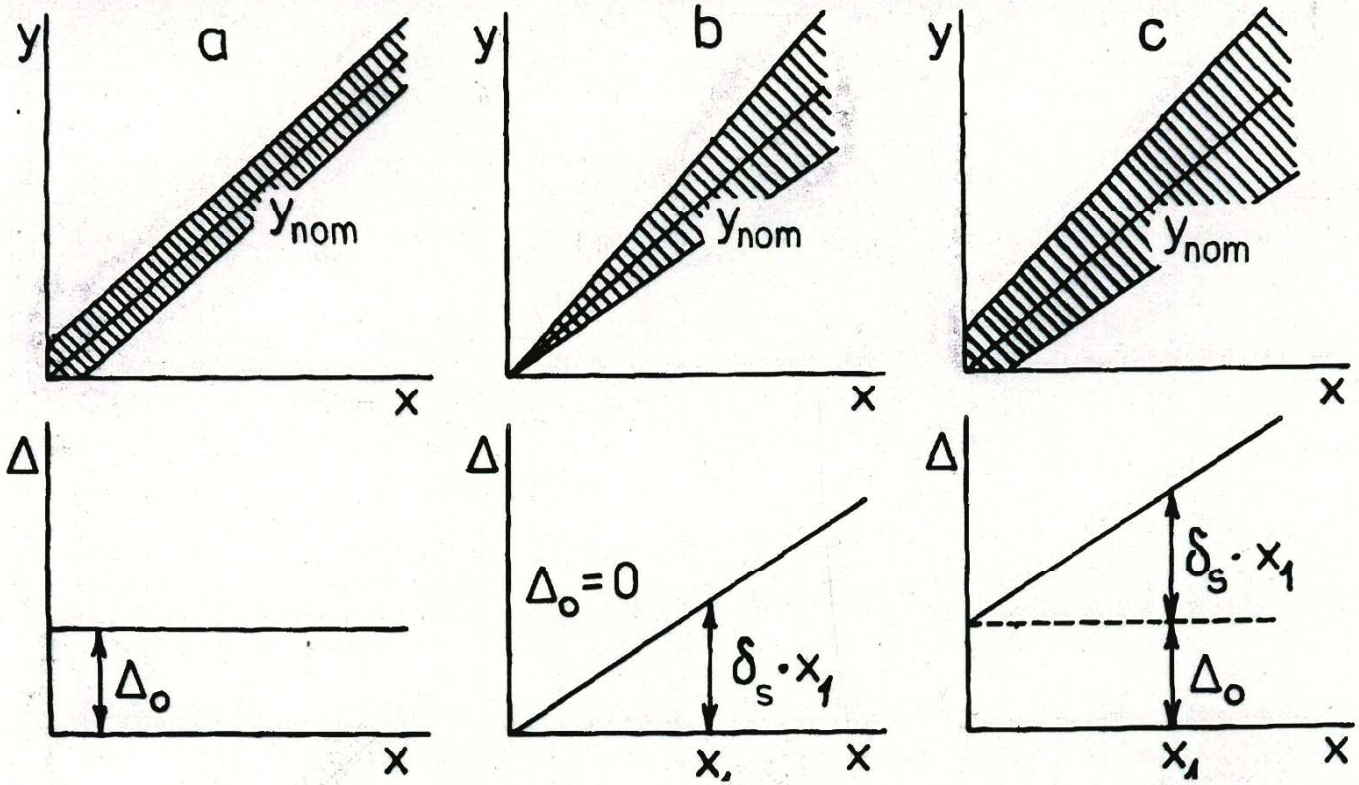
Modely měření

1. **Aditivní model měření:** $x_i = \mu + \epsilon_i$

2. **Multiplikativní model měření:** $x_i = \mu \exp(\epsilon_i)$

3. **Modely se systematickou chybou:** $x_i = \mu + \epsilon_i + a$

Nominální charakteristika



Pás neurčitosti a základní modely chyb měřicích přístrojů:

a) aditivní model $x_i = \mu + \epsilon_i$, kde ϵ_i jsou náhodné veličiny s nulovou střední hodnotou a rozptylem σ^2,

b) multiplikativní model $x_i = \mu \,.\, e^{\epsilon_i}$,

c) kombinovaný model $x_i = \mu + \epsilon_i + \mu \,.\, e^{\epsilon_i}$,

Pás neurčitosti je znázorněním závislosti $y = f(x)$.

Nominální charakteristika y_{nom} je střední linie a uvádí ji výrobce.

y_{nom} (resp. x_{nom}) se liší od reálné y_{real} (resp. x_{real}) o chybu měřicího přístroje, $\Delta' = y_{real} - y_{nom}$.

Absolutní chyba měřicího přístroje Δ je definována v konkrétních jednotkách měřené veličiny.

Relativní chyba je definována v procentech vztahem

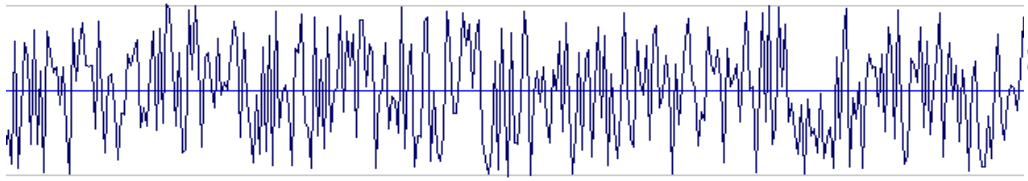
$$\delta = 100 \frac{\Delta}{x} \qquad \left(\text{resp. } \delta' = 100 \frac{\Delta'}{y} \right) \qquad [\%]$$

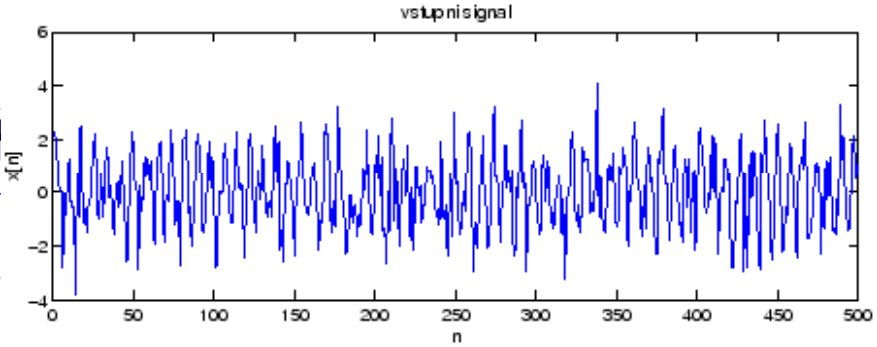
Redukovaná relativní chyba je definována v procentech vztahem

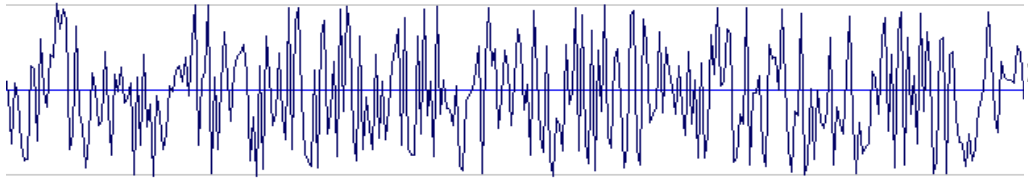
$$\delta_R = \frac{100\ \Delta}{x_{max} - x_{min}} = 100 \frac{\Delta}{R} \qquad [\%]$$

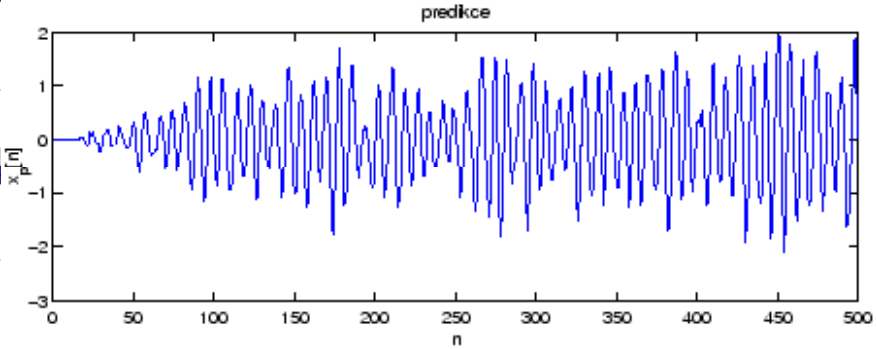
kde R označuje rozsah měření.

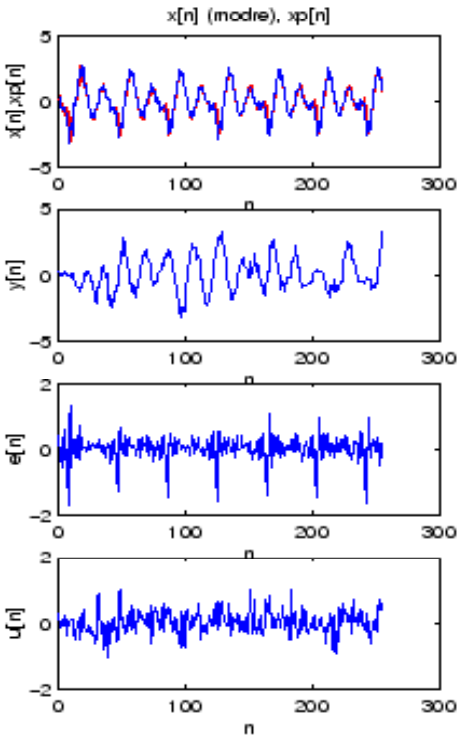
Ukázky šumu a autokorelace

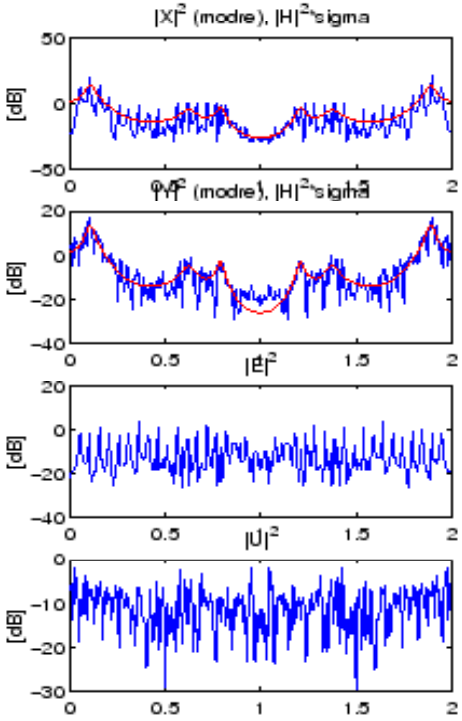


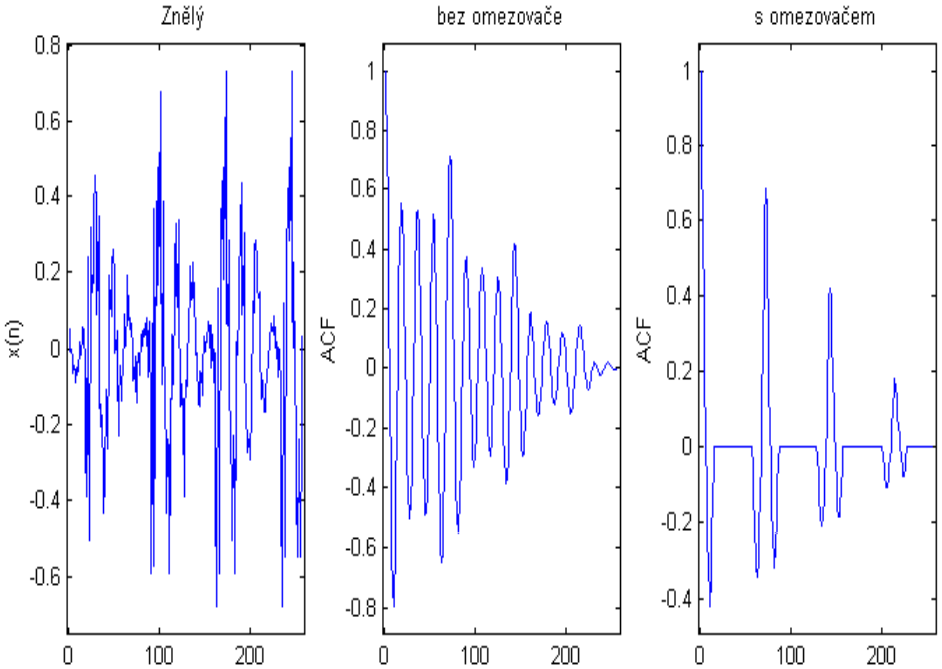












Aditivní model

MLE odhadem μ je aritmetický průměr

Aditivní model měření $x = \mu + \varepsilon$

μ je skutečná hodnota měřené veličiny

ε je náhodná chyba

- střední hodnota chyb měření je nulová $E(\varepsilon) = 0$
- rozptyl chyb měření je konstantní $D(\varepsilon) = \sigma^2$
- chyby jsou vzájemně nezávislé $E(\varepsilon_i * \varepsilon_j) = 0$
- chyby mají normální rozdělení $\varepsilon \approx N(0, \sigma^2)$

Aditivní model a porušení předpokladů

- Vlivem vzorkování na jedné soustavě vzniká autokorelace I. řádu $\varepsilon_i = \rho * \varepsilon_{i-1} + u_i$

- Zde u_i je náhodná veličina s konstantním rozptylem Platí, že $u_0 = 0$.

- Autokorelační koeficient ρ je korelační koeficient mezi dvojicemi x_j a x_{j+1},

$$D(u) = D(x) = \frac{\sigma^2}{1-\rho^2}$$

V případě výrazné autokorelace dojde ke zvýšení rozptylu.

Odhad autokorelace

- Autokorelační koeficient ρ se obyčejně odhaduje pomocí vztahu

$$\hat{\rho} = \frac{\sum_{j}^{N-1}(x_j - \bar{x})*(x_{j+1} - \bar{x})}{[s^2(N-1)]}$$

- Orientačně platí, že pokud leží $\hat{\rho}$ v intervalu

$$-2/\sqrt{N} \le \hat{\rho} \le 2/\sqrt{N}$$

lze považovat ρ za nevýznamný.

Multiplikativní model

- **Multiplikativní model měření** je založen na předpokladech konstantní relativní chyby a nezápornosti měření (jde o fyzikální veličiny související s hmotou).

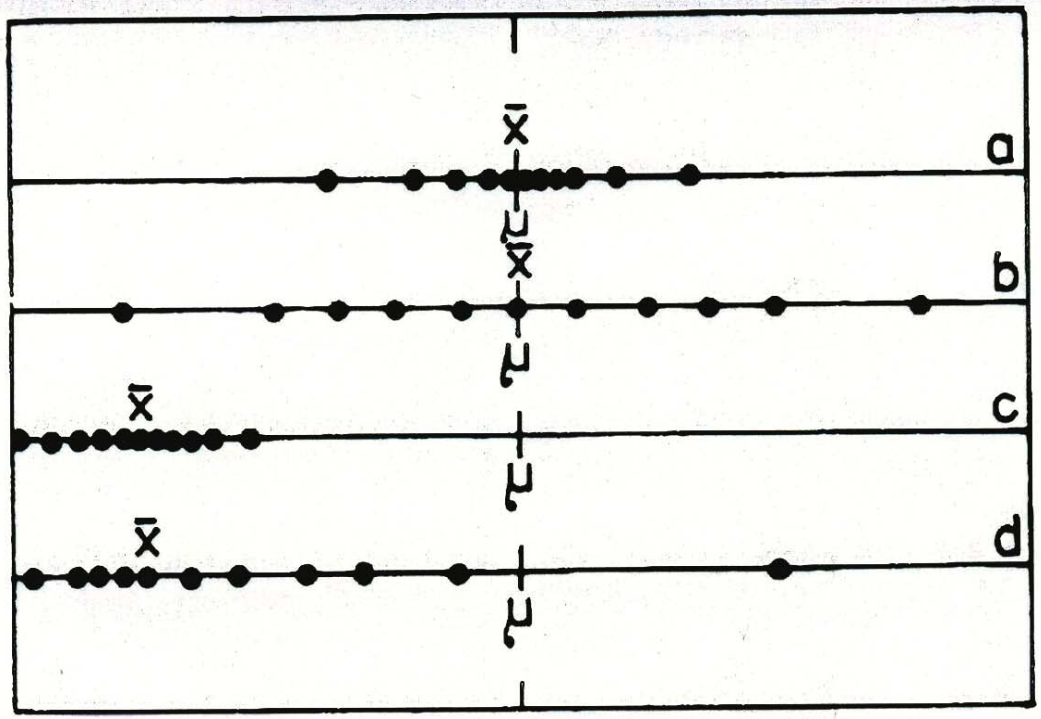
$$x = \mu * \exp(\varepsilon)$$

- Zde ε má stejné vlastnosti jako u modelu aditivního
- Po korektní logaritmické transformaci přechází tento model na aditivní model v logaritmech

$$\ln(x) = \ln(\mu) + \varepsilon$$

Nevýhoda je, že pro malé μ vychází absolutní chyba měření příliš nízká

Posouzení opakovaných měření



Posouzení opakovaných měření:

a) správná a dosti přesná,

b) správná, ale málo přesná,

c) dosti přesná, ale nesprávná,

d) málo přesná a nesprávná

Charakteristika přesnosti přístrojů

Přesnost přístroje je rozmezí statistické nejistoty výsledků. Vyjadřuje se jako rozptyl kolem střední hodnoty n-tice naměřených výsledků.

Správnost přístroje udává průměrnou vzdálenost měření x_i od skutečné hodnoty μ a souvisí se systematickými chybami. Odpovídá odchýlení průměrné hodnoty měření $\bar{x}$ od teoretické hodnoty μ.

Celková chyba měření je definována $\Delta_i = x_i - \mu$.

Průměrná hodnota chyby měření $\bar{\Delta} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\Delta_i$ je současně odhadem její systematické složky.

Rozdíl $\bar{\Delta} - \Delta_i$ je potom odhadem její náhodné složky.

Střední kvadratická chyba měření je definována

$$\sigma_\Delta = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\Delta_i^2}$$

Je průměrnou náhodnou chybu měření, pokud je $\bar{\Delta} \approx 0$.

Mezní hodnoty chyb přístroje

Mezní chyba Δ_0 přístroje je jeho nejvyšší přípustná chyba, kterou ostatní odchylky přístroje za daných podmínek nepřekročí.

Redukovaná mezní chyba $\delta_{0,R}$ přístroje pro určitou hodnotu měřené veličiny x_i a stanovené podmínky je dána poměrem mezní chyby Δ_0 a měřicího rozsahu R,

$$\delta_{0,R} = \Delta_0/R,$$

udává se v procentech měřicího rozsahu R,

$$\delta_{0,R} = 100\Delta_0/R, \ (\%).$$

Měřicí rozsah R je algebraický rozdíl krajních hodnot stupnice,

$$R = x_{max} - x_{min}.$$

Třída přesnosti přístroje

Je znakem přesnosti v celém měřicím rozsahu přístroje.

Vyjadřuje se kladným, bezrozměrným číslem, které je vždy větší nebo rovné ***největší absolutní hodnotě*** čísla redukovaných mezních chyb za daných podmínek v celém měřicím rozsahu přístroje.

Vyjadřuje se:

1. **U čistě multiplikativních chyb měření**

Relativní chyba citlivosti $\delta_s = \dfrac{100\,\Delta_0}{x}$ je konstantní.

2. U čistě aditivních chyb měření:

Redukovaná relativní odchylka

$$\delta_0 = 100 \frac{\Delta_0}{x_{max} - x_{min}} = 100 \frac{\Delta_0}{R}$$

kde R je rozmezí stupnice. U aditivní chyby klesá relativní odchylka δ hyperbolicky s hodnotou x.

Práh citlivosti x_c je hodnota, pro kterou je absolutní chyba $\Delta_0 = x_c$, tj. relativní chyba $\delta(x_c) = 100$ %. Práh citlivosti se vyčíslí

$$x_c = \frac{\delta_0 R}{100}$$

Spodní mez pracovního intervalu x_s zajišťuje, aby relativní chyba $\delta(x_s)$ byla právě p %, obyčejně 4 nebo 10 % a vyčíslí se

$$x_s = 100 \frac{\Delta_0}{p} = 100 \frac{x_c}{p}$$

3. **U kombinovaných chyb měření:**

Celková chyba je součet aditivní Δ_0 a multiplikativní δ_s x složky $\Delta = \Delta_0 + \delta_s x$ a pás neurčitost tvoří součet ploch aditivního a multiplikativního pásu neurčitosti.

Celková redukovaná relativní chyba

$$\delta_R = \delta_0 + \delta_s \frac{x}{R}$$

monotónně roste s růstem x. Na rozdíl od případů čistě aditivní chyby zde růst δ_R začíná tím později, čím je poměr δ_s / δ_0 větší.

Třída přesnosti δ_k se rovná součtu redukované relativní chyby δ_0 a chyby vzniklé na horní hranici měřicího rozsahu δ_s

$$\delta_k = \delta_0 + \delta_s$$

Zařazení přístroje do třídy přesnosti

Třída přesnosti **p** se neoznačuje znaménkem, protože redukovaná mezní chyba může být kladná či záporná. Přístroje se třídí dle **p** = 6 %, 4 %, 2.5 %, 1.5 %, 1.0 %, 0.5 %, 0.2 %, 0.1 %, 0.05 %, 0.02 %, 0.01 %, 0.005 %, 0.002 % a 0.001 %, doplněné o značku typu chyby δ_s (multiplikativní),

δ_0 (aditivní)

nebo δ_k/δ_0 (kombinované).

Při zvolené třídě přesnosti **p** ***nesmí*** největší mezní chyba překročit hodnotu R . p/100 .

Skutečná hodnota měřené veličiny (pravda) μ bude potom ležet v intervalu

$$\mu = x_i \pm \frac{R\ p}{100}$$

podle schématu:

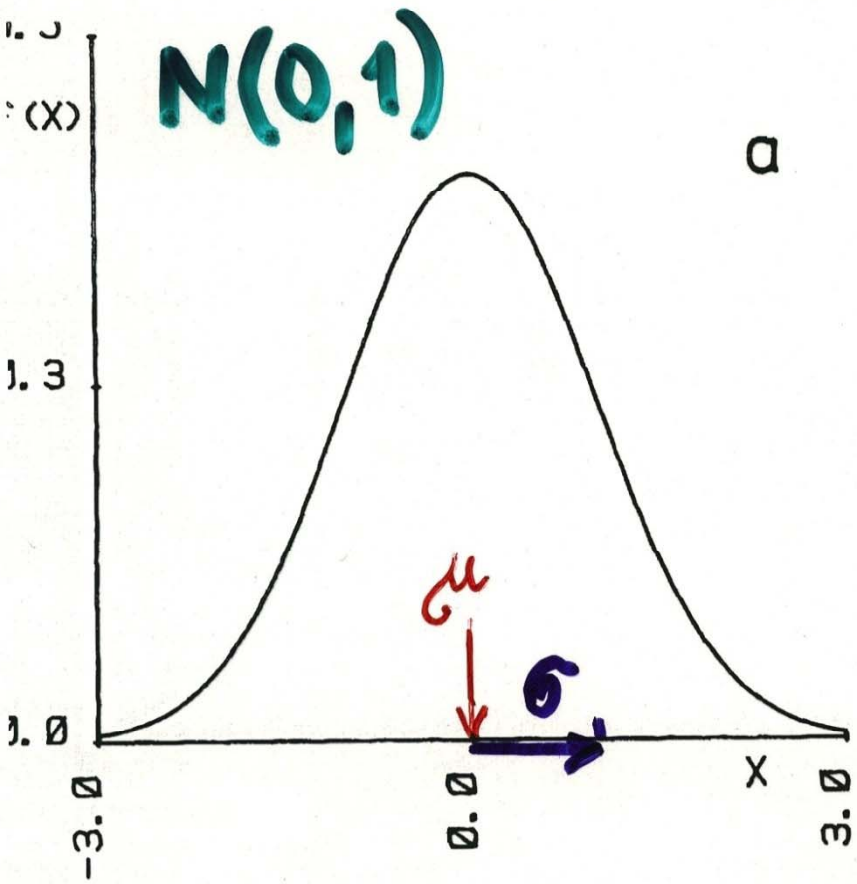
1. ***Pro čistě multiplikativní chyby*** je třída přesnosti vyjádřena chybou citlivosti δ_s, např. $\delta_s = 1.5\ \%$ se zapíše (1.5).

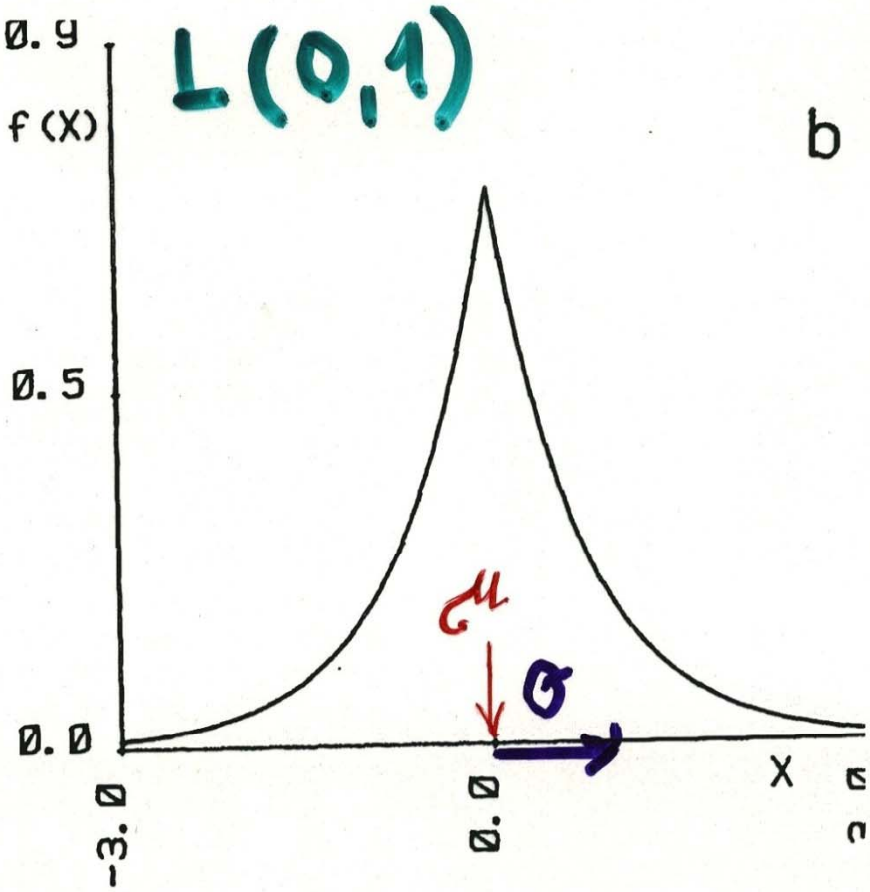
2. ***Pro čistě aditivní chyby*** je třída přesnosti vyjádřena redukovanou relativní chybou δ_0, (kde R je maximum stupnice), např. $\delta_0 = 1.5\%$ se zapíše 1.5.

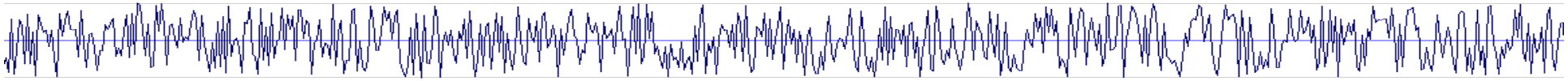
3. ***U silně nerovnoměrné stupnice*** se uvádí třída přesnosti formou zatrženého čísla a rozsahem stupnice R, např. $\overset{1.5}{\vee}$ znamená $\delta_0 = 1.5\ \%$ a $\Delta_0 = \delta_0 \cdot R$.

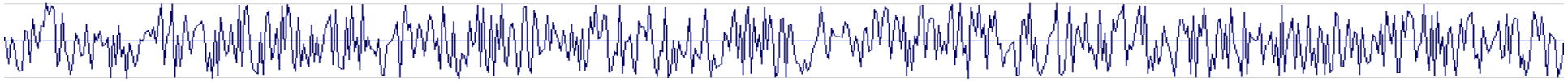
4. ***U kombinované chyby*** se třída přesnosti uvádí ve tvaru zlomku δ_k/δ_0. Zápis 1.5/1 vyjadřuje $\delta_k = 1.5\ \%$ a $\delta_0 = 1\ \%$.

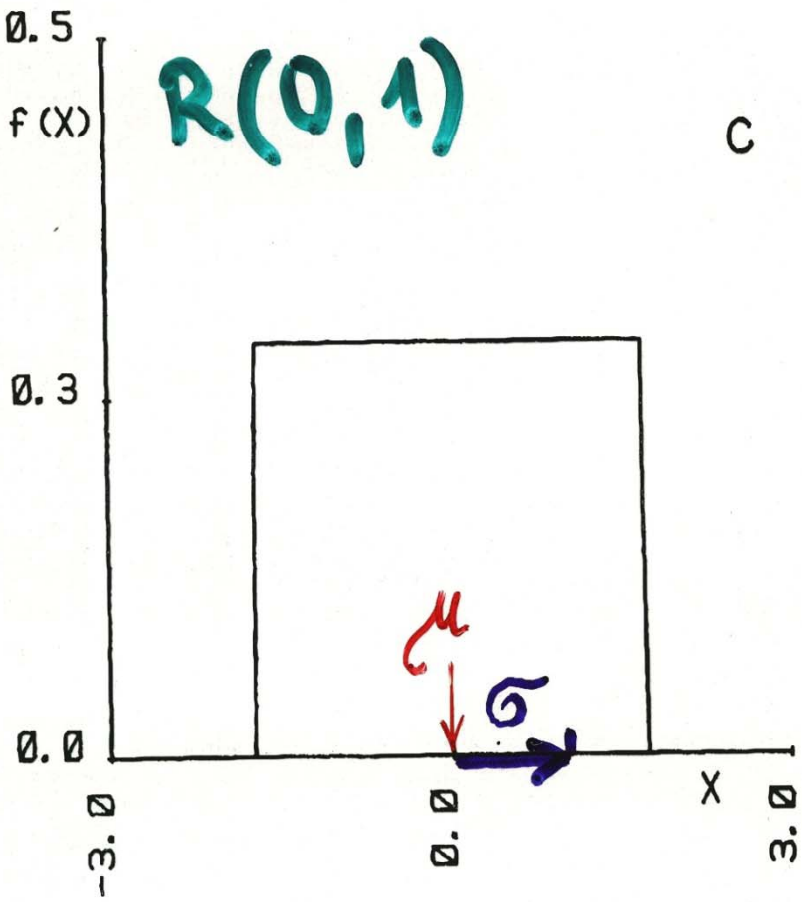
Základní typy rozdělení chyb

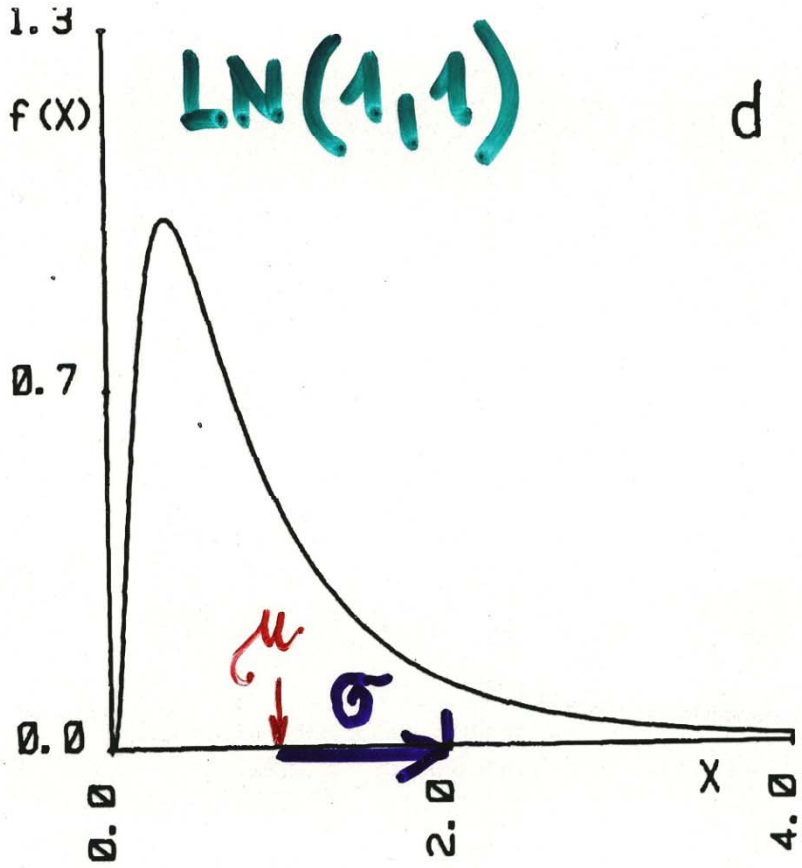












Znázornění vybraných hustot pravděpodobnosti:

(a) standardizované normální N(0,1),
(b) standardizované Laplaceovy L(0,1),
(c) standardizované rovnoměrné R(0,1),
(d) logaritmicko-normální LN(1,1)

Druhy odhadů chyb měření

1. Momentové

Pro Δ_i, $i = 1,\dots N$ $\rightarrow$ $\dot{\sigma}_\Delta$

(střední hodnota chyb $E(\Delta) = 0$) je $\overline{\Delta} = 0$

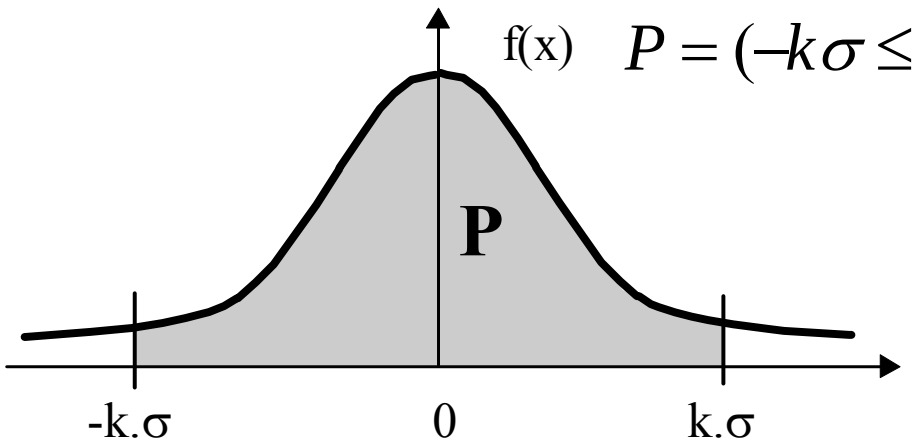
Pravděpodobnostní interval $\sigma_\Delta = \sigma$, $\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1}(x_i - \bar{x})^2}$

Chyby mají symetrickou hustotu pravděpodobnosti s $E(\Delta) = 0$

Hustota pravděpodobnosti $f(\Delta)$ a distribuční funkce $F(\Delta)$.

$$x_i = \mu + \Delta_i, \qquad f(x) = f(\Delta + \mu)$$

$$P = (-k\sigma \le \Delta \le k\sigma) = F(k\sigma) - F(-k\sigma) = 1 - 2F(-k\sigma)$$

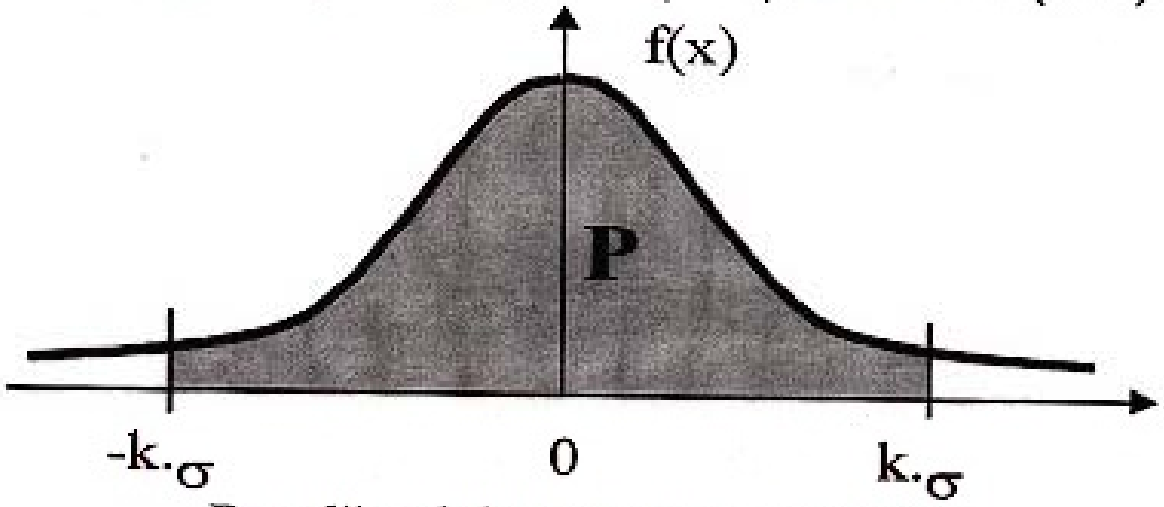


Pro řadu rozdělení platí, že pro **P = 0.9** je **k = 1.64**!!!

Pravděpodobnostní interval chyb

ve kterém leží 100(1 - α) % všech chyb platí

$$P = (-k\sigma \leq \Delta \leq k\sigma) = F(k\sigma) - F(-k\sigma) = 1 - 2F(-k\sigma) = 1 - \alpha$$



Pravděpodobnostní interval chyb

kde $-k$ je α kvantil,

k je 1 - α kvantil standardizovaného rozdělení chyb

σ je směrodatná odchylka.

Pro řadu rozdělení platí, že pro $P = 0.9$ je $|k| = 1.64$

a ***pravděpodobnostní interval náhodné chyby*** Δ se vyjádří

$$-1.64\ \sigma \leq \Delta \leq 1.64\ \sigma$$

Toleranční interval chyb

Je znám pouze odhad směrodatné dochylky s
a je-li střední hodnota chyb opět nulová $E(\Delta) = 0$,
vyjádří se ***toleranční interval náhodné chyby* Δ**

$$-k_T\, s \;\leq\; \Delta \;\leq\; k_T\, s$$

kde za předpokladu normálního rozdělení chyb bude

$$k_T = u_{(1+P)/2} \sqrt{\frac{n-1}{\chi^2_\alpha(n-1)}}$$

a χ^2_α je α-kvantil χ^2 rozdělení.

Platí pravidlo:

toleranční intervaly jsou vždy širší než intervaly pravděpodobnostní.

Druhy odhadů chyb měření

2. Kvantilové:

Interkvantilová odchylka $K_{1-q} = (\tilde{x}_{1-q/2} - \tilde{x}_{q/2})/2$

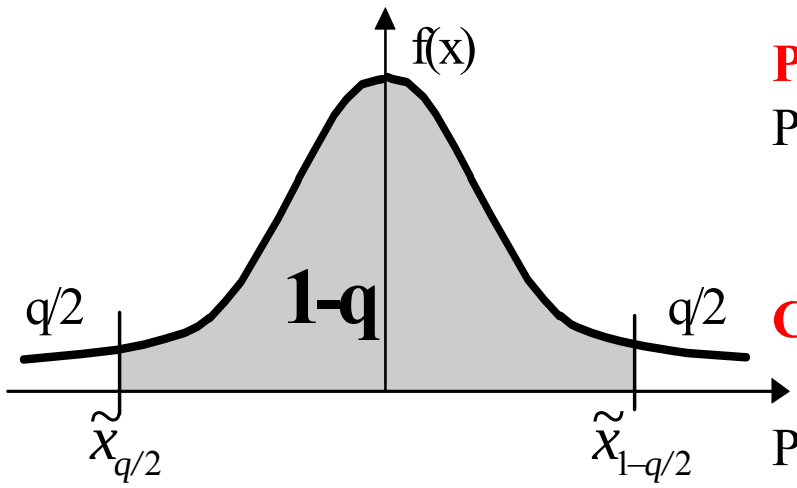
V tomto intervalu leží P = (1 - q) . 100% všech chyb.

P . . . statistická jistota

Mezní chyba měření $\sigma_{\Delta P} = K_{1-q}$

Střední chyba $\sigma_{\Delta 0.5} = (\tilde{x}_{0.75} - \tilde{x}_{0.25})/2$

Pro normální rozdělení (vhodné pro přesná měření).



Pravděpodobná chyba: $\sigma_{\Delta 0.5} = 0.68.\sigma$

Pro normální rozdělení $\sigma_{\Delta 0.683} = (\tilde{x}_{0.8415} - \tilde{x}_{0.1585})/2$

Chyba pro neznámé rozdělení: P = 0.9

$\sigma_{\Delta 0.683} = \sigma$

Pro ***řadu rozdělení*** $\sigma_{\Delta 0.9} = (\tilde{x}_{0.95} - \tilde{x}_{0.05})/2$

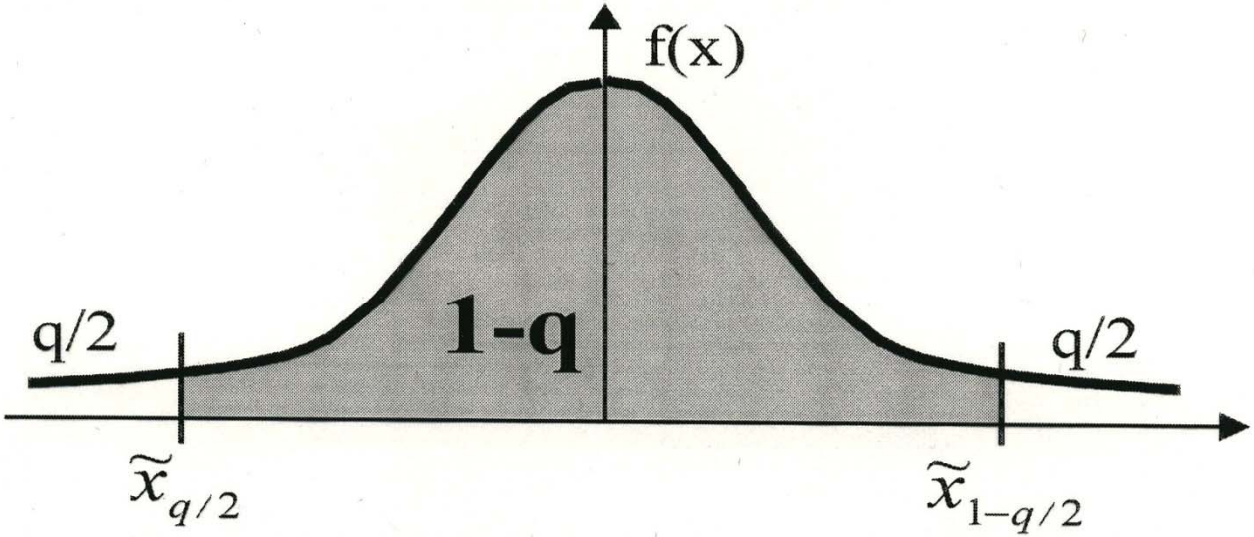
$\sigma_{\Delta 0.9} = 1.65\ \sigma$

Kvantilové odhady chyb

Interkvantilová odchylka $K_{1-q} = (\tilde{x}_{1-q/2} - \tilde{x}_{q/2})$,

definuje interval, ve kterém leží $P = 100\ (1 - q)$ % chyb,

$\tilde{x}_{\alpha}$ značí kvantil rozdělení chyb, ve kterém leží 100 α % všech chyb.



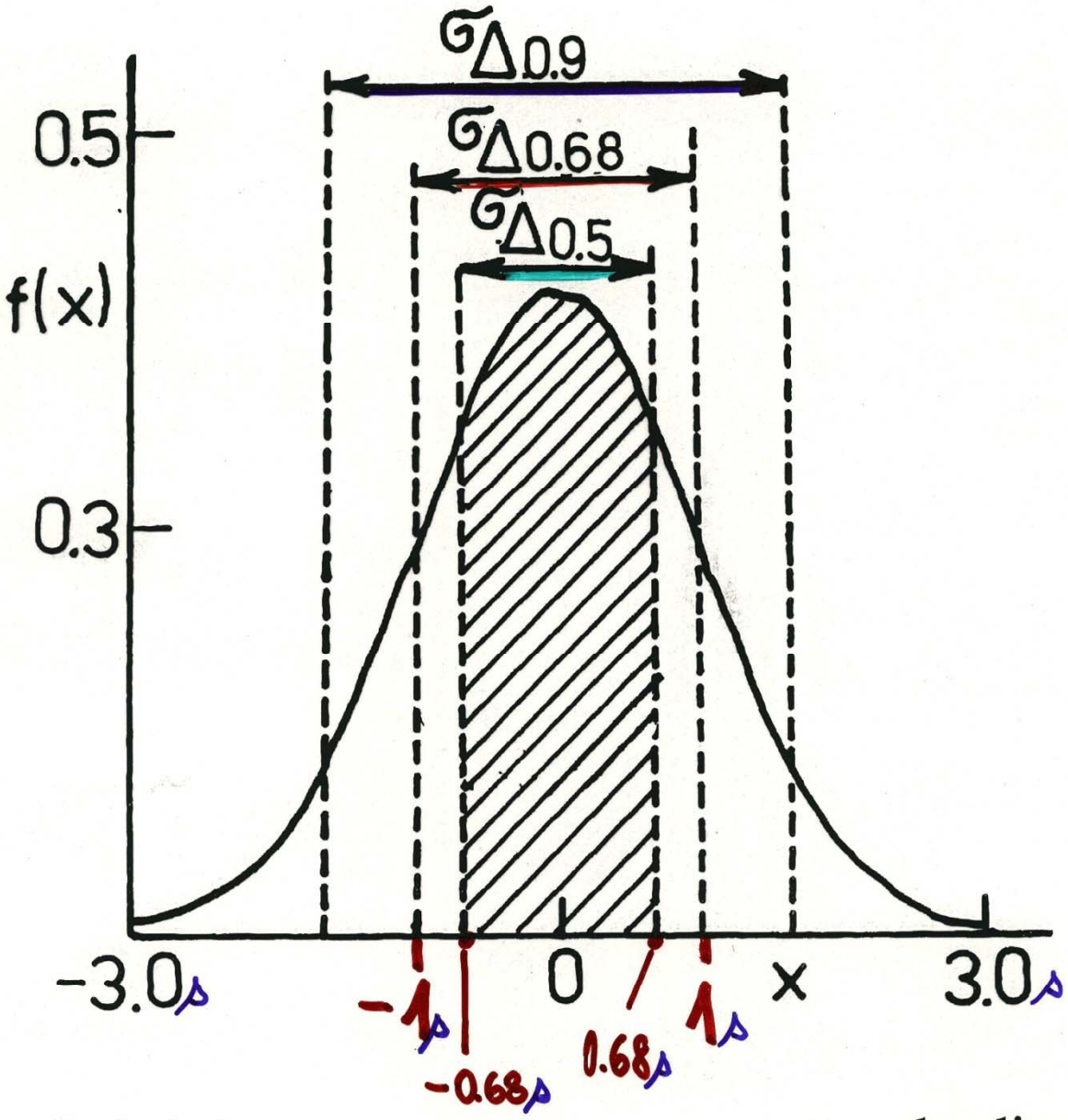
Kvantilový interval chyb

Pro zvolenou statistickou jistotu $P = 1 - q$ je

mezní chyba měření $\Delta_{\Delta P} = K_{1-q}$

a *odpovídá intervalu obsahujícím 100(1 - q) % všech chyb.*

Její velikost obecně závisí na hodnotě q a na konkrétním zákonu rozdělení chyb.



Znázornění chyb $\sigma_{\Delta 0.5}$, $\sigma_{\Delta 0.683}$ a $\sigma_{\Delta 0.9}$ pro standardizované normální rozdělení. Čísla udávají relativní velikosti ploch pod hustotou pravděpobnosti

Sčítání dílčích kvantilových chyb

Pro řadu rozdělení platí $\sigma_{\Delta\ 0.9} = 1.65\ \sigma$, a proto je pro sčítání dílčích kvantilových chyb vhodné využít vztahu

$$\sigma_{\Delta\ 0.9} = \sqrt{\sum \sigma^2_{\Delta\ 0.9,i}}.$$

(a) **Chyby měření mají normální rozdělení:** mezní kvantilovou chybu lze $\sigma_{\Delta P}$ vyjádřit

$$\sigma_{\Delta P} = u_{(1+P)/2}\ \sigma,$$

kde $u_{(1+P)/2}$ je 100(1+P/2) %ní kvantil normovaného normálního rozdělení.

(b) **Chyby mají jiné rozdělení:** mezní kvantilovou chybu $\sigma_{\Delta P}$ lze vyjádřit

$$\sigma_{\Delta P} = h\ \sigma,$$

Velikost h souvisí se špičatostí g_2 daného rozdělení chyb vztahem

$$h \approx 1.62[3.8(g_2 - 1.6)^{2/3}]^Z$$

$$\text{kde} \quad Z = \log[\log(1/(1 - P))]$$

Upozornění: *kvantilové chyby $\sigma_{\Delta P}$ nelze obecně sčítat*

c) Pro P = 0.9 se chyba pro řadu symetrických rozdělení nazývá ***mezní kvantilová chyba*** a je rovna

$$\sigma_{\Delta 0.9} = 1.65\ \sigma(x)$$

Souhrnná chyba součtu kvantilových chyb $\sigma_{\Delta 0.9,s}$ se vypočte dle

$$\sigma_{\Delta 0.9,s} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \sigma^2_{\Delta 0.9,i}}$$

Mezní chyba se pro normální rozdělení vypočte dle

$$\sigma_{\Delta P} = u_{(1+P)/2}\ \sigma(x)$$

kde $u_{(1+P)/2}$ je 100(1+P)/2-procentní kvantil normovaného normálního rozdělení.

Mezní chyba se pro n < 30 a normální rozdělení vypočte dle

$$\sigma_{\Delta P} = t_{\alpha}(n-1) \frac{s}{\sqrt{n}}$$

kde t_{α} (n - 1) je $\alpha = (1 + P)/2$ kvantil Studentova rozdělení s (n - 1) stupni volnosti

a s je výběrová směrodatná odchylka.

Pravidlo: ***kvantilové chyby $\sigma_{\Delta P}$ nelze přímo sčítat.***

Šíření a sčítání odhadů chyb měření

Sčítání dílčích chyb $\sigma_{\Delta 0.9} = \sqrt{\sum_{(i)} \sigma_{\Delta 0.9 i}^{2}}$ $\quad H \approx 1.62\left[3.8(g_2 - 1.6)^{2/3}\right]^{Z}$

Obecně platí $\sigma_{\Delta P} = H\,\sigma \qquad H = fce(P, g_2) \qquad Z = log\left[log\left(\frac{1}{1-P}\right)\right]$

Šíření chyb měření

$$\sigma_V^{\,2} = \sum_{(i)} \sigma_i^{\,2} + 2\sum_{i=1}^{m}\sum_{j>i} \mathrm{cov}(i,j)$$

$\sigma_i^{\,2}$ ..chyba způsobená i-tým zdrojem

a) ***nezávislé chyby*** $\qquad \sigma_V = \sqrt{\sum_{(i)} \sigma_i^{\,2}}$ geometrický průměr

b) ***lineárně závislé*** $(\mathrm{cov} = \sigma_i\,\sigma_j)$ $\qquad \sigma_V = \sum_{(i)} \sigma_i$ aritmetický průměr

Celková chyba měření σ_V ,

$$\sigma_V^2 = \sigma^2 + \tau^2$$

když *variabilita měřeného materiálu* je vyjádřená *rozptylem* σ^2 a *rozptyl měřícího přístroje* τ^2 pocházejí z nezávislých zdrojů

Závisí na volbě přístroje:

1. Pro ***velmi přesný přístroj*** platí $\boldsymbol{\sigma_V = \sigma}$ a opakováním měření lze zlepšit přesnost měření.

2. Pro ***optimální přístroj*** platí $\tau \approx \sigma/3$ a pak bude $\boldsymbol{\sigma_V} = \sqrt{\sigma^2 + \sigma^2/3^2} = \sigma\sqrt{10/9} \approx \boldsymbol{\sigma}$.

3. Pro ***srovnatelné chyby*** platí $\tau \approx \sigma$, a pak bude $\boldsymbol{\sigma_V} = \sqrt{2}\,\sigma = \mathbf{1.44}\,\boldsymbol{\sigma}$.

4. Pro ***nepřesný přístroj*** platí $\boldsymbol{\sigma_V \approx \tau}$, a opakováním měření nelze zlepšit přesnost.

Lze uzavřít:

1. K měření stačí přístroj, jehož σ_{inst} je přibližně $\sigma_M/3$. Opakování přinese zpřesnění pouze je-li $\sigma_V/\sqrt{n}$ větší než systematická složka chyby přístroje.

2. V přítomnosti systematické složky chyby přístroje klesá chyba průměru opakovaných měření úměrně s $1/\sqrt{n}$ jenom v malém rozmezí hodnot n. Při vyšším n klesá chyba značně pomaleji.

Příklad 1.1 ***Absolutní a relativní chyba pH-metru***

Skleněná elektroda k měření pH má odpor $5 \cdot 10^8$ ohmů při 25 °C a vstupní impedance milivoltmetru je 2.10^{11} ohmů.

Jaká je absolutní Δ a relativní δ chyba měření napětí, když bylo změřeno napětí U = 0.624 V?

Rozbor (vztahy):

$$\Delta_i = x_i - \mu$$

$$\delta_i = 100 \frac{\Delta}{x_i} \qquad [\%]$$

Řešení: Vyčíslíme skutečné naměřené napětí U_s dle rovnice

$$U_s = 0.624\,(2 \cdot 10^{11} + 5 \cdot 10^8)/(2 \cdot 10^{11}) = 0.6256 \text{ V}$$

$$\Delta_i = 0.6256 - 0.624 = 0.0016 \text{ V}$$

$$\delta_i = 100 \times 0.0016/0.6256 = 0.26\ \%$$

Závěr: Absolutní chyba Δ_i je 1.6 mV a relativní chyba δ_i je 0.26 %.

Příklad 1.2 ***Třída přesnosti a práh citlivosti ampérmetru***

Do jaké třídy přesnosti p patří a s jakým prahem citlivosti x_c pracuje miliampérmetr rozsahu R = 60 mA, jestliže pro skutečnou hodnotu proudu 50 mA byla naměřena průměrná hodnota $\bar{x}$ = 49.6 mA?

Rozbor (vztahy):

$$\Delta_i = x_i - \mu$$

$$\delta_0 = 100 \frac{\Delta_0}{x_{max} - x_{min}} = 100 \frac{\Delta_0}{R}$$

$$x_c = \frac{\delta_0 R}{100}$$

Řešení: $\Delta_i = 50.0 - 49.6 = 0.4$ mA a zde $\Delta_0 = \Delta_i$

$$\delta_0 = 0.4 \times 100 / 60 = 0.67\ \%$$

$$x_c = 0.67 \times 60 / 100 = 0.40 \text{ mA}$$

Závěr: Třída přesnosti p je 1 % a práh citlivosti x_c je 0.40 mA.

Příklad 1.3 *Normované hodnoty chyb ampérmetru*

Na ampérmetru je uveden údaj 2, což znamená aditivní chybu velikosti $\delta_0 = 2\ \%$ a jeho stupnice má rozsah od $x_{min} = 0$ do $x_{max} = 60$ mA.

Určete absolutní mezní chybu Δ_0, maximální relativní odchylku δ_{max} a minimální relativní odchylku δ_{min} přístroje.

Rozbor (vztahy):

Relativní a absolutní chyba přístroje pro hodnotu x při zadané třídě přesnosti p

Druh chyby	*Označení třídy přesnosti*	*Rozsah stupnice R*	*Relativní chyba δ_0(%)*	*Absolutní chyba Δ_0*
Aditivní	p	x_{max} ($x_{min} = 0$)	$p\ \frac{x_{max}}{x}$	$p\ \frac{x_{max}}{100}$
		$x_{max} - x_{min}$	$p\ \frac{x_{max} - x_{min}}{x}$	$p\ \frac{x_{max} - x_{min}}{100}$
Multiplikativní		x_{max} ($x_{min} = 0$)	p	$p\ \frac{x}{100}$
Smíšené	p_1/p_2	x_{max} ($x_{min} = 0$)	$p_1 + p_2\ (\frac{x_{max}}{x} - 1)$	$\frac{p_1 x + p_2 (x_{max} - x)}{100}$

Řešení: Podle tabulky bude

$$\Delta_0 = 2 \times (60 - 0)/100 = 1.2 \text{ mA}$$

$$\delta_0(x_{min}) = \infty \text{ pro } x = 0$$

$$\delta_0(x_{max}) = 2 \times (60 - 0)/60 = 2\ \%$$

Závěr:

a) Pokud se v rozsahu vyskytuje $x = 0$, je relativní chyba k vyjádření chyby měření v okolí nuly nepoužitelná.

b) Maximální relativní odchylka u přístrojů s aditivními chybami je vždy pro x_{min}.

c) Minimální relativní odchylka je pro tento typ přístroje rovna třídě přesnosti, tj. zde 2 %.

Příklad 1.4 ***Určení třídy přesnosti voltmetru***

Stanovte třídu přesnosti p voltmetru, který má rozsah od $x_{min} = 0$ až do $x_{max} = 40$ mV a o kterém je známo, že jeho chyba je kombinací aditivní a multiplikativní složky.

Z kalibračních měření byla pro x = 10 mV určena celková redukovaná relativní chyba $\delta_{0,R}(10) = 2$ % a pro 40 mV pak $\delta_{0,R}(40) = 5.2$ %.

Rozbor (vztahy): Protože platí $\Delta = \Delta_0 + \delta_s\, x$

$$\text{bude} \quad \delta_k = \delta_0 + \delta_s$$

$$\delta_R = \delta_0 + \delta_s \frac{x}{R} = \delta_R = \delta_0 + \delta_k \frac{x}{R} - \delta_0 \frac{x}{R}$$

a úpravou obdržíme

$$\delta_0 = \frac{\left(\delta_{0,R}(x) - \delta_k \dfrac{x}{R}\right)}{\left(1 - \dfrac{x}{R}\right)}$$

Řešení:

Jelikož $\delta_k = 5.2\ \%$ (zaokrouhlíme na 6%), dosazením do vztahu pro δ_0 a $R = x_{max} - x_{min} = 40$ bude

$$\delta_0 = \frac{2 - 5.2\,\dfrac{10}{(40 - 0)}}{1 - \dfrac{10}{(40 - 0)}} = \frac{2 - 1.30}{0.75} = 0.93$$

a hodnotu $\delta_0 = 0.93\ \%$ zaokrouhlíme na 1%.

Závěr:

Třída přesnosti voltmetru se vyjádří poměrem δ_k/δ_0, tedy 6/1.

Příklad 1.5 ***Kvantilové odhady chyb přístroje***

Na základě předběžných experimentů byl zjištěn rozptyl měřicího přístroje $\sigma^2 = 0.25$ čili směrodatná odchylka $\sigma = 0.50$.

Stanovte 95%ní mezní kvantilovou chybu $\sigma_{\Delta 0.95}$ pro případ, kdy měřicí přístroj má a) normálně rozdělené chyby, b) rovnoměrně rozdělené chyby.

Rozbor (vztahy): Užijeme

$$\sigma_{\Delta P} = h\,\sigma(x)$$

$$h \cong 1.62\left[3.8\,(g_2 - 1.6)^{2/3}\right]^Z$$

kde pro $P = 0.95$ bude $Z = \log\left[\log\dfrac{1}{1-P}\right] = 0.1142873$

Řešení:

a) **Pro normální rozdělení je g_2 = 3** a dosazením do vztahu pro h vyjde

$$h \simeq 1.62\ [3.8\ (3 - 1.6)^{2/3}\ ]^{0.1142873} = 1.936$$

bude $\sigma_{\Delta 0.95} = 1.936 \times 0.50 = 0.968.$

Skutečná hodnota h je pro tento případ 1.96 (z tabulek).

b) **Pro rovnoměrné rozdělení je g_2 = 1.8** a dosazením do vztahu pro h vyjde

$$h \simeq 1.62\ [3.8\ (1.8 - 1.6)^{2/3}\ ]^{0.1142873} = 1.669$$

bude $\sigma_{\Delta 0.95} = 1.669 \times 0.50 = 0.835.$

Závěr:

Typ rozdělení chyb (či špičatost) dosti výrazně ovlivňuje kvantilové odhady:

pro normální rozdělení je $\sigma_{\Delta 0.95} = 0.968$ a
pro rovnoměrné rozdělení $\sigma_{\Delta 0.95} = 0.835.$

Příklad 1.6 ***Výsledná chyba přístroje sčítáním kvantilových chyb***

Měřicí přístroj se skládá ze tří napěťových bloků: v bloku A vznikají rovnoměrně rozdělené chyby s rozptylem $\sigma^2(A) = 0.1$, v bloku B s arkussinovým rozdělením a $\sigma^2(B) = 0.05$ a v bloku C normálně rozdělené chyby s $\sigma^2(C) = 0.1$.

Účelem je stanovit 95%ní mezní kvantilovou chybu přístroje za předpokladu, že působení chyb jednotlivých bloků je aditivní a chyby jsou vzájemně nezávislé a z tabulek plyne, že špičatost rovnoměrného $g_2(A) = 1.8$, arkussinového $g_2(B) = 1.5$ a normálního rozdělení $g_2(C) = 3$.

Rozbor (vztahy): Užijeme $\sigma^2(x+y) = \sigma^2(x) + \sigma^2(y)$

a špičatost součtu $g_2(x+y) = g_2(x)\, p^2 + 6\, p\, (1-p) + g_2(y)\, (1-p)^2$

kde p je relativní váha rozptylu $\sigma^2(x)$ definovaná $p = \dfrac{\sigma^2(x)}{\sigma^2(x+y)}$.

Řešení:

1. Rozptyl a špičatost součtu chyb bloku A + B:
   Rozptyl $\sigma^2(A + B) = \sigma^2(A) + \sigma^2(B) = 0.15$, $p = 0.1/0.15 = 0.66$,
   Špičatost součtu je rovna $g_2(A + B) = 1.8 \times 0.66^2 + 6 \times 0.66(1 - 0.66) + 1.5 \times (1 - 0.66)^2 = 2.299$.

2. Rozptyl a špičatost v bloku A + B + C:
   Rozptyl $\sigma^2(A + B + C) = \sigma^2(A + B) + \sigma^2(C) = 0.25$, $p = 0.15/0.25 = 0.60$,
   špičatost součtu $g_2(A + B + C) = 2.299 \times 0.6^2 + 6 \times 0.6 \times 0.4 + 3 \times 0.4^2 = 2.75$

3. Určení mezní kvantilové chyby potřebuje nejdříve výpočet h
   $$h = 1.62 \times (3.8\,(2.75 - 1.6)^{2/3})^{0.11428} = 1.9072$$
   a celková mezní kvantilová chyba je pak rovna
   $$\sigma_{\Delta 0.95} = 1.9072 \times (0.25)^{1/2} = 0.954$$

4. Při zanedbání rozdělení chyb jednotlivých bloků, t.zn. za předpokladu normality chyb všech bloků by vyšlo
   $$\sigma_{\Delta 0.95} = 1.96 \times (0.25)^{1/2} = 0.98$$

Závěr: Postup sčítání dílčích chyb je závislý na jejich rozdělení.

Příklad 1.7 ***Pravděpodobnostní interval chyb Laplaceova rozdělení***

Určete 99%ní pravděpodobnostní interval pro případ, že chyby mají Laplaceovo rozdělení s rozptylem $\sigma^2(x) = 1$.

Rozbor (vztahy): Užijeme

$$P = P(-k\,\sigma(x) \le \varepsilon \le k\,\sigma(x)) =$$

$$= F(k\,\sigma(x)) - F(-k\,\sigma(x)) = 1 - 2\,F(-k\,\sigma(x))$$

Kvantilová funkce je inverzní k distribuční funkci, je

$$F[Q(\alpha)] = \alpha \qquad F[Q(1-\alpha)] = 1 - \alpha$$

Po úpravách bude pravděpodobnost $P = 1 - 2\alpha$. V intervalu

$$Q_0(\alpha)\,\sigma(x) \le \varepsilon \le Q_0(1-\alpha)\,\sigma(x)$$

leží $100(1 - 2\alpha)$ procent všech chyb.

Řešení:

V intervalu $Q_0(\alpha)\ \sigma(x) \le \varepsilon \le Q_0(1 - \alpha)\ \sigma(x)$ bude ležet $100(1 - 2\alpha)\%$ všech chyb. Pro 99%ní pravděpodobnostní interval bude $\alpha = 0.005$.

Standardizovaná distribuční funkce Laplaceova rozdělení s nulovou střední hodnotou a jednotkovým rozptylem má pro záporné hodnoty $s < 0$ tvar $F(x) = \frac{1}{2} \exp(\sqrt{2}\ s)$

a odpovídající kvantilová funkce $Q_0(\alpha)$ je pro $\alpha = 0.005$ rovna

$$Q_0(\alpha) = \ln \frac{2\ \alpha}{\sqrt{2}} = -\ 3.256$$

a protože jde o symetrické rozdělení, je i $Q_0(1 - \alpha) = 3.256$.

99%ní pravděpodobnostní interval je potom $-3.256 \le \varepsilon \le 3.256$.

Pro porovnání: 99%ní pravděpodobnostní interval normálního rozdělení: ze statistických tabulek $Q_0(\alpha = 0.005) = -2.575$ a $-2.575 \le \varepsilon \le 2.575$.

Závěr: Pro Laplaceovo rozdělení je 99%ní pravděpodobnostní interval výrazně širší než pro normální rozdělení.

Příklad 1.8 ***Porovnání šíře pravděpodobnostního a tolerančního intervalu***

Bylo provedeno 15 měření standardu na přístroji, jehož náhodné chyby mají přibližně normální rozdělení s $s(x) = 0.5$. Určete toleranční interval, ve kterém budou ležet chyby s pravděpodobností $P = 0.9$ při spolehlivosti $1 - \alpha = 0.95$.

Za předpokladu, že skutečná směrodatná odchylka $\sigma(x) = 0.5$, určete také pravděpodobnostní interval pro $P = 0.9$.

Porovnejte šíři tolerančního a pravděpodobnostního intervalu.

Rozbor (vztahy):

1. **Pravděpodobnostní interval náhodné chyby** se vypočte podle

$$\sigma(x)\,\mu_\alpha \le \varepsilon \le -\sigma(x)\,\mu_\alpha$$

ve kterém leží náhodné chyby ε s pravděpodobností $(1 - 2\alpha)$.

(Obyčejně se volí $\alpha = 0.025$ pro pravděpodobnost $P = 0.95$. Odpovídající normovaný kvantil $u_{0.025} = -1.96$.)

2. **Toleranční interval náhodné chyby** se vypočte podle

$$-k_T\, s(x) \le \varepsilon \le k_T\, s(x)$$

Za předpokladu normálního rozdělení chyb se k_T vypočte podle

$$k_T = u_{(1+P)/2} \sqrt{\frac{n-1}{\chi^2_\alpha(n-1)}}$$

kde χ^2 je α-kvantil χ^2 -rozdělení.

Řešení: Dosazením bude $k_T = 1.64 \sqrt{\frac{15 - 1}{6.57}} = 2.394$

Toleranční interval náhodné chyby má šířku $-1.197 \leq \varepsilon \leq 1.197$.

Protože skutečná směrodatná odchylka $\sigma(x) = 0.50$, bude ***pravděpodobnostní interval náhodné chyby*** pro $P = 0.9$ a $u_{0.05} = -1.64$ šířky $-0.82 \leq \varepsilon \leq 0.82$.

Závěr: Šíře tolerančního intervalu chyb je výrazně větší než šíře pravděpodobnostního intervalu chyb.

Příklad 1.11 ***Mezní absolutní a relativní chyba ampérmetru***

Na miliampérmetru je uveden údaj hodnot δ_k/δ_0, numericky 1.5/0.5, a maximální rozsah R = 50 mA. Určete mezní absolutní Δ_0 a mezní relativní δ_0 chybu měření pro hodnoty okolo 10 mA.

Rozbor (vztahy): Miliampérmetr vykazuje smíšené chyby

$$\delta_0 = \delta_k + \delta_0\left(\frac{x_{max}}{x} - 1\right)$$

$$\Delta_0 = \frac{\Delta_k\, x + \delta_0(x_{max} - x)}{100}$$

Řešení:

Celková relativní chyba je

$$\delta_0 = 1.5 + 0.5\left(\frac{50}{10} - 1\right) = 3.5 \approx 3\ \%$$

a **mezní absolutní chyba** je

$$\Delta_0 = \frac{1.5 \cdot 10 + 0.5\,(50 - 10)}{100} = 0.35 \approx 0.3\,\text{mA}$$

Závěr: Výsledek měření se pak zapíše ve tvaru 10 ± 0.3 mA.

Příklad 1.12 ***Spodní mez pracovního intervalu ampérmetru***

Miliampérmetr vykazuje práh citlivosti $x_c = 0.40$ mA. Vypočtěte spodní mez pracovního intervalu, ve kterém relativní chyba přístroje nepřevýší 4 %.

Rozbor (vztahy): $$x_s = 100 \frac{x_c}{p}$$

Řešení:

Spodní mez pracovního intervalu je $x_s = 100 \times 0.40/4 = 10$ mA.

Závěr: Pokud bude požadována relativní přesnost měření 4 %, je možné na přístroji měřit v intervalu od 10 mA do 60 mA.

Příklad 1.13 ***Relativní a absolutní systematická chyba pipety***

Pipeta o objemu 5 ml byla kontrolována vážením (v ml): 4.969, 4.945, 5.058, 5.021, 4.945, 5.006, 4.972, 5.022, 5.013 a 4.986.

Určete relativní a absolutní systematickou chybu pipety.

Řešení: Střední hodnota objemu pipety $\bar{x}$ je 4.9937 ml s rozptylem $s^2(x) = 0.00134$.

Odhad absolutní systematické chyby pipety ($\hat{a} = \bar{x} - \mu$) je -0.0063 ml.
Odhad relativní systematické chyby pipety ($\delta = 100\ \hat{a}/\bar{x}$) je -0.13 %.

Jelikož $\mu = 5.000$ je pevná hodnota, bude **rozptyl** $\mathbf{s^2(a)} = s^2(\bar{x}) = s^2(x)/n$ roven hodnotě 0.000134.

Za předpokladu normálního rozložení chyb bude

a) **95%ní interval spolehlivosti systematické chyby**

$$\hat{a} - t_{0.95}(10 - 1) \times s(a) \leq a \leq \hat{a} + t_{0.95}(10 - 1) \times s(a)$$

kde kvantil Studentova rozdělení $t_{0.95}(9) = 2.263$ a dosazením

$$-0.0063 - 2.263\ \sqrt{0.000134} \leq a \leq -0.0063 + 2.263\ \sqrt{0.000134}$$

$$-0.0325 \leq a \leq 0.0199$$

b) **95%ní toleranční interval systematické chyby se spolehlivostí** $(1 - \alpha) = 0.99$ je roven

$$\hat{a} - k_T \times s(a) \leq a \leq \hat{a} + k_T \times s(a)$$

kde pro k_T platí $k_T = 1.96 \sqrt{\frac{9}{2.088}} = 4.069$

a po dosazení bude $-0.0534 \leq a \leq 0.0408$

c) Je-li rozptyl náhodných chyb vážení objemu vody roven $s^2(x) = 0.00134$ a $s(x) = 0.0366$, bude **95%ní toleranční interval se spolehlivostí 0.99**

$$-0.1489 \leq \varepsilon \leq 0.1489$$

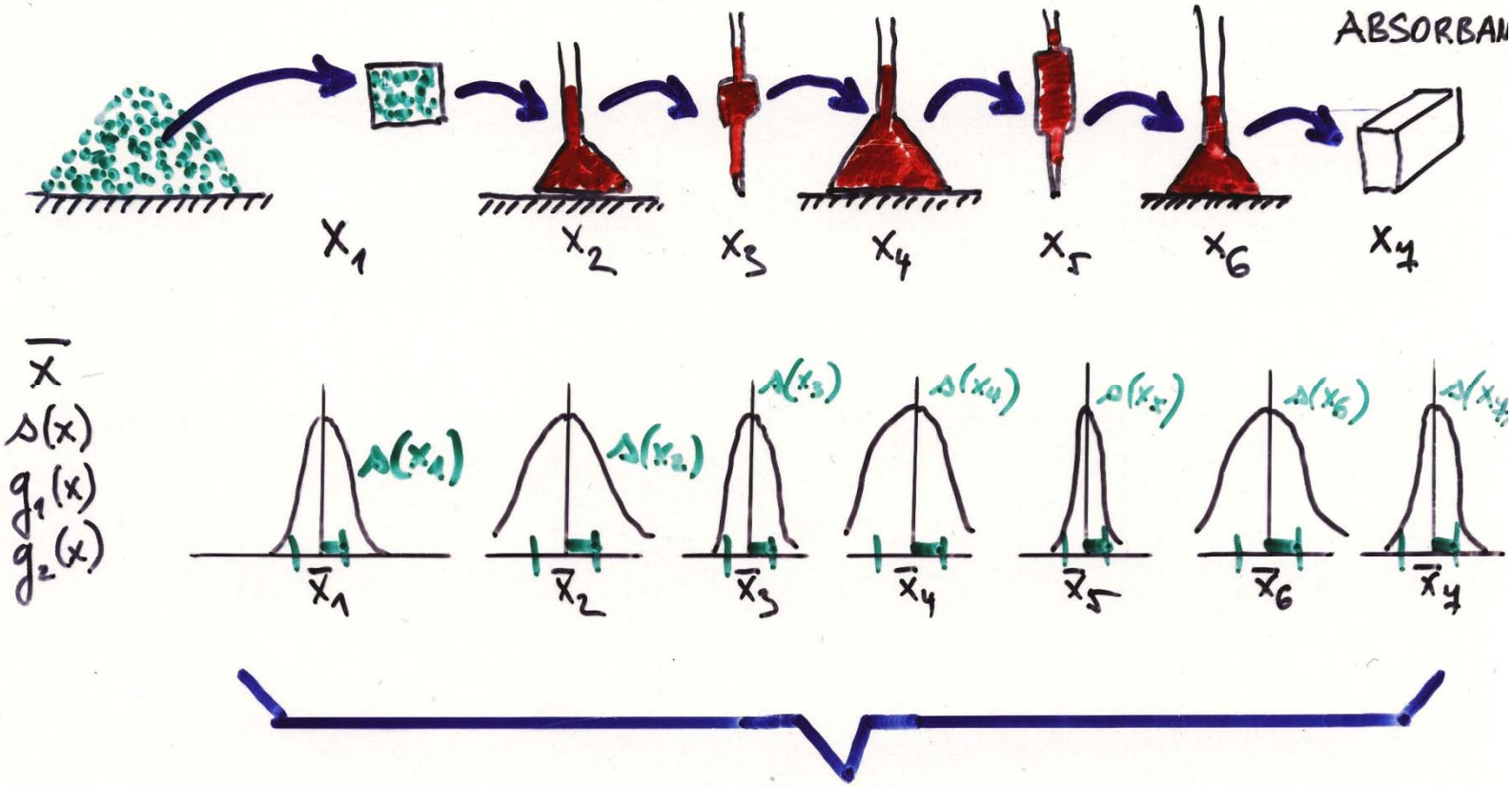
Mezní kvantilová chyba pipety

$$\Delta_{0.9} = 1.65\ s(x) = 1.65 \times 0.0366 = 0.0604$$

Závěr: Protože 95%ní interval spolehlivosti systematické chyby i 95%ní toleranční interval systematické chyby se spolehlivostí 0.99 pokrývají hodnotu nula, lze považovat **systematickou chybu pipety $\hat{a}$ = 0.0063 ml** za nevýznamnou.

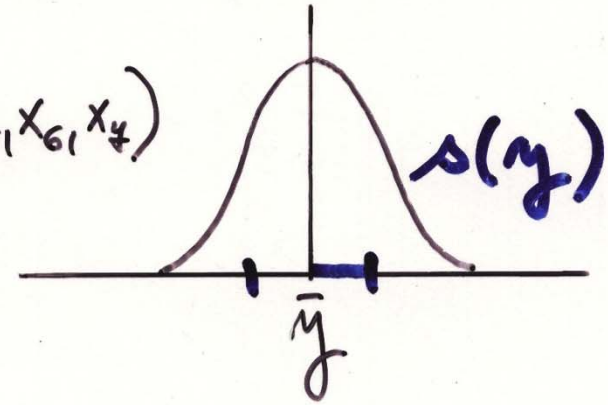
Skutečný objem pipety leží v intervalu 4.994 ± 0.060 ml.

HROMADĚNÍ CHYB V LABORATOŘI



$$y = G(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7)$$

hromadění chyb



Chyba výsledků instrumentálních měření

(Zákon propagace chyb)

Z naměřených $x_1, ..., x_m$ podle funkční závislosti $y = G(x_1, ..., x_m)$ lze vypočítat:

(a) **Odhad střední hodnoty $\bar{y}$ a rozptylu $s^2(y)$:** výpočet vychází z odhadů středních hodnot $\bar{x}_i$, rozptylů $s^2(x_i)$, šikmosti $\hat{g}_{1,i}$ a špičatosti $\hat{g}_{2,i}$.

(b) **Celková chyba výsledku s(y) ze známých chyb měření $s(x_i)$:**

Výpočet využívá pouze vztahů pro rozptyl $s^2(y)$, který je funkcí jednotlivých rozptylů $s^2(x_i)$. Značného zjednodušení se dosáhne užitím relativních chyb

$$\delta(x_i) = \frac{s(x_i)}{x_i}$$

(c) **Mezní chyby měření $s(x_i)$ z požadované chyby výsledku s(y):**

Výpočet využívá vztahů pro rozptyl $s^2(y)$ nebo variační koeficient $\delta(y) = s(y)/\bar{y}$ za předpokladu stejných relativních vlivů jednotlivých veličin x_i.

1. Metoda Taylorova rozvoje

Měřená veličina x má konstantní rozptyl $\sigma^2(x)$, ale výsledek $y = G(x)$ má ***nekonstantní*** rozptyl dle

$$\sigma^2(y) \cong \left[\frac{dG(x)}{dx}\right]^2 \sigma^2(x)$$

a střední hodnotu $\bar{y}$ nelze určit přímo dosazením $\bar{x}$ do $G(x)$,

$$\bar{y} \neq G(\bar{x})$$

Pro rozvoj funkce $y = G(x_1, ..., x_m) = G(\mathbf{x})$ do Taylorovy řady v okolí středních hodnot $\bar{\mathbf{x}} = (\bar{x}_1, ..., \bar{x}_m)$ platí

$$G(\mathbf{x}) \approx G(\bar{\mathbf{x}}) + \sum_{i=1}^{m} \frac{\delta G(\mathbf{x})}{\delta x_i} (x_i - \bar{x}_i) +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m} \frac{\delta^2 G(\mathbf{x})}{\delta x_i^2} (x_i - \bar{x}_i)^2 + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j>i}^{m} \frac{\delta^2 G(\mathbf{x})}{\delta x_i \, \delta x_j} (x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)$$

Konečný vztah pro odhad střední hodnoty $\bar{y}$ ve tvaru

$$\bar{y} \approx G(\bar{\mathbf{x}}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m} \frac{\delta^2 G(\mathbf{x})}{\delta x_i^2} s^2(x_i) +$$

$$+ \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^{m} \frac{\delta^2 G(\mathbf{x})}{\delta x_i \, \delta x_j} \operatorname{cov}(x_i, x_j)$$

Pokud jsou náhodné veličiny x_i, $i=1, ..., m$, párově nezávislé, dojde k dalšímu zjednodušení

$$\bar{y} \approx G(\bar{\mathbf{x}}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m} \frac{\delta^2 G(\mathbf{x})}{\delta x_i^2} s^2(x_i)$$

Výsledná chyba $s(y)$ je důsledkem m různých zdrojů chyb, z nichž každý má rozptyl $\sigma^2(x_i)$ a přispívá aditivně k celkové chybě dle

$$s^2(y) = \sum_{i=1}^{m} s^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i}^{m} \mathrm{cov}\,(x_i, x_j)$$

kde $\mathrm{cov}(x_i, x_j)$ je kovariance mezi x_i a x_j. Vztah se nazývá ***pravidlo o šíření (hromadění) absolutních chyb.*** Existují krajní případy:

1. Dílčí zdroje chyb jsou zcela nezávislé a všechny kovariance jsou nulové. Celková chyba bude

$$s(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{m} s^2(x_i)}$$

2. Dílčí zdroje chyb jsou lineárně závislé dle vztahu

$$\mathrm{cov}(x_i, x_j) = \sqrt{s^2(x_i)\, s^2(x_j)}$$

a celková chyba s(y) bude

$$s(y) = \sum_{i=1}^{m} s(x_i)$$

Pro řadu operací v analytické chemii má funkce G(**x**) tvar

$$y = G(\mathbf{x}) = x_1^{a_1} x_2^{a_2} \ldots x_m^{a_m} = \prod_{i=1}^{m} x_i^{a_i}$$

kde a_i jsou známé numerické koeficienty, obyčejně ± 1. Zjednodušení lze docílit logaritmickou transformací

$$\ln G(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{m} a_i \ln x_i$$

Protože platí

$$\frac{d \ln G(\mathbf{x})}{dx} = \frac{1}{G(\mathbf{x})} \frac{dG(\mathbf{x})}{dx}$$

lze po dosazení a úpravách pro variační koeficienty určit

$$\delta^2(y) \approx \sum_{i=1}^{m} a_i^2 \, \delta^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i}^{m} a_i \, a_j \, r_{ij} \, \delta(x_i) \, \delta(x_j)$$

kde r_{ij} je korelační koeficient, vyjadřující těsnost lineární závislosti mezi měřenými veličinami x_i a x_j. Vztah se označuje jako ***pravidlo o šíření (hromadění) relativních chyb.***

Výpočet relativních chyb $\delta(x_i)$, které zaručí, že relativní chyba výsledku nepřekročí zadanou hodnotu H v %, tj. $\delta(y) \leq H$. Výpočet vychází z principu stejných relativních vlivů

$$|a_1|\ \delta(x_1) \approx |a_2|\ \delta(x_2) \approx \ldots \approx |a_m|\ \delta(x_m) \approx \frac{H}{m}$$

kde a_i, $i = 1, \ldots, m$, jsou koeficienty funkce $G(\mathbf{x})$.

Metoda dvoubodové aproximace

Postup je založen na náhradě rozdělení pravděpodobnosti funkce G(x) dvoubodovým rozdělením se stejnou střední hodnotou a rozptylem. Pro odhad střední hodnoty $\bar{y}$ platí

$$\bar{y} \approx \frac{G(\bar{x} + s(x)) + G(\bar{x} - s(x))}{2}$$

a pro odhad rozptylu

$$s^2(y) \approx \frac{[G(\bar{x} + s(x)) - G(\bar{x} - s(x))]^2}{4}$$

Je-li G(**x**) funkcí m ***nezávislých***, náhodných a vzájemně nekorelovaných veličin x_i, i = 1, ..., m, je možné užít

$$\bar{y} \approx \sum_{i=1}^{m} \frac{G(\bar{x}_i + s(x_i)) + G(\bar{x}_i - s(x_i))}{2\,m}$$

a

$$s^2(y) \approx \sum_{i=1}^{m} \frac{[G(\bar{x}_i + s(x_i)) - G(\bar{x}_i - s(x_i))]^2}{4\,m}$$

Metoda simulací Monte Carlo

Technika simulačních experimentů metodou Monte Carlo:

1. ***Zadání funkce G(x):*** funkce G(x) je známa.

2. ***Rozdělení měřených veličin:*** měřené veličiny jsou nezávislé a mají normální rozdělení pravděpodobnosti. Stačí zadání $\bar{x}_i$, $s(x_i)$, i=1, ..., m, nebo pouze dvě krajní hodnoty intervalu $[A_i, B_i]$, ve kterém lze očekávat výskyt x_i.

Hustotu pravděpodobnosti $f(x_i)$ lze vyjádřit pomocí parabolického rozdělení

$$f(x_i) = \frac{6}{(B - A)^2} (x_i - A)(B - x_i)$$

pro $A \leq x_i \leq B$.

3. ***Generace náhodných čísel:*** generátorem pseudonáhodných čísel s rovnoměrným rozdělením R [0, 1] a při znalosti dvou nezávislých náhodných čísel R_j, R_{j+1} s rovnoměrným rozdělením lze pomocí Boxovy-Müllerovy transformace určit dvě nezávislá náhodná čísla N_j, N_{j+1} s normovaným normálním rozdělením podle vztahů

$$N_j = \sqrt{-2 \ln R_j} \ \sin(2 \pi R_{j+1})$$

$$N_{j+1} = \sqrt{-2 \ln R_j} \ \cos(2 \pi R_{j+1})$$

Kombinace rozptylů

Výsledný rozptyl $\boldsymbol{\sigma_V^2}$ je tvořen kombinací rozptylů z m zdrojů

$$\sigma_V^2 = \sum_{i=1}^{m} \sigma_i^2 + 2\sum_{i=1}^{m} \sum_{j=i+1}^{m} cov(i, j),$$

kde σ_i^2 je rozptyl, způsobený i -tým zdrojem $cov\ (i, j)$ je kovariance mezi i-tým a j-tým zdrojem.

a) Pro **vzájemně nezávislé rozptyly** vyjde

$$\textit{geometrický průměr} \quad \sigma_{VN} = \sqrt{\sum_{i=1}^{m} \sigma_i^2},$$

b) Pro **lineárně závislé rozptyly** (cov = $\sigma_i \, \sigma_j$) vyjde

$$\textit{aritmetický průměr} \quad \sigma_{VL} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} \sigma_i .$$

Kritické poznámky k výpočtu nejistot

Poznámky terminologické

EURACHEM:	Klasická statistika:
Standardní nejistota A	*směrodatná odchylka měřené šumové složky*
Standardní nejistota B	*směrodatná odchylka (odhadnutá) šumové složky*
Kombinovaná nejistota	*směrodatná odchylka funkce y*
Rozšířená nejistota	*polovina intervalu spolehlivosti*
Faktor pokrytí	*kvantil normovaného normálního rozdělení*

Poznámky statistické

Předpoklady nejsou vůbec ověřovány:

a) aditivní model měření, působení šumových složek (zdrojů nejistot),

b) konstantní rozptyl měření (resp. zdrojů nejistot),

c) normalita nelineární funkce normálně rozdělených proměnných (pro určení rozšířené nejistoty resp. intervalu spolehlivosti IS),

d) nekorelovanost měření,

e) malá nelinearita funkce $f(x)$, umožňující použití její linearizace,

Nesprávnost konstrukce *rozšířené nejistoty U* (intervalu spolehlivosti):

Pro $n \to \infty$ je $100(1 - \alpha)$*%ní interval spolehlivosti parametru* μ roven

$$\hat{\mu} \pm u_{1-\alpha/2} \sqrt{D(\hat{\mu})}.$$

Kombinovaná nejistota u_c^2 není pouze odhadem rozptylu $D(\hat{\mu})$, ale obsahuje ještě další složky.

Rozšířená nejistota U pak vyjde **systematicky vyšší** než polovina intervalu spolehlivosti, hodnota 2 zde nezajišťuje 95%ní pokrytí.

2. Analýza nejistot podle EURACHEM

Odhad veličiny μ (bodový): model není uveden, používá se zřejmě

$$x_i = \mu + \sum_{i=1}^{m} \epsilon_i,$$

kde šumy mají nulové střední hodnoty $E(\epsilon_i) = 0$ a konstantní rozptyly $D(\epsilon_i) = \sigma_i^2$. Pak rezultuje aritmetický průměr, $\hat{\mu} = \bar{x}$.

Odhad rozptylu $D(\hat{\mu})$: předpokládá se nezávislost (případně pouze lineární závislost) ϵ_i . Jsou užívány míry rozptýlení:

Standardní nejistota typu A, u_{Ai}, tj. směrodatná odchylka *měřené* šumové složky se počítá standardně jako odmocnina z výběrového rozptylu.

Standardní nejistota typu B, u_{Bi}, tj. směrodatná odchylka *neměřené* (v experimentu nesledované) šumové složky se odhaduje jako směrodatná odchylka, odpovídající jejímu apriorně vybranému rozdělení. Řada odhadů pro apriorní rozdělení rovnoměrné, trojúhelníkové, lichoběžníkové a normální.

Místo $D(\hat{\mu})$ se používá ***kombinovaná standardní nejistota u_c***

$$u_c^2 = \underline{\Sigma}\, u_{Ai}^2 + \underline{\Sigma}\, u_{Bi}^2 .$$

Pro závislé zdroje nejistot se přičítají ještě kovariance.

***Odhad intervalu spolehlivosti (IS)* pro μ:** předpokládá se přibližná normalita: *Rozšířená nejistota*, totiž poloviční šířka intervalu spolehlivosti pro μ, je pak $U = 2\, u_c$.

***Odhad vychýlení $b = E(\mu - \hat{\mu})$*:** vůbec se neuvažuje. Předpokládá se, že je vychýlení U odstraněno v rámci metody měření.

Příklad 1.9 ***Hromadění chyb u metody izotopového zřeďování***

Metodou izotopového zřeďování byl stanoven arsen a změřena měrná aktivita $a_2 = 3.7 \cdot 10^4\ s^{-1}$ a po standardním přídavku As hmotnosti $m_1 = 5 \cdot 10^{-7}$ g aktivita $a_1 = 5.3 \cdot 10^6\ s^{-1}$.

Stanovte relativní chybu obsahu arsenu ve vzorku, pokud je relativní chyba vážení $\delta(m) = 0.03\ \%$ a relativní chyba stanovení aktivity $\delta(a_1) = \delta(a_2) = 1\ \%$.

Rozbor (vztahy):

Předpokládejme, že m_1, a_1, a_2 jsou vzájemně nekorelované, takže dosadíme do vztahů

$$\bar{y} \approx G(\bar{\mathbf{x}}) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m} \frac{\delta^2 G(\mathbf{x})}{\delta x_i^2}\, s^2(x_i) +$$

$$+ \sum_{i=1}^{m-1}\sum_{j=i+1}^{m} \frac{\delta^2 G(\mathbf{x})}{\delta x_i\, \delta x_j}\, \mathrm{cov}(x_i, x_j)$$

$$s^2(y) \approx \sum_{j=1}^{m} d_j^2\, s^2(x_j) + 2\sum_{i=1}^{m-1}\sum_{j=i+1}^{m} d_i\, d_j\, \mathrm{cov}(x_i, x_j)$$

Řešení: Pro množství arsenu ve vzorku platí $m_x = m_1 \dfrac{a_1 - a_2}{a_2}$

a dosazením bude

$$\bar{m}_x \approx m_1 \frac{a_1 - a_2}{a_2} + m_1 a_1 \frac{s^2(a_2)}{a_2^3} =$$

$$= 7.112 \cdot 10^{-5} + 7.162 \cdot 10^{-9} = 7.112 \cdot 10^{-5} \text{g}$$

Pro rozptyl lze psát

$$s^2(m_x) = \left(\frac{a_1}{a_2} - 1\right)^2 s^2(m) + \left(\frac{m_1}{a_2}\right)^2 s^2(a_1) - \frac{m_1\ a_1}{a_2^2}\ s^2(a_2) =$$

$$= \left(\frac{a_1}{a_2} - 1\right)^2 m_1^2\ \delta^2(m) + \left(\frac{m_1\ a_1}{a_2}\right)^2 [\delta^2(a_1) + \delta^2(a_2)] =$$

$$= 3.2 \cdot 10^{-18} + 1.0259 \cdot 10^{-12} = 1.0259 \cdot 10^{-12}$$

Relativní chyba je $\delta(m_x) = 100\ s(m_x)/m_x = 1.424\ \%$.

Výstup programu ADSTAT:

Analyzovaný výraz: $Z = (x1*(x2-x3))/x3$

Proměnná	*Průměr*	*Směrodatná odchylka*
x1	*5.0000E-07*	*1.5000E-10*
x2	*5.3000E+06*	*5.3000E+04*
x3	*3.7000E+04*	*3.7000E+02*

(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:
Průměr: 7.1122E-05 Směrodatná odchylka: 1.0131E-06
Rozptyl: 1.0264E-12 Relativní směrodatná odch.: 1.42

(2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:
Průměr: 7.1124E-05 Směrodatná odchylka: 1.0131E-06
Rozptyl: 1.0265E-12 Relativní směrodatná odch.: 1.42

(3) METODA SIMULACE MONTE CARLO:
Počet simulací : 500
Průměr: 7.1121E-05 Směrodatná odchylka: 1.0053E-06
Rozptyl: 1.0106E-12 Relativní směrodatná odch.: 1.41

Závěr: Metody programu ADSTAT(Šíření chyb) poskytují shodné výsledky.

Příklad 1.10 ***Chyba viskozity dvoubodovou aproximací a Monte Carlo***

Vypočtěte chybu viskozity glycerolu Stokesovou metodou pro experimentální data: poloměr kuličky r = (0.0112 ± 0.0001) m, hustota kuličky ϱ_0 = (1.335 · 10^3 ± 0.1) kg m^{-3}, hustota glycerolu ϱ = (1.28 · 10^3 ± 0.1) kg m^{-3}, dráha kuličky l = (31.23 ± 0.05) cm, kterou kulička vykoná za dobu t = (62.1 ± 0.2) s, a tíhové zrychlení g = 9.801 ± 1.0 × 10^{-6}) m s^{-1}.

Řešení:

Viskozita η, určovaná Stokesovou metodou, se vyčíslí podle vztahu

$$\eta = \frac{2\, g\, r^2\, (\rho_0 - \rho)\, t}{9\, l}$$

Výstup programu ADSTAT:

*Analyzovaný výraz: Z = (2*x1*(x2*x2)*x3*(x4-x5))/(9*x6)*

Proměnná	*Průměr*	*Směrodatná odchylka*
x1	*9.8010E+00*	*1.0000E-06*
x2	*1.1200E-02*	*1.0000E-04*
x3	*6.2100E+01*	*2.0000E-01*
x4	*1.3350E+03*	*1.0000E-01*
x5	*1.2800E+03*	*1.0000E-01*
x6	*3.1230E+01*	*5.0000E-02*

(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:
Průměr : 2.9880E-02 Směrodatná odchylka : 5.4968E-04
Rozptyl : 3.0214E-07 Relativní směrodatná odch. : 1.84

(2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:
Průměr : 2.9880E-02 Směrodatná odchylka : 5.4968E-04
Rozptyl : 3.0214E-07 Relativní směrodatná odch. : 1.84

(3) METODA SIMULACE MONTE CARLO:
Počet simulací : 500
Průměr : 2.9899E-02 Směrodatná odchylka : 5.3575E-04
Rozptyl : 2.8703E-07 Relativní směrodatná odch. : 1.79

Závěr: Metody programu ADSTAT(Šíření chyb) poskytují shodné výsledky.

Příklad 1.14 ***Hromadění chyb při přípravě roztoků***

Určete relativní chybu koncentrace Fe_2O_3 v roztoku, který vznikne smíšením V_1 = 5.0 ml roztoku o koncentraci c_1 = 1.0 g l^{-1} Fe_2O_3 a V_2 = 5.0 ml roztoku o koncentraci c_2 = 2.0 g l^{-1} Fe_2O_3. Relativní chyba koncentrace v obou roztocích je stejná, $\delta(c_1) = \delta(c_2) = 0.2$ %, a relativní chyba pipetování $\delta(V) = 0.1$ %.

Řešení:

Výsledná koncentrace je $c = (c_1V_1 + c_2V_2)/(V_1 + V_2) = 1.500$ g l^{-1}, $s(c) = 0.00226$ g l^{-1}.

Relativní chyba výsledné koncentrace bude

$$\delta(c) = \delta(c_1)\frac{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}}{c_1 + c_2} = 0.149\,\%$$

Výstup programu ADSTAT:

*Analyzovaný výraz: Z = ((x1*x2)+(x3*x4))/(x2+x4)*

Proměnná	*Průměr*	*Směrodatná odchylka*
x1	*1.0000E+00*	*2.0000E-~~02~~* -3
x2	*5.0000E+00*	*5.0000E-~~02~~* -3
x3	*2.0000E+00*	*4.0000E-~~02~~* -3
x4	*5.0000E+00*	*5.0000E-~~02~~* -3

(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:

Průměr : 1.5000E+00 Směrodatná odchylka : 2.2638E-02
Rozptyl : 5.1250E-04 Relativní směrodatná odch. : 1.51

(2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:

Průměr : 1.5000E+00 Směrodatná odchylka : 2.2638E-02
Rozptyl : 5.1250E-04 Relativní směrodatná odch. : 1.51

(3) METODA SIMULACE MONTE CARLO:

Počet simulací : 500
Průměr : 1.4999E+00 Směrodatná odchylka : 2.3467E-02
Rozptyl : 5.5069E-04 Relativní směrodatná odch. : 1.56

Závěr: Při výpočtu relativní chyby výsledku nelze užívat přímé sčítání a průměrování relativních chyb.

Příklad 1.15 ***Dodržení předepsané chyby koncentrace***

Úkolem je připravit V = 100 ml roztoku železnaté soli o koncentraci c_s = 5.0 gl^{-1} tak, aby výsledná relativní chyba koncentrace $\delta(c)$ nepřesáhla hodnotu 0.1 %. Určete odpovídající relativní a absolutní chyby vážení $\delta(m)$ a odměrného nádobí $\delta(V)$. S jakou přesností je třeba vážit, je-li užito odměrné nádobí o $\Delta(V)$ = 0.07 ml?

Řešení: Koncentrace se vyčíslí podle $c = 1000\ c_s/V$. Na základě stejných relativních vlivů platí $\delta(V) \approx \delta(m)$. Jelikož je $\delta(V) = \delta(m) = 0.05\%$, bude

$$\Delta(V) = \frac{V\ \delta(V)}{100} = \frac{100 \times 0.05}{100} = 0.05 \text{ ml}$$

$$\Delta(m) = \frac{c\ V\ \delta(m)}{100} = \frac{5.0 \times 1000^{-1} \times 100 \times 0.05}{100} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Při $\Delta(V)$ = 0.07 ml, tj. $\delta(V)$ = 0.07 %, je třeba k docílení požadované relativní přesnosti koncentrace vážit s relativní přesností

$$\delta(m) = \delta(c) - \delta(V) = 0.1 - 0.07 = 0.03\ \%,$$

což odpovídá absolutní chybě vážení

$$\Delta(m) = \frac{5 \times 1000^{-1} \times 100 \times 0.03}{100} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Závěr: Při zajišťování předepsané relativní chyby koncentrace roztoku $\delta(c)$ musí být součet relativních chyb vážení a odměřování roztoku maximálně roven $\delta(c)$:

musí proto platit, že $\delta(m) + \delta(V) \leq \delta(c)$.

Příklad 1.16 ***Korelace chyb objemů při vyčíslení chyby labor. operací***

Množství m = 0.1 g Zn bylo rozpuštěno v HCl a převedeno do odměrky objemu V = 1000 ml. Objem V_1 = 100 ml tohoto roztoku byl dále zředěn doplněním do odměrky V_2 = 1000 ml. Pro instrumentální analýzu bylo odpipetováno V_3 = 5 ml a dále naředěno do objemu V_4 = 25 ml. Určete koncentraci roztoku a její relativní chybu, je-li směrodatná odchylka vážení s(m) = 0.3 mg, odměrného nádobí s(V) = s(V_2) = 0.2 ml, s(V_1) = 0.05 ml, s(V_3) = 0.005 ml a s(V_4) = 0.025 ml.

Řešení: Koncentrace c se vyčíslí podle $c = m\, V_1\, V_3/(V\, V_2\, V_4)$.

1. Chyby objemů V_2 a V_4 budou silně korelované s chybami objemů V_1 a V_3, a uvažujme proto nejprve ideální případ, kdy jsou korelační koeficienty

$$r_{V_1V_2} = r_{V_3V_4} = 1,$$

zatímco ostatní veličiny jsou nekorelované a pak vyjde

$$\delta^2(c) \approx \left(\frac{s(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{s(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{s(V_2)}{V_2}\right)^2 +$$

$$+ \left(\frac{s(V_3)}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{s(V_4)}{V_4}\right)^2 - 2\,\frac{s(V_1)}{V_1}\,\frac{s(V_2)}{V_2} - 2\,\frac{s(V_3)}{V_3}\,\frac{s(V_4)}{V_4}$$

a po dosazení vyjde $\delta(c)$ = 0.302 %.

2. V případě, že bude zanedbána korelace mezi V_1 a V_2 a mezi V_3 a V_4, čili korelační koeficienty

$$r_{V_1V_2} = r_{V_3V_4} = 0,$$

bude $\delta(c) = 0.336\ \%$.

3. Dosazením příslušných derivací do Taylorova rozvoje se vyčíslí střední hodnota koncentrace $\bar{c}$ podle rovnice

$$\bar{c} \approx \frac{m}{V}\frac{V_1}{V_2}\frac{V_3}{V_4} + m\,V_1\,V_3\left[\frac{s^2(V)}{V_3\,V_2\,V_4} + \frac{s^2(V_2)}{V_2\,V\,V_4} + \frac{s^2(V_4)}{V_4\,V\,V_2}\right] -$$

$$- \frac{m\,V_3}{V\,V_2^2\,V_4}\,s(V_1)\,s(V_2) - \frac{m\,V_1}{V\,V_2\,V_4^2}\,s(V_3)\,s(V_4)$$

kde první člen je roven $2 \cdot 10^{-6}$, druhý $2.16 \cdot 10^{-12}$ a třetí $2.2 \cdot 10^{-12}$.

Při zanedbání dvou nejmenších členů bude průměrná koncentrace

$$\bar{c} = 2 \cdot 10^{-3}\ g\ l^{-1},\ s(\bar{c}) = 6.73 \cdot 10^{-6}\ g\ l^{-1}.$$

Výstup programu ADSTAT:

Analyzovaný výraz:

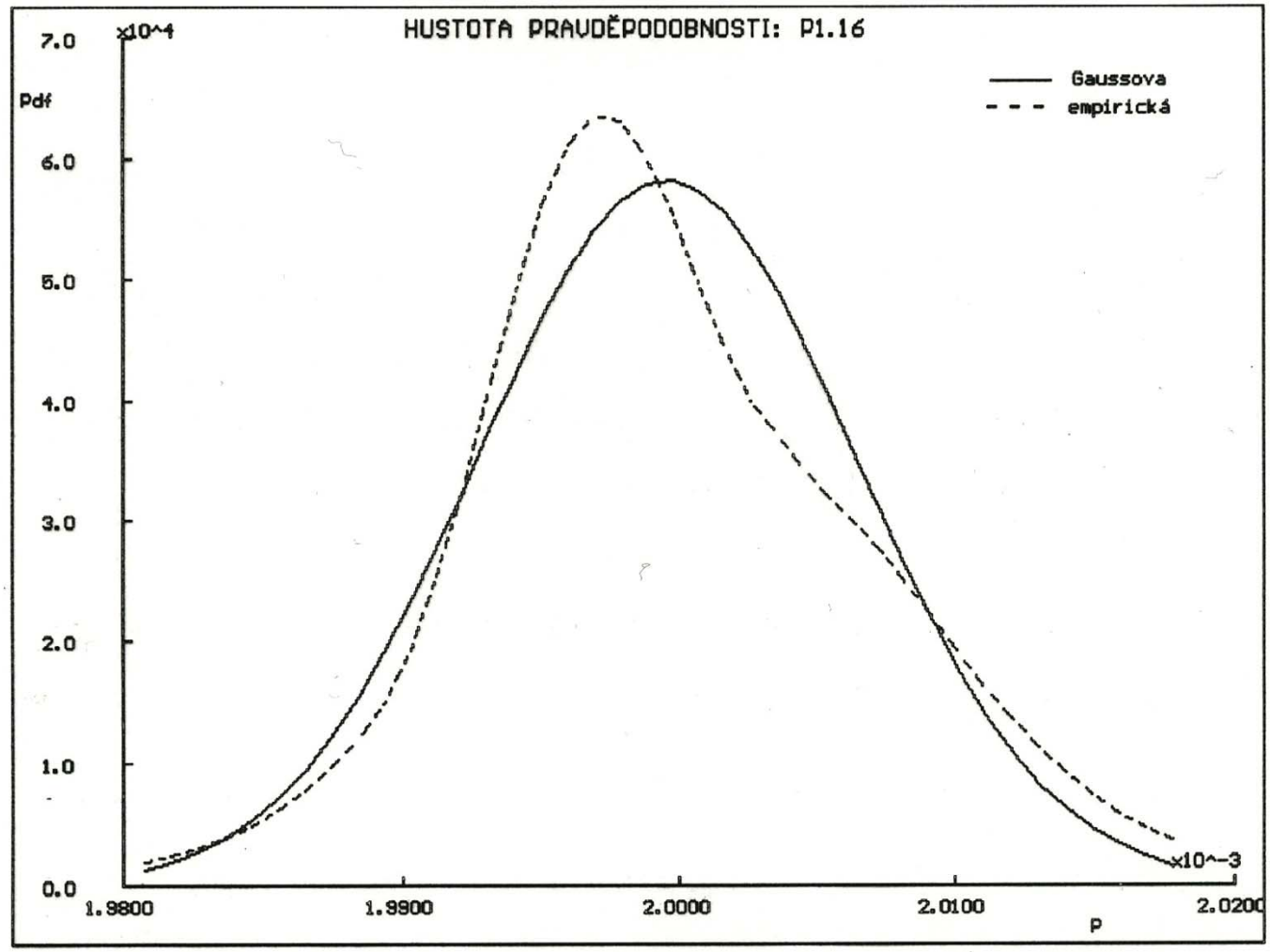
*Z = (x1*x2*x3)/(x4*x5*x6)*

Proměnná	*Průměr*	*Směrodatná odchylka*
x1	*1.0000E-01*	*3.0000E-04*
x2	*1.0000E-01*	*5.0000E-05*
x3	*5.0000E-03*	*5.0000E-06*
x4	*1.0000E+00*	*2.0000E-04*
x5	*1.0000E+00*	*2.0000E-04*
x6	*2.5000E-02*	*2.5000E-05*

(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:

Průměr : 2.0000E-03 Směrodatná odchylka : 6.7320E-06

Rozptyl : 4.5320E-11 Relativní směrodatná odch. : 0.34



Závěr: Korelace mezi odebíranými (V_1 a V_3) a doplňovanými (V_2, V_4) objemy snižuje celkovou relativní chybu koncentrace, způsobenou navažováním a zřeďováním roztoků.

Příklad 1.17 ***Hromadění chyb při gravimetrickém stanovení***

Gravimetrické stanovení obsahu oxidu železitého v železné rudě obsahující cca 50 % Fe_2O_3 se provede na analytických váhách s chybou vážení s(m) = 0.3 mg a navážkou vzorku m = 0.105 g. Určete chybu gravimetrického stanovení, pokud navážka vzorku m a vyvážka popela m_0 jsou v relaci, a to $m_0 \approx 0.5$ m.

Řešení: Pro hmotnostní zlomek w stanovovaného Fe_2O_3 v rudě v procentech platí $w = 100\ m_0/m$.

Výpočet δ(w): Jelikož jsou navážka a vyvážka silně korelovány,

$$r_{m_0 m} \neq 0,$$

a dosazením do rovnice šíření relativních chyb

$$\delta(w) = \sqrt{\delta^2(m_0) + \delta^2(m) - 2\,\delta(m_0)\,\delta(m)\,r_{m_0 m}}$$

Diskuze r_{m_0m}:

1. V případě úplné lineární závislosti navážky a vyvážky, bude

$$r_{m_0m} = 1$$

a $$\delta(w) = \sqrt{\left(\frac{0.3}{52.5}\right)^2 + \left(\frac{0.3}{105}\right)^2 - 2\,\frac{0.3}{52.5}\,\frac{0.3}{105}} = 0.286\,\%$$

2. Naopak, pokud by vyvážka nezávisela na navážce, tj.

$$r_{m_0m} = 0,$$

vyjde $\delta(w) = 0.639\ \%$.

3. V případě částečné korelace

$$r_{m_0m} = 0.5$$

vyjde $\delta(w) = 0.49\ \%$.

Střední hodnota $\bar{w}$:

Střední hodnota $\bar{w}$ a její rozptyl $s^2(w)$ budou rovněž ovlivněny korelací mezi m_0 a m.

1. Bude-li $s(m_0) \approx s(m) \approx 0.3$ a měření byla n-krát opakována, pak dosazením do Taylorova rozvoje dostaneme

$$\bar{w} \approx 100\frac{m_0}{m} + \frac{s^2(m)}{m^3} - \frac{r_{m_0m}\, s(m_0)\, s(m)}{m^2}$$

2. Je-li $$0 < r_{m_0 m} < 1,$$
bude příspěvek třetího členu vždy zanedbatelný a $\bar{w} \approx 50\%$.

Výpočet rozptylu $s^2(w)$: dosazením do Tylorova rozvoje bude

$$s^2(w) \approx 10^4 \left[\frac{s^2(m_0)}{m^2} + \frac{m_0^2\, s^2(m)}{m^4} - \right.$$

$$\left. - 2\, \frac{m_0\, r_{m_0 m}}{m^3}\, s(m_0)\, s(m) + \frac{s^2(m_0)\, s^2(m)}{m^4} \right]$$

a při volbě $r_{m_0 m} = 1$ bude $s^2(w) \approx 0.103$,
zatímco pro $r_{m_0 m} = 0$ bude $s^2(w) \approx 0.102$.

Výpočet relativní chyby $\delta(w)$: pro případ $r_{m_0 m} = 0$ je relativní chyba $\delta(w) = 0.64\ \%$ a tatáž je i pro $r_{m_0 m} = 1$.

Výstup programu ADSTAT:

*Analyzovaný výraz: Z = 100*x1/x2*

Proměnná	*Průměr*	*Směrodatná odchylka*
x1	*5.2500E+01*	*3.0000E-01*
x2	*1.0500E+02*	*3.0000E-01*

(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:

Průměr : 5.0000E+01 Směrodatná odchylka : 3.1944E-01
Rozptyl : 1.0204E-01 Relativní směrodatná odch. : 0.64

(2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:

Průměr : 5.0000E+01 Směrodatná odchylka : 3.1944E-01
Rozptyl : 1.0204E-01 Relativní směrodatná odch. : 0.64

(3) METODA SIMULACE MONTE CARLO: Počet simulací : 100

Průměr : 4.9980E+01 Směrodatná odchylka : 2.9338E-01
Rozptyl : 8.6074E-02 Relativní směrodatná odch. : 0.59

Závěr: Kladná korelace mezi navážkou a vyvážkou snižuje relativní chybu metody. Pro dostatečně veliké navážky vzhledem k chybě vážení se na odhadech střední hodnoty $\bar{w}$ a rozptylu $s^2(w)$ projeví stupeň korelace jen nevýrazně. To je způsobeno vedle vysoké relativní přesnosti měření také přibližností vztahů Taylorova rozvoje.

Příklad 1.19 *Hromadění chyb při určení rozpustnosti stříbrné soli*

Součin rozpustnosti stříbrné soli AgX má hodnotu $K_S = (4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-8}$. Jaká je chyba vypočtené rovnovážné koncentrace stříbrných iontů $[Ag^+]$ ve vodě?

Řešení: Rozpustnost $[Ag^+]$ se vypočte podle vztahu $[Ag^+] = \sqrt{K_S}$.

1. ***Metoda Taylorova rozvoje:*** přímým dosazením

$$[Ag^+] = \sqrt{K_S} - 0.125\, K_S^{-3/2}\, s^2(K_S) = 2 \cdot 10^{-4} - 2.5 \cdot 10^{-7} = 1.9975 \cdot 10^{-4}$$

a rozptyl rozpustnosti $s^2([Ag^+]) = 0.25\, K_S^{-1}\, s^2(K_S) = 10^{-10}$

Relativní chyba rozpustnosti $\delta([Ag^+]) = 5.01\ \%$.

2. ***Metoda dvoubodové aproximace*** vede k hodnotám

$[Ag^+] = 1.9975 \cdot 10^{-4}$
$s^2([Ag^+]) = 1.003 \cdot 10^{-10}$
$s([Ag^+]) = 1.001 \cdot 10^{-5}$, $\delta([Ag^+]) = 5.01\%$

3. ***Metoda simulací Monte Carlo*** vede k hodnotám

$[Ag^+] = 1.997 \cdot 10^{-4}$
$s^2([Ag^+]) = 1.016 \cdot 10^{-10}$
$s([Ag^+]) = 1.008 \cdot 10^{-5}$, $\delta([Ag^+]) = 5.05\%$
$\hat{g}_1 = 0.143$,
$\hat{g}_2 = 3$

Příklad 1.20 ***Porovnání tří metod určování chyb analytických výsledků***

Standardní roztok železnaté soli obsahující v 1 ml 1 mg FeO byl připraven rozpuštěním Mohrovy soli v odměrné baňce objemu V = 100 ml. Odměrná baňka má absolutní chybu objemu s(V) = 0.04 ml. Navážka Mohrovy soli je m = 0.5458 g a absolutní chyba užitých vah s(m) = 0.3 mg. Určete průměrnou koncentraci Mohrovy soli ve standardním roztoku, absolutní a relativní chybu.

Řešení: Koncentrace Mohrovy soli c v g l^{-1} se vypočte ze $c = 10^3\ m/V$.

1. Dosazením do Taylorova rozvoje bude

$$\bar{c} \approx 10^3\ m\ V^{-1} + 10^3\ m\ V^{-3}\ s^2(V) = 5.458\ g\ l^{-1}$$

když příspěvek druhého členu $8.73 \cdot 10^{-8}$ je zanedbatelný a dosazením

$$s^2(c) = \frac{10^6}{V^2}\, s^2(m) + \frac{10^6\ m^2}{V^4}\, s^2(V) + \frac{10^6}{V^4}\, s^2(V)\, s^2(m) =$$

$$= 1.377 \cdot 10^{-5}$$

absolutní chyba s(c) = 0.0037 g l^{-1}

a relativní chyba $\delta(c)$ = 0.0680 %.

2. Dosazením do metody dvoubodové aproximace dostaneme:

$c_{1+} = c(V + s(V)) = 5.4558$

$c_{2+} = c(m + s(m)) = 5.4610$

$c_{1-} = c(V - s(V)) = 5.4602$

$c_{2-} = c(m - s(m)) = 5.4550$

$\bar{c} \approx [(c_{1+} + c_{1-}) + (c_{2+} + c_{2-})] / 4 = 5.458 \text{ g l}^{-1}$

$s^2(c) \approx [(c_{1+} - c_{1-})^2 + (c_{2+} - c_{2-})^2] / 4 = 1.377 \cdot 10^{-5}$

$s(c) = 0.0037 \text{ g l}^{-1}$

$\delta(c) = 0.0680 \%$

3. Simulační metodou programem Šíření chyb bylo vyčísleno:

$\bar{c} = 5.4581 \text{ g l}^{-1}$

$s^2(c) = 1.452\ 10^{-5}$

$s(c) = 0.0038 \text{ g l}^{-1}$

$\delta(c) = 0.0662 \%$

$\hat{g}_1(c) = 0.053$

$\hat{g}_2(c) = 3.08$

Výstup programu ADSTAT:

Analyzovaný výraz: Z = x1/x2

Proměnná	*Průměr*	*Směrodatná odchylka*
x1	*5.4580E-01*	*3.0000E-04*
x2	*1.0000E-01*	*4.0000E-05*

(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:

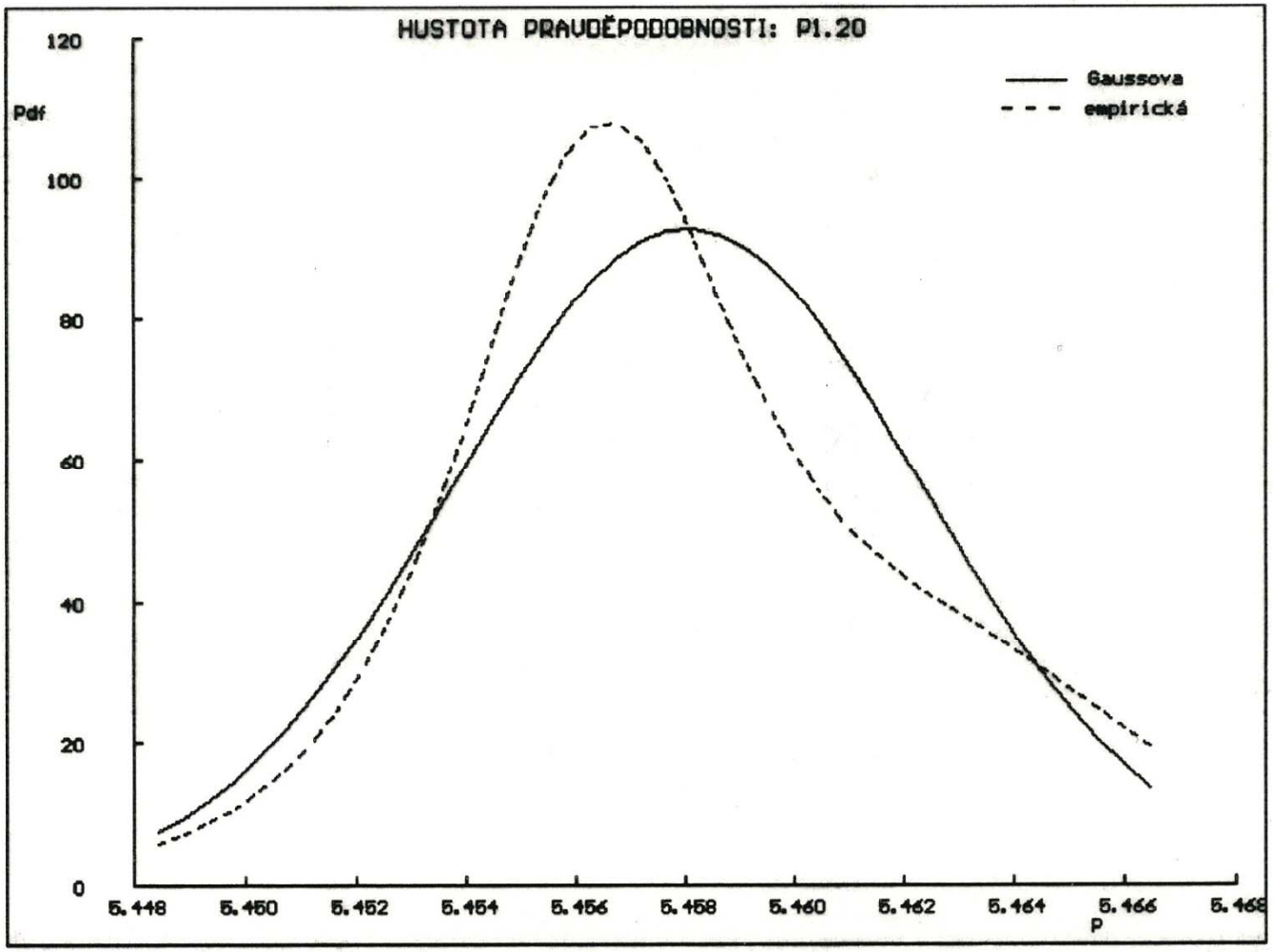
Průměr : 5.4580E+00 Směrodatná odchylka : 3.7103E-03
Rozptyl : 1.3766E-05 Relativní směrodatná odch. : 0.07

(2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:

Průměr : 5.4580E+00 Směrodatná odchylka : 3.7103E-03
Rozptyl : 1.3766E-05 Relativní směrodatná odch. : 0.07

(3) METODA SIMULACE MONTE CARLO: Počet simulací : 100

Průměr : 5.4581E+00 Směrodatná odchylka : 3.8106E-03
Rozptyl : 1.4520E-05 Relativní směrodatná odch. : 0.07



Závěr: Všechny tři užité metody dávají shodné výsledky. Rozdělení koncentrací a simulovaného souboru je symetrické a blízké normálnímu.

Příklad 1.21 *Hromadění chyb při určení měrného tepla*

Do vodního kalorimetru s obsahem M = (250 ± 0.2) g a teplotou t_0 = (13.52 ± 0.01)°C byl ponořen hliníkový blok o hmotnosti m = (62.31 ± 0.02) g a teplotě t_1 = (99.32 ± 0.04)°C. Výsledná teplota po vyrovnání teplot v kalorimetru byla t_2 = (17.79 ± 0.01)°C.

Určete měrné teplo C_p hliníku a jeho absolutní i relativní chybu, je-li uvažováno měrné teplo vody C_{H_2O} = (4.185 ± 0.003) kJ kg^{-1} K^{-1}.

Řešení:

Měrné teplo C_p určované vodním kalorimetrem se určí podle vztahu

$$C_p = C_{H_2O}\, M\, (t_2 - t_0) / (m\, (t_1 - t_2)).$$

Výstup programu ADSTAT:

*Analyzovaný výraz: Z = (x1*x2*(x3-x4))/(x5*(x6-x3))*

Proměnná	*Průměr*	*Směrodatná odchylka*
x1	*4.1850E+00*	*3.0000E-03*
x2	*2.5000E+02*	*2.0000E-01*
x3	*1.7790E+01*	*1.0000E-02*
x4	*1.3520E+01*	*1.0000E-02*
x5	*6.2310E+01*	*2.0000E-02*
x6	*9.9320E+01*	*4.0000E-02*

(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:

Průměr : 8.7940E-01 *Směrodatná odchylka : 3.1776E-03*

Rozptyl : 1.0097E-05 *Relativní směrodatná odch. : 0.36*

(2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:

Průměr : 8.7940E-01 *Směrodatná odchylka : 3.1776E-03*

Rozptyl : 1.0097E-05 *Relativní směrodatná odch. : 0.36*

(3) METODA SIMULACE MONTE CARLO: Počet simulací : 100

Průměr : 8.7950E-01 *Směrodatná odchylka : 3.4509E-03*

Rozptyl : 1.1909E-05 *Relativní směrodatná odch. : 0.39*

Závěr: S ohledem na chyby teplot a koncentraci vychází i chyba měrného tepla C_p poměrně nízká. Metoda Taylorova rozvoje by zde již byla náročná na analytické určování derivací podle jednotlivých parametrů.