

Základní metrologické pojmy k analýze dat při vyhodnocení laboratorních měření

Prof. RNDr. Milan Meloun, DrSc., Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice

Prof. Ing. Jiří Militký, CSc., Technická univerzita Liberec, 461 17 Liberec

Souhrn: Účelem měření je stanovení velikosti měřené veličiny, charakterizující specifickou vlastnost. Specifikace měřené veličiny může vyžadovat i údaje o dalších veličinách jako jsou čas, teplota a tlak. V praxi jsou jednotlivá měření zatížena celou řadou různých šumů, označovaných obvykle jako chyby. Výsledky měření jsou většinou vyjádřeny pomocí vhodného odhadu střední hodnoty μ a odpovídající nejistoty, související s modelem chyb. Jsou uvedeny pojmy jako mezní chyba, třída přesnosti přístroje, optimální volba přístroje. Momentové a kvantilové chyby jsou uvedeny na názorném příkladu. Propagace nejistot či chyb je ukázána na jedné přímo měřené veličině a na příkladu více měřených veličin. Uplatňuje se zde Taylorův rozvoj a metoda dvoubodové aproximace. Věrohodnost odhadů polohy a rozptýlení souvisí především se splněním předpokladů o výběru. Značný význam mají intervalové odhady parametrů polohy a rozptýlení spíše než odhady bodové. Jsou ukázány testy správnosti, testy shodnosti a test párový.

1. Kvalita měřené veličiny

Kvalita měřících přístrojů a výsledků měření se standardně vyjadřuje pomocí odpovídajících nepřesností, označovaných jako *chyby* nebo *nejistoty*. Chyby měření či nejistoty mohou být způsobeny řadou faktorů.

1.1 Klasifikace chyb podle místa vzniku v měřícím řetězci²

Chyby se dělí podle místa vzniku v měřícím řetězci na

1. *Instrumentální chyby* jsou způsobeny konstrukcí měřícího přístroje a souvisí s jeho přesností. U řady přístrojů jsou známy a garantovány výrobcem.
2. *Metodické chyby* souvisí s použitou metodikou stanovení výsledků měření, jako je odečítání dat, organizace měření, eliminace vnějších vlivů, atd.
3. *Teoretické chyby* souvisí s použitým postupem měření. Jde zejména o principy měření, fyzikální modely měření, použité parametry, fyzikální konstanty, atd.
4. *Chyby zpracování dat* jsou numerické chyby metody a chyby způsobené užitím nevhodného statistického vyhodnocení.

1.2 Klasifikace chyb podle příčin vzniku

Chyby se dělí podle příčin vzniku v měřícím řetězci na

1. *Náhodné chyby*, které kolísají náhodně co do velikosti i znaménka při opakování měření, působí nepředvídatelně a jsou popsány určitým pravděpodobnostním rozdělením. Jsou výsledkem vlivu řady příčin, které lze jen obtížně odstranit, popř. alespoň omezit.
2. *Systematické chyby* působí na výsledek měření předvídatelným způsobem. Bývají funkcí času nebo parametrů měřícího procesu. Mívají stejná znaménka. Konstantní systematické chyby snižují nebo zvyšují numerický výsledek všech měření o stejnou velikost. Často se navenek neprojevují a lze je odhalit až při porovnání s výsledky z jiného přístroje. Existují i systematické chyby s časovým trendem, způsobené stárnutím nebo opotřebením měřícího přístroje. Chyby měřícího přístroje se dělí na *aditivní* (chyba nastavení nulové hodnoty) a *multiplikativní* (chyba citlivosti). Typ a velikost chyby přístroje bývají garantovány výrobcem.
3. *Hrubé chyby*, označované jako vybočující, resp. odlehlé hodnoty, jsou způsobeny výjimečnou příčinou, náhlým selháním měřící aparatury, nesprávným záznamem výsledku. Způsobují, že se dané měření výrazně liší od ostatních.

1.3 Podstata chyb měřené veličiny

Podstata chyb měření veličiny spočívá ve dvou možných zdrojích chyb:

(a) *Chyby výsledků měření*, jako nejistoty hodnot výsledků měření, charakterizované například intervalem spolehlivosti.

(b) *Chyby měřicího přístroje* resp. *procesu měření*, jako jednu z charakteristik kvality měření, udávající obvykle přípustnou odchylku od skutečné hodnoty. Chyba měřicího přístroje je pouze jednou součástí, ovlivňující chybu výsledků měření a vhodnou volbou přesnosti měřicího přístroje se dá její vliv silně omezit. Vstupem měřicího přístroje je *měřená veličina* x a výstupem je *výsledek měření* y . Způsob transformace $y = f(x)$ je znám. Pro stanovení chyb přístroje je nutné znát skutečnou hodnotu měřené veličiny μ t.zv. *etalon* nebo mít k dispozici další *velmi přesný přístroj* a získat odhad μ dokonalým měřením. V obou případech je k dispozici hodnota μ nebo její odhad $\hat{\mu}$.

1.4 Správnost a přesnost měření

Výsledky opakovaných měření pak umožňují určit *míry přesnosti a správnosti* měření. Obecně platí, že $y_i = g(\varepsilon_i, \mu)$, resp. pro aditivní model $y_i = \mu + \varepsilon_i$, $\{y_i, i = 1, \dots, n\} \Rightarrow \bar{y}, s^2$, kde ε_i jsou šumové složky (externí zdroje nejistot) a funkce $g(\varepsilon_i, \mu)$ souvisí s modelem působení šumových složek, který může být aditivní, multiplikační, kombinovaný, s^2 je *rozptyl* tj. měřítko přesnosti měření a *průměrná odchylka* $\bar{\Delta} = \bar{y} - \mu$ je měřítkem správnosti. S využitím hodnoty μ je možno definovat různé typy odchylek od správné hodnoty μ , které vyjadřují chyby měřicího přístroje.

1.5 Absolutní a relativní chyby

Rozlišujeme *absolutní odchylku* (čili absolutní chybu) $\Delta_i = x_i - \mu$ a dále *relativní odchylku* (čili relativní chybu) $\delta = 100 \Delta/x, [\%]$.

1.6 Rozklad celkové chyby na složky

Celková odchylka (či celková chyba) Δ_i , je složena ze dvou složek, a to ze *systematické chyby* Δ_s a *náhodné chyby* $\Delta_{N,i}$ dle vztahu

$$\Delta_i = \Delta_s + \Delta_{N,i} = \bar{y} - \mu + y_i - \bar{y}.$$

U přístrojů se obvykle garantují různé druhy mezních chyb³.

1.7 Mezní chyba přístroje

Budeme nadále rozlišovat krajní či mezní hodnotu chyby přístroje, označenou jako:

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

Redukovaná mezní chyba $\delta_{0,R}$ měřicího přístroje pro určitou hodnotu měřené veličiny x_i a stanovené podmínky je dána poměrem mezní chyby Δ_0 a měřicího rozsahu R , $\delta_{0,R} = \Delta_0/R$. Často se redukovaná mezní chyba udává v procentech měřicího rozsahu R , $\delta_{0,R} = 100\Delta_0/R, (\%)$. Měřicí rozsah R je algebraický rozdíl krajních hodnot stupnice, $R = x_{\max} - x_{\min}$.

1.8 Třída přesnosti přístroje

Třída přesnosti měřicího přístroje je klasifikačním znakem přesnosti v celém měřicím rozsahu přístroje a vyjadřuje se číslem, které je vždy větší, nebo nanejvýš stejné, jako největší absolutní hodnota z redukovaných mezních chyb, zjištěných za daných podmínek v celém měřicím rozsahu přístroje. Určení třídy přesnosti závisí na typu chyby, kterou přístroj vykazuje. Dle druhu přítomné chyby rozlišujeme tři skupiny přístrojů:

(a) **Přístroje s konstantní absolutní chybou:** jde o přístroje, vykazující tzv. aditivní chybu, tj. chybu nulové hodnoty. V případě čistě aditivních chyb měření se užívá *redukovaná relativní odchylka* (zde rovna přímo třídě přesnosti přístroje)

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

kde R je rozmezí stupnice. U přístrojů, kde působí chyby měření aditivně, klesá relativní odchylka δ hyperbolicky s hodnotou x .

Metrologické vlastnosti měřicích přístrojů charakterizují také další veličiny: *prahem citlivosti* x_c se označuje vstupní hodnota, pro kterou je absolutní chyba $\Delta_0 = x_c$, tj. relativní chyba $\delta(x_c) = 100 \%$. Při znalosti třídy přesnosti δ_0 a rozmezí R se práh citlivosti vyčíslí podle vztahu $x_c = \delta_0 R/100$. Pro zajištění dostatečně malé hodnoty relativní chyby měřicího přístroje se definuje *spodní mez pracovního intervalu* x_s tak, aby relativní chyba $\delta(x_s)$ byla právě $p \%$, obvykle 4 nebo 10 %. Platí, že

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

Aditivní chyby měřicího přístroje omezují rozsah použití přístroje v oblasti malých hodnot vstupní veličiny x .

Příklad 1. Třída přesnosti a práh citlivosti ampérmetru

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

Řešení: $\Delta_0 = 50.0 - 49.6 = 0.4$ mA, $\delta_0 = 0.4 \times 100 / 60 = 0.67 \%$, $x_c = 0.67 \times 60 / 100 = 0.402$ mA.

Závěr: Třída přesnosti je 1 % a práh citlivosti 0.4 mA.

(b) **Přístroje s konstantní relativní chybou:** v případě čistě multiplikativních chyb měření je *relativní chyba citlivosti* (zde rovna přímo třídě přesnosti přístroje) $\delta_s = 100 \Delta_0/x$ konstantní. V tomto případě je absolutní odchylka lineárně rostoucí funkcí vzhledem k veličině x .

(c) **Přístroje s kombinovanými chybami:** u kombinovaných chyb měření lze *celkovou chybu* rozepsat jako součet aditivní Δ_0 a multiplikativní $\delta_s x$ složky podle rovnice $\Delta = \Delta_0 + \delta_s x$. Interval (čili pás) neurčitosti je

potom tvořen součtem ploch aditivního a multiplikativního pásu neurčitosti. *Celková redukovaná relativní chyba* $\delta_R = \delta_0 + \delta_s \frac{x}{R}$, zde monotónně roste s růstem x . Na rozdíl od případů čistě aditivní chyby tady růst δ_R

začíná tím později, čím je poměr δ_s / δ_0 větší. K vyjádření třídy přesnosti δ_k se v těchto případech užívají dva údaje: *redukovaná relativní chyba* δ_0 a *chyba vzniklá na horní hranici měřicího rozsahu* δ_s , $\delta_k = \delta_0 + \delta_s$. Jde o

případ tzv. kombinovaného působení aditivní a multiplikativní chyby.

Příklad 2. 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 relativní δ_0 chybu měření pro hodnoty okolo 10 mA.

Řešení: Miliampérmetr vykazuje smíšené chyby. 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.

2. Vyjádření odhadů chyb měření

K vyjádření absolutních chyb měření Δ se nejčastěji využívá pravděpodobnostní přístup, vycházející ze znalosti pravděpodobnostního zákona rozdělení chyb, vyjádřeného hustotou pravděpodobnosti $f(\Delta)$. To umožňuje zahrnutí systematické složky chyb jako *střední hodnoty chyb* a náhodné složky chyb jako relativní šířky rozdělení, vyjádřené *rozptylem* resp. mírami rozptýlení. Lze použít také nepravidelnostní přístup, založený na *intervalové analýze*.

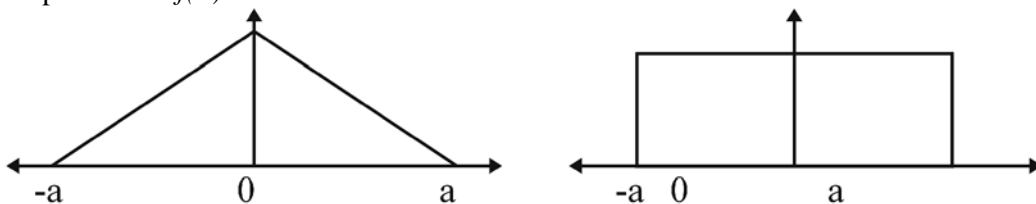
Pro praktický odhad chyb měření Δ , a to i přístrojových chyb, lze užít celou řadu charakteristik, počítaných z výběrových hodnot chyb $\Delta_i = x_i - \mu_s$, kde μ_s je buď hodnota standardu nebo odhad skutečné hodnoty μ .

Základní charakteristiky polohy a rozptýlení chyb vycházejí ze znalosti hustoty pravděpodobnosti chyb $f(\Delta)$:

1. *Momenty* jsou jednak *obecné* typu $M_K(x) = \int x^K f(x) dx$, jednak *centrální* typu

$$c_K(x) = \int [x - M_1(x)]^K f(x) dx.$$

2. *Speciální míry rozptýlení* jsou založené na volbě vhodného aproximujícího rozdělení. Pokud je znám pouze interval chyb $-a \leq \Delta \leq a$, (resp. pouze *mezí odchyška* a) volí se buď rovnoměrné nebo trojúhelníkové rozdělení hustoty pravděpodobnosti $f(\Delta)$.



Obr. 7 Hustota pravděpodobnosti pro trojúhelníkové a rovnoměrné rozdělení

V obou případech je *střední hodnota* $E(\Delta) = 0$ a *směrodatná odchyška* je pak

(a) pro rovnoměrné rozdělení rovna $\sigma_R = a/\sqrt{3} \approx 0.5774a$, a pro

(b) trojúhelníkové rozdělení $\sigma_T = a/2\sqrt{6} \approx 0.2041a$.

Jako míra rozptýlení se pak bere buď σ_R nebo σ_T podle toho, které z těchto rozdělení lépe vystihuje daný problém (jde o výpočet *nejistoty typu B*).

3. *Pravděpodobnost* $P(a \leq \Delta \leq b)$, s jakou chyby leží ve zvoleném intervalu $[a, b]$.

4. *Kvantily*, tj. hodnoty chyb $\tilde{\Delta}_\alpha$, pro které platí, že $P(\Delta \leq \tilde{\Delta}_\alpha) = \alpha$. To znamená, že α % všech chyb leží pod hodnotou $\tilde{\Delta}_\alpha$.

Je zřejmé, že pravděpodobnosti a kvantily spolu vzájemně souvisí. Např. předpoklad symetrického rozdělení umožňuje stanovení mezí $[a, b]$ jako speciálních kvantilů, pro které je

$$P(\Delta \leq a) = \alpha/2 \quad \text{a} \quad P(\Delta \leq b) = 1 - \alpha/2.$$

Obecně lze pro tyto charakteristiky definovat jistý interval $[a, b^+]$ jejich možných hodnot. Pro případ, že je známa hustota pravděpodobnosti $f(\Delta)$ lze tuto úlohu řešit pomocí standardních statistických metod (tj. *intervalů spolehlivosti*). Další možností je použití metodiky stanovení neurčitosti výsledků měření. Při nepravidelnostním přístupu lze využít také intervalové analýzy.

2.1 Momentové odhady chyb

Obecně lze při znalosti chyb Δ_i , $i = 1, \dots, n$ určit odpovídající rozptyl σ_Δ^2 . Na základě představy, že měření je vyjádřeno jednoduchým aditivním modelem $x_i = \mu + \Delta_i$, lze snadno určit rozptyl měřené veličiny x jako σ^2 .

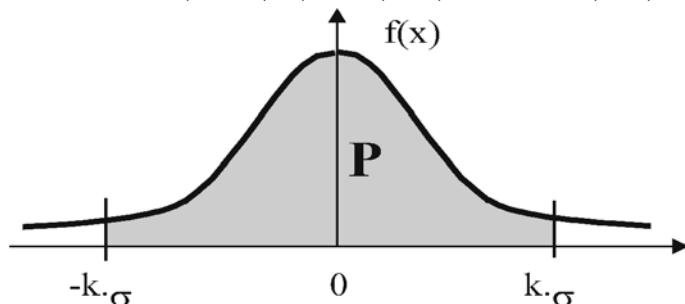
Pokud platí, že $\bar{\Delta} = 0$ (střední hodnota chyb $E(\Delta) = 0$, t. zn. že systematická složka chyby je nulová) je $\sigma_\Delta = \sigma$, kde

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} (x_i - \bar{x})^2}.$$

(a) **Pravděpodobnostní interval chyb:** předpokládejme, že chyby mají symetrickou hustotu pravděpodobnosti

$f(\Delta)$ se střední hodnotou $E(\Delta) = 0$. Necht' je známa i distribuční funkce $F(\Delta)$. Pro pravděpodobnostní interval, ve kterém leží $100(1 - \alpha) \%$ všech chyb platí

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



Obr. 8. Pravděpodobnostní interval chyb

Zde $-k$ představuje α kvantil a k je $1 - \alpha$ kvantil standardizovaného rozdělení chyb a σ je směrodatná odchylka. Pro řadu rozdělení platí, že pro $P = 0.9$ je $|k| = 1.64$, takže *pravděpodobnostní interval náhodné chyby* Δ se vyjádří nerovností

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

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

$$-k_T s \leq \Delta \leq k_T s$$

kde za předpokladu normálního rozdělení chyb bude

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

a χ_{α}^2 je α -kvantil χ^2 rozdělení. Platí pravidlo, že *toleranční intervaly jsou vždy širší než intervaly pravděpodobnostní*.

Příklad 3. Relativní a absolutní systematická chyba pipety

Pipeta o objemu 5 ml byla kontrolována vážením a po přepočtu získány hodnoty objemu 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 a proveďte analýzu dat.

Řešení: Objem 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 $s^2(a) = s^2(\bar{x}) = s^2(x)/n$ 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

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

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 $s^2(x)$, bude *95%ní toleranční interval se spolehlivostí*

0.99

$$- 0.1489 \leq \Delta \leq 0.1489$$

a mezní kvantilová chyba pipety

$$\Delta_{0,9} = 1.65 s(x) = 1.65 \times 0.0366 = 0.0604 .$$

Závěr: Protože 95%ní konfidenční interval systematické chyby i toleranční interval systematické chyby pokrývají hodnotu nula, lze považovat *systematickou chybu pipety* $\hat{a} = 0.0063$ ml za statisticky nevýznamnou a objem pipety se vyjádří 4.994 ± 0.060 ml.

2.2 Kombinace rozptylů

Výsledný rozptyl σ_V^2 je tvořen kombinací rozptylů z m zdrojů

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

kde σ_i^2 je rozptyl, způsobený i -tým zdrojem, $cov(x_i, x_j)$ je kovariance mezi i -tým a j -tým zdrojem. Potom platí, že pro

a) vzájemně nezávislé rozptyly $cov(x_i, x_j) = 0$ vyjde *geometrický průměr* $\sigma_{VN} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \sigma_i^2}$,

b) *lineárně závislé rozptyly* ($cov(x_i, x_j) = \sigma_i \sigma_j$) vyjde až na konstantu *aritmetický průměr* $\sigma_{VL} = \sum_{i=1}^m \sigma_i$.

Ze známé trojúhelníkové nerovnosti plyne, že $\sqrt{\sum \sigma_i^2} < \sum \sigma_i$. V souladu s tím že se připouští vždy horší varianta, je vhodné volit v případech, kdy nejsou o korelacích mezi zdroji chyb žádné informace jako celkovou směrodatnou odchylku σ_{VL} .

2.3 Volba “vhodného” měřicího přístroje

Celková chyba měření σ_V pro případ, že *variabilita měřeného materiálu* vyjádřená rozptylem σ^2 a rozptyl *měřicího přístroje* τ^2 pocházejí z nezávislých zdrojů, bude rovna

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

a bude záviset na volbě přístroje:

1. Pro *velmi přesný přístroj* platí $\sigma_V = \sigma$ a opakováním lze zlepšit přesnost měření.
2. Pro *optimální přístroj* platí $\tau \approx \sigma/3$ a pak bude

$$\sigma_V = \sqrt{\sigma^2 + \sigma^2/3} = \sigma \sqrt{10/9} \approx \sigma.$$

3. Pro *srovnatelné chyby* platí $\tau \approx \sigma$, a pak bude $\sigma_V = \sqrt{2} \sigma = 1.44 \sigma$.
4. Pro *nepřesný přístroj* platí $\sigma_V \approx \tau$, a opakováním měření nelze zlepšit přesnost.

2.4 Respektování pravidel o chybách

Při měření je vhodné respektovat tato pravidla o chybách:

(a) Při měření veličin x_1 a x_2 , které se pro získání výsledku $y = x_1 \pm x_2$ sčítají či odčítají dbáme, aby oba sčítance x_1 a x_2 byly měřeny se stejnou absolutní přesností. Je-li chyba jedné z nich mnohem větší, rozhoduje pak sama o chybě výsledku y .

(b) Je-li výsledkem sčítání či odčítání malá hodnota $y = x_1 \pm x_2$, je výsledek zatížen velkou relativní chybou. Tomu se vyhýbáme a malé hodnoty se snažíme měřit přímo.

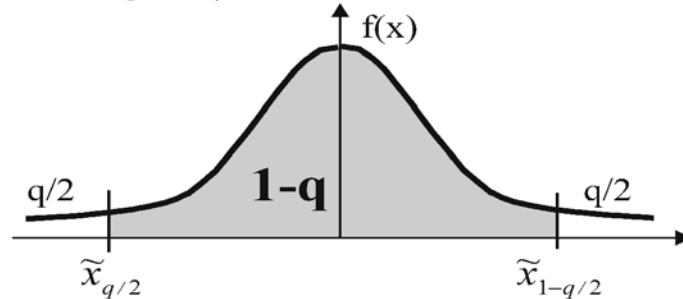
(c) Při měření veličin x_1 a x_2 , které pro získání výsledku $y = x_1 * x_2$ násobíme nebo $y = x_1 / x_2$ dělíme by měly být obě veličiny x_1 a x_2 stejné relativní přesnosti. V případě součinu mocnin s různými exponenty je výhodnější, jsou-li relativní chyby nepřímo úměrné příslušným exponentům, aby součin exponentu a relativní chyby byl přibližně konstantní.

2.5 Kvantilové odhady chyb

Uvažujme stejnou situaci jako u momentových odhadů, $\sigma = \sigma_{\Delta}$, tj. *směrodatná odchylka měření* σ je přímo rovna *střední kvadratické chybě* σ_{Δ} . Jednou z jednoduchých charakteristik rozptýlení je tzv. *interkvantilová odchylka*

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

Zde obecně \tilde{x}_{α} představuje kvantil rozdělení chyb, ve kterém leží 100 α % všech chyb. Hodnota K_{1-q} definuje interval, ve kterém leží $P = 100(1 - q)$ % chyb.



Obr 9. Kvantilový interval chyb

Pro zvolenou statistickou jistotu $P = 1 - q$ je pak *mezní chyba měření* $\Delta_{\Delta P} = K_{1-q}$ a *odpovídá intervalu obsahujícímu 100(1 - q) % všech chyb*. Její velikost obecně závisí na hodnotě q a na konkrétním zákonu rozdělení chyb. Pro vybrané hodnoty P se užívá následující specifické označení chyby:

- (a) **Střední chyba ($P = 0.5$):** $\sigma_{\Delta 0.5} = (\tilde{x}_{0.75} - \tilde{x}_{0.25})/2$,
(pro normální rozdělení platí $\sigma_{\Delta 0.5} = 0.68 \sigma$).
- (b) **Pravděpodobná chyba ($P = 0.683$):** $\sigma_{\Delta 0.683} = (\tilde{x}_{0.8415} - \tilde{x}_{0.1585})/2$,
(pro normální rozdělení platí $\sigma_{\Delta 0.683} = \sigma$).
- (c) **Chyba pro neznámé rozdělení ($P = 0.9$):** $\sigma_{\Delta 0.9} = (\tilde{x}_{0.95} - \tilde{x}_{0.05})/2$

2.6 Sčítání dílčích kvantilových chyb

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

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

V případě, kdy chyby měření mají normální rozdělení, lze psát $\sigma_{\Delta P} = u_{(1+P)/2} \sigma$, kde $u_{(1+P)/2}$ je 100(1+P/2) %ní kvantil normovaného normálního rozdělení. Pro ostatní rozdělení platí, že lze mezní kvantilovou chybu $\sigma_{\Delta P}$ vyjádřit $\sigma_{\Delta P} = h \sigma$. Velikost h souvisí se špičatostí g_2 daného rozdělení chyb vztahem

$$h \approx 1.62 [3.8(g_2 - 1.6)^{2/3}]^Z \quad \text{kde } Z = \log[\log(1/(1 - P))].$$

Je třeba zdůraznit, že kvantilové chyby $\sigma_{\Delta P}$ nelze obecně sčítat.

Příklad 4. Kvantilové odhady chyb přístroje

Na základě předběžných experimentů byl zjištěn rozptyl měřicího přístroje $\sigma^2 = 0.5$. Stanovte 95%ní mezní kvantilovou chybu $\sigma_{\Delta 0.95}$ pro případ, kdy je známo, že měřicí přístroj má (a) normálně rozdělené chyby, (b) rovnoměrně rozdělené chyby.

Řešení: K výpočtu mezních chyb se vypočte $Z = 1.14287$ pro $P = 0.95$:

a) Pro normální rozdělení je $g_2 = 3$. Dosazením bude $h = 1.936$. Vyčíslením je pak $\sigma_{\Delta 0.95} = 0.968$. Uveďme, že skutečná hodnota h je pro tento případ 1.96.

b) Pro rovnoměrné rozdělení je $g_2 = 1.8$ a dosazením vyjde $h = 1.669$. Vyčíslením bude pak $\sigma_{\Delta 0.95} = 0.835$.

Závěr: Typ rozdělení chyb výrazně ovlivňuje kvantilový odhad chyby. Pro normální rozdělení je $\sigma_{\Delta 0.95} = 0.968$ a pro rovnoměrné rozdělení je tento odhad menší $\sigma_{\Delta 0.95} = 0.835$.

3. Propagace chyb (či nejistot) u nepřímých měření

3.1 Metoda Taylorova rozvoje

(a) Jedna přímo měřená veličina x :

Uvažujme nejdříve případ jedné přímo měřené veličiny x , kdy výsledky měření jsou $\{x_i\}$, $i = 1, \dots, n$, a z nich se určují odhady \bar{x} , s_x^2 . Výsledek nepřímých měření je vyjádřen známou funkcí $y = f(x)$. Obecně zde značí "f (.)" nelineární funkci, a proto $\bar{y} \neq f(\bar{x})$. Odhad \bar{y} , s_y^2 se provádí s využitím Taylorova rozvoje $f(x)$ v okolí \bar{x}

$$f(x) \approx f(\bar{x}) + \frac{1}{1!} \frac{df(x)}{dx} (x - \bar{x}) + \frac{1}{2!} \frac{d^2f(x)}{dx^2} (x - \bar{x})^2 + \dots$$

$$E(f(x)) \equiv \bar{y} \approx f(\bar{x}) + \frac{df(x)}{dx} E(x - \bar{x}) + \frac{1}{2} \frac{d^2f(x)}{dx^2} E(x - \bar{x})^2$$

$$\bar{y} \approx f(\bar{x}) + \frac{1}{2} \frac{d^2f(x)}{dx^2} \cdot s_x^2$$

$$D(f(x) - f(\bar{x})) \equiv s_y^2 \approx D \left[\frac{df(x)}{dx} (x - \bar{x}) \right]$$

$$s_y^2 \approx \left\{ \frac{df(x)}{dx} \right\}^2 s_x^2$$

Příklad 5. Hromadění chyb u metody izotopového zředování

Metodou izotopového zředování byl stanoven arsen ve vzorku. Byla změřena měrná aktivita $a_2 = 3.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ a po standardním přidavku As hmotnosti $m_1 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ aktivita $a_1 = 5.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Stanovte relativní chybu obsahu arsenu ve vzorku, pokud je relativní chyba vážení

$\delta(m) = 0.03 \%$ a relativní chyba stanovení aktivity $\delta(a_1) = \delta(a_2) = 1 \%$.

Řešení: Pro množství arsenu ve vzorku platí $m_x = m_1 (a_1 - a_2)/a_2$. Předpokládejme, že m_1 , a_1 , a_2 jsou vzájemně nekorelované, takže dosazením bude

$$\begin{aligned} \bar{m}_x &\approx m_1 \frac{a_1 - a_2}{a_2} + m_1 a_1 \frac{s^2(a_2)}{a_2^3} = \\ &= 7.112 \cdot 10^{-5} + 7.162 \cdot 10^{-9} = 7.112 \cdot 10^{-5} \text{ g} \end{aligned}$$

Pro rozptyl lze psát

$$\begin{aligned} s^2(m_x) &= \left(\frac{a_1}{a_2} - 1 \right)^2 s^2(m) + \left(\frac{m_1}{a_2} \right)^2 s^2(a_1) - \frac{m_1 a_1}{a_2^2} s^2(a_2) = \\ &= \left(\frac{a_1}{a_2} - 1 \right)^2 m_1^2 \delta^2(m) + \left(\frac{m_1 a_1}{a_2} \right)^2 [\delta^2(a_1) + \delta^2(a_2)] = \\ &= 3.2 \cdot 10^{-18} + 1.0259 \cdot 10^{-12} = 1.0259 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

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

(b) Příklad více proměnných

Výsledkem nepřímých měření je funkce $f(x_1, \dots, x_m)$. Ze známých výsledků přímých měření se určí

$\bar{x}_1, s_{x_1}^2, \dots, \bar{x}_m, s_{x_m}^2$. Označme vektor průměrů symbolem $\bar{\mathbf{x}} = (\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_m)$. Pro Taylorův rozvoj platí

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

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \frac{d^2 f(\mathbf{x})}{dx_i^2} (x_i - \bar{x}_i)^2 + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j>i}^m \frac{d^2 f(\mathbf{x})}{dx_i dx_j} (x_i - \bar{x}_i) (x_j - \bar{x}_j) + \dots$$

$$\bar{y} \approx f(\bar{\mathbf{x}}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \frac{d^2 f(\mathbf{x})}{dx_i^2} s_{x_i}^2 + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{d^2 f(\mathbf{x})}{dx_i dx_j} cov(x_i, x_j)$$

$$s_y^2 = \sum_{i=1}^m \left[\frac{df(x)}{dx_i} \right]^2 s_{x_i}^2 + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j>i}^m \left[\frac{df(x)}{dx_i} \frac{df(x)}{dx_j} \right] cov(x_i, x_j)$$

kde $cov(x_i, x_j)$ je kovariance mezi veličinami x_i a x_j . Existují dva krajní případy:

1. Dílčí zdroje chyb jsou zcela nezávislé a všechny kovariance $cov(x_i, x_j) = 0$ jsou nulové. Celková

chyba $s_y^2 = \sqrt{\sum_{i=1}^m s_{x_i}^2}$ bude úměrná kvadratickému průměru dílčích chyb ze všech m zdrojů.

2. Dílčí zdroje chyb jsou lineárně závislé a platí, že $cov(x_i, x_j) = \sqrt{s_{x_i}^2 s_{x_j}^2}$. Celková chyba s_y bude nyní

úměrná aritmetickému průměru všech dílčích chyb

$$s_y = \sum_{i=1}^m s_{x_i}$$

Příklad 6. Korelace chyb objemů při vyčíslení chyby laboratorních operací

Množství $m = 0.1$ g Zn bylo rozpuštěno v HCl a převedeno do objemu $V = 1000$ ml. Objem $V_1 = 100$ ml tohoto roztoku byl dále zředěn doplněním v odměrce $V_2 = 1000$ 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 vztahu $c = m V_1 V_3 / (V V_2 V_4)$. Chyby objemů V_2 a V_4 budou silně korelované s chybami objemů V_1 a V_3 . Uvažujme nejprve ideální případ, kdy jsou korelační koeficienty $r_{V_1 V_2} = r_{V_3 V_4} = 1$, zatímco ostatní veličiny jsou nekorelované. Pak vyjde

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

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

Po dosazení vyjde $\delta(c) = 0.302$ %. V případě, že bude zanedbána jak korelace mezi V_1 a V_2 , tak i mezi V_3 a V_4 , čili korelační koeficienty $r_{V_1 V_2} = r_{V_3 V_4} = 0$, bude $\delta(c) = 0.336$ %. Dosazením příslušných derivací se vyčíslí střední hodnota koncentrace \bar{c} podle rovnice

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

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

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

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

3.2 Metoda dvoubodové aproximace

Postup je založen na náhradě rozdělení pravděpodobnosti funkce $f(x)$ dvoubodovým rozdělením se stejnou střední hodnotou a rozptylem⁷. Pro *odhad střední hodnoty* \bar{y} platí

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

a pro *odhad rozptylu*

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

Je-li $f(x)$ funkcí m *nezávislých*, náhodných a vzájemně nekorelovaných veličin x_i , $i = 1, \dots, m$, je možné užít následujících vztahů,

$$\text{pro odhad střední hodnoty } \bar{y} \approx \frac{\sum_{i=1}^m \frac{f(\bar{x}_i + s(x_i)) + f(\bar{x}_i - s(x_i))}{2 m}}$$

$$\text{a pro odhad rozptylu } s^2(y) \approx \frac{\sum_{i=1}^m \frac{[f(\bar{x}_i + s(x_i)) - f(\bar{x}_i - s(x_i))]^2}{4 m}}$$

Příklad 7. Chyba viskozity metodou dvoubodové aproximace

Vypočítejte chybu viskozity glycerolu Stokesovou metodou pro experimentální data: poloměr kuličky $r = (0.0112 \pm 0.0001) \text{ m}$, hustota kuličky $\rho_0 = 1.335 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, hustota glycerolu $\rho = 1.28 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, dráha kuličky $l = (31.23 \pm 0.05) \text{ cm}$, kterou kulička vykoná za dobu $t = (62.1 \pm 0.2) \text{ s}$, a tíhové zrychlení $g = 9.801 \text{ m s}^{-1}$.

Řešení: Viskozita η , určovaná Stokesovou metodou, se vyčíslí podle vztahu

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

Protože nejde o součtový nebo součinnový výraz, nelze jednoduše určit relativní chybu. V programu Šíření chyb se metodou dvoubodové aproximace vyčíslí hodnoty: $\bar{\eta} = 0.0299 \text{ Pa s}$, $s(\eta) = 5.422 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ a relativní chyba $\delta(\eta) = 1.82\%$.

Závěr: Rozdělení viskozity η je přibližně symetrické a nepatrně plošší než Gaussovo.

4. Věrohodnost odhadů polohy a rozptýlení

4.1 Ověření předpokladů o datech

V praxi se nejčastěji předpokládá, že data $\{x_i\}$, $i = 1, \dots, n$, tvoří *náhodný výběr* o velikosti n . *Reprezentativní náhodný výběr* je charakterizován třemi důležitými předpoklady, které je třeba před vlastní analýzou ověřit. Jsou to nezávislost jednotlivých prvků, homogenita a případná normalita výběru.

1. předpoklad: Prvky výběru x_i jsou vzájemně nezávislé

Základním předpokladem kvalitních měření je vzájemná nezávislost jednotlivých výsledků. Závislost měření je obvykle způsobena:

- a) nestabilitou měřicího zařízení, nebo změnou stavu měřicího zařízení;
- b) nekonstantností podmínek měření;
- c) zanedbáním faktorů, které významně ovlivňují výsledek měření, jako je objem vzorků, teplota, nečistota chemikálií;
- d) nesprávným, nenáhodným výběrem vzorků k měření.

Pokud se podmínky pro měření dat mění s časem, projeví se vznikem trendu mezi prvky výběru, uspořádanými v časovém sledu. K identifikaci časové závislosti prvků výběru nebo závislosti související s pořadím jednotlivých měření se testuje významnost autokorelačního koeficientu prvního řádu ρ_a podle testovacího kritéria

$$t_n = \frac{T_1 \sqrt{n+1}}{\sqrt{1-T_1}}, \text{ kde } T_1 = \left(1 - \frac{T}{2}\right) \sqrt{\frac{n^2-1}{n^2-4}},$$

a T je von Neumannův poměr $T = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} (x_{i+1} - x_i)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$. Pokud jsou prvky výběru vzájemně nezávislé a platí

nulová hypotéza $H_0: \rho_a = 0$, má veličina t_n Studentovo rozdělení s $(n+1)$ stupni volnosti. Alternativní hypotéza je obvykle $H_A: \rho_a \neq 0$. Platí-li, že pro případ $|t_n| > t_{1-\alpha/2}(n+1)$ je nutno nulovou hypotézu H_0 o nezávislosti prvků výběru na hladině významnosti α zamítnout.

2. předpoklad: Výběr je homogenní

Homogenní výběr znamená, že všechny jeho prvky x_i pocházejí ze stejného rozdělení s konstantním rozptylem. K nehomogenně naměřených dat dochází všude tam, kde se vyskytuje výrazná nestejnoměrnost měřených vlastností vzorků nebo se náhle mění podmínky experimentů. Speciálním případem jsou vybočující měření. Nehomogenita může být způsobena také nevhodnou specifikací souboru. Pokud lze daný výběr rozdělit podle nějakých logických kritérií do několika podskupin, je možno zpracovat statisticky každou podskupinu zvlášť a pak na základě testů shody středních hodnot v podskupinách rozhodnout, zda je toto dělení významné. Omezíme se na případ, kdy se v datech vyskytují vybočující hodnoty. Tyto hodnoty se co do velikosti výrazně liší od ostatních a lze je běžně identifikovat v grafech průzkumové analýzy. Vybočující měření silně zkreslují odhady polohy a zejména rozptylu s^2 , takže zcela znehodnocují další statistickou analýzu.

Problém vybočujících měření je velmi komplikovaný. Při jejich ověřování se používá řada idealizovaných předpokladů. Je nutné znát jejich předpokládaný počet, jejich rozdělení a rozdělení zbývajících prvků výběru. Navíc je třeba sestavit model, podle kterého se vybočující měření chovají. Testování vybočujících měření bez doplňkových informací je proto málo spolehlivé.

Jednoduchá technika, kdy se pouze předpokládá, že "správná" data mají normální rozdělení, je *modifikace vnitřních hradeb* B_D^* a B_H^* ,

$$B_D^* = \tilde{x}_{0.25} - K(\tilde{x}_{0.75} - \tilde{x}_{0.25}), \quad B_H^* = \tilde{x}_{0.75} + K(\tilde{x}_{0.75} - \tilde{x}_{0.25})$$

Parametr K se volí tak, aby pravděpodobnost $P(n, K)$, že z výběru velikosti n pocházejícího z normálního rozdělení nebude žádný prvek mimo vnitřní hradby $[B_D^*, B_H^*]$, byla dostatečně vysoká, např. 0.95.

Při volbě $P(n, K) = 0.95$ lze v rozmezí $8 \leq n \leq 100$ použít aproximace $K \approx 2.25 - 3.6/n$. Pro takto určený parametr K se všechny prvky výběru ležící mimo hradby $[B_D^*, B_H^*]$ považují za vybočující. Výhodou je robustnost postupu. Není třeba znát počet vybočujících bodů ani jejich rozdělení a neprojevují se ani různé efekty "maskování".

3. předpoklad: Rozdělení výběru je normální

Na předpokladu normality je založena celá standardní statistická analýza dat. V *testu kombinace výběrové šikmosti a špičatosti* se užívá testovací kritérium

$$C_1 = \frac{\hat{g}_1^2}{D(\hat{g}_1)} + \frac{[\hat{g}_2 - E(\hat{g}_2)]^2}{D(\hat{g}_2)}$$

kde jsou výběrová šikmost a její rozptyl \hat{g}_1 , $D(\hat{g}_1)$, resp. výběrová špičatost, její střední hodnota a rozptyl \hat{g}_2 , $E(\hat{g}_2)$, $D(\hat{g}_2)$. Za předpokladu normality má veličina C_1 asymptoticky $\chi^2(2)$ -rozdělení. Prokáže-li se proto, že $C_1 > \chi_{1-\alpha}^2(2)$, je nutno hypotézu o normalitě rozdělení výběru zamítnout.

4. předpoklad: Určení minimální velikosti výběru

Rozsah výběru n ovlivňuje přesnost odhadů parametrů polohy a rozptýlení. Rozptyly těchto odhadů jsou funkcí n^{-1} . Zprostředkovaně se velikost výběru n projeví i při konstrukci konfidenčních intervalů, kdy dochází s růstem n k jejich zúžení. U velmi malých výběrů se často stává, že šířka konfidenčního intervalu a testy hypotéz jsou ovlivněny více hodnotou velikosti výběru n než variabilitou dat. Stanovení dostatečné velikosti výběru je možno provést několika způsoby. Nejdříve se vždy z n_1 předběžných hodnot určí odhad výběrového rozptylu $s_0^2(x)$.

Pokud jde o výběr z normálního rozdělení, určí se minimální velikost výběru n_{\min} např. tak, aby s pravděpodobností $(1 - \alpha)$ platilo, že $\mu - d \leq \bar{x} \leq \mu + d$, kde d je zvolené číslo. Pro minimální velikost výběru pak vyjde

$$n_{\min} = \left[\frac{t_{1-\alpha/2}(n_1 - 1)}{d} \right]^2 s_0^2(x)$$

kde $t_{1-\alpha/2}(n_1 - 1)$ je kvantil Studentova rozdělení s $(n_1 - 1)$ stupni volnosti.

Minimální rozsah výběru je možné určit také tak, aby relativní chyba směrodatné odchylky $\delta(s)$ měla předepsanou hodnotu. Pak je minimální velikost výběru rovna

$$n_{\min} = \frac{g_2(x) - 1}{4 \delta^2(s)} + 1$$

kde $g_2(x)$ je špičatost výběrového rozdělení. Relativní chyba směrodatné odchylky se obvykle volí $\delta(s) = 0.1$ (tj. 10%). Při výpočtu minimální velikosti výběru pro normální rozdělení vychází hodnota $n_{\min} \approx 50$. Z toho plyne důležitý závěr, že běžně užívané rozsahy měření $n = 5, 10, 15$ jsou ze statistického hlediska příliš malé.

4.2 Intervalový odhad parametrů polohy a rozptýlení

Intervalový odhad představuje interval, ve kterém se bude se zadanou pravděpodobností či statistickou jistotou $(1 - \alpha)$ nacházet skutečná hodnota daného parametru Θ . Interval parametru Θ odhadujeme dvěma číselnými hodnotami L_D a L_H , které tvoří *meze intervalu spolehlivosti*. Zde parametr α se nazývá *hladina významnosti*. Pro intervalový odhad platí:

1. Čím je rozsah výběru n větší, tím je interval spolehlivosti užší.
2. Čím je odhad přesnější (tj. čím má menší rozptyl), tím je interval spolehlivosti užší,
3. Čím je vyšší statistická jistota $(1 - \alpha)$, tím je interval spolehlivosti širší.

Míry polohy: Postup konstrukce intervalu spolehlivosti střední hodnoty μ pro výběry, pocházející z normálního rozdělení $N(\mu, \sigma^2)$ se pak rozlišuje dle velikosti výběru:

1. *Velký výběr, $n \geq 30$:* 95%ní *oboustranný interval spolehlivosti střední hodnoty* je vyjádřen nerovností

$$\bar{x} - 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}},$$

kde hodnota 1.96 je $100(1 - 0.05/2) = 97.5\%$ ní kvantil normovaného Gaussova normálního rozdělení $u_{0.975}$.

2. *Střední výběr, $n \leq 30$:* 95%ní *oboustranný interval spolehlivosti střední hodnoty* je vyjádřen nerovností

$$\bar{x} - t_{1-\alpha/2}(v) \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + t_{1-\alpha/2}(v) \frac{s}{\sqrt{n}}.$$

Zde symbol $t_{1-\alpha/2}(v)$ označuje $100(1 - \alpha/2)\%$ ní kvantil Studentova rozdělení s $v = n - 1$ stupni volnosti. Meze intervalu spolehlivosti závisí vedle směrodatné odchylky s i na rozsahu výběru n .

Interval spolehlivosti mediánu se vyčíslí podle přibližného vztahu

$$\tilde{x}_{0.5} - u_{1-\alpha/2} \frac{0.707 s}{\sqrt{n}} \leq med \leq \tilde{x}_{0.5} + u_{1-\alpha/2} \frac{0.707 s}{\sqrt{n}}.$$

Míry rozptýlení: 100(1 - α)%ní *oboustranný interval spolehlivosti rozptylu* σ^2 se vypočte dle

$$\frac{(n - 1) s^2}{\chi_{1-\alpha/2}^2(n - 1)} \leq \sigma^2 \leq \frac{(n - 1) s^2}{\chi_{\alpha/2}^2(n - 1)},$$

kde $\chi_{1-\alpha/2}^2(n - 1)$ je horní a $\chi_{\alpha/2}^2(n - 1)$ dolní kvantil rozdělení χ^2 .

4.3 Obecný postup analýzy jednorozměrných dat

Omezíme se na zpracování rutinních dat a na zpracování dat, o kterých nejsou známy žádné předběžné informace.

A. Analýza rutinních dat

Při zpracování rutinních výsledků měření předpokládáme, že známe rozdělení souboru dat. Rozdělení dat je obvykle normální a data splňují předpoklady nezávislosti a homogenity. Následuje pouze

- a) testování minimálního rozsahu dat (měření),
- b) testování nezávislosti prvků výběru - autokorelace,
- c) testování homogenity výběru,
- d) testování normality rozdělení výběru.

B. Nesplnění předpokladů o výběru

1. Nesplnění nezávislosti prvků

Pokud prvky měření nejsou nezávislé, vzrůstá nebezpečí, že odhady budou systematicky vychýleny a nadhodnoceny pro pozitivní ρ_a . Nezbyvá, než hlouběji analyzovat logické příčiny a snažit se o jejich odstranění, zkontrolovat celý měřicí řetězec a provést nová měření.

2. Nesplnění normality výběru

Rozdělení dat je buď jiné než normální, nebo jsou v datech vybočující měření. V případě nenormálního rozdělení dat může jít o odchylky pouze v délce konců, nebo se jedná o sešikmená rozdělení. U sešikmených rozdělení je vždy výhodné začít hledáním mocninné transformace. Pokud byla mocninná transformace úspěšná a bylo nalezeno optimální λ , provádí se další analýza v této transformaci a nakonec se vyčíslí zpětná transformace do původních proměnných.

3. Přítomnost vybočujících hodnot

Na základě logické analýzy je třeba nejdříve zvážit, zda nejde o sešikmené rozdělení. Body, které se jeví vybočující pro symetrické (speciálně normální) rozdělení, mohou být pro sešikmená rozdělení naopak přijatelné.

4. Nedostatečný rozsah výběru

Nejjednodušší je v tomto případě provést dodatečná měření. Platí, že čím jsou data méně rozptýlená, tím menší počet jich stačí k zajištění dostatečné přesnosti odhadu. Pokud nelze provést dodatečné experimenty, je možné použít techniky vhodné pro malé výběry.

5. Statistické testování

5.1 Obecný postup testování

1. Formulace nulové H_0 a alternativní hypotézy H_A .
2. Volba hladiny významnosti α .
3. Volba testační statistiky, např. t .
4. Určení kritického oboru testové charakteristiky.
5. Vyčíslení testační statistiky a jejích kvantilů.
6. Rozhodnutí, zda
 - a) Zamítnout hypotézu H_0 a přijmout H_A , jestliže testační statistika padne do kritického oboru,
 - b) Nezamítnout hypotézu H_0 , jestliže testační statistika nepadne do kritického oboru.

5.2 Testy střední hodnoty ("testy správnosti")

(a) **100(1 - α)%ní interval spolehlivosti:** Vypočteme intervalový odhad parametru μ (tj. polohy či rozptýlení). Padne-li zadaná hodnota μ_0 parametru μ do tohoto intervalu, nezamítá se hypotéza $H_0: \mu = \mu_0$. Padne-li μ_0 mimo tento interval, zamítá se H_0 .

(b) **Studentův t-test:** ze základního souboru s rozdělením $N(\mu, \sigma^2)$ provedeme náhodný výběr rozsahu n a vypočteme výběrový průměr \bar{x} a směrodatnou odchylku s . Jako testovou statistiku zvolíme náhodnou veličinu

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s} \sqrt{n}$$

Kritické obory testů polohy hypotézy $H_0: \mu = \mu_0$ proti různým alternativám H_A pro hladinu významnosti α jsou uvedeny. Hraniční body kritického oboru představují 100 α %ní kvantily známých rozdělení.

Nulová hypotéza H_0	Alternativní hypotéza H_A	Testační charakteristika	Kritický obor
$\mu = \mu_0$	$\mu > \mu_0$	$t = (x - \mu_0) \sqrt{n} / s$	$t \geq t_{(1-\alpha)}(n-1)$
	$\mu < \mu_0$		$t < t_{\alpha}(n-1)$
	$\mu \neq \mu_0$		$ t \geq t_{(1-\alpha/2)}(n-1)$

5.3 Testy shody středních hodnot ("testy shodnosti")

Porovnání dvou výběrů $\{x_i\}, i = 1, \dots, n_1$, a $\{y_j\}, j = 1, \dots, n_2$, patří k častým úlohám v přírodních i technických vědách, a to při

- porovnání výsledků z různých instrumentálních metod nebo laboratoře,
- ověřování nutnosti dělení heterogenních výběrů do homogenních podskupin,
- hodnocení rozdílů mezi rozličnými materiály a přístroji.

Pokud se střední hodnota μ_D významně neliší od nuly, znamená to, že $\mu_x = \mu_y$ a efekt zpracování materiálu není pro sledovanou vlastnost statisticky významný (t.zv. *párový test*). V obecnějším případě dvou výběrů lze zjistit, zda pocházejí ze stejného rozdělení pravděpodobnosti a zda se neliší v parametrech polohy a rozptýlení.

Postup při testu shodnosti středních hodnot dvou souborů:

- Ověření normálního rozdělení obou souborů:** testy a statistické diagnostiky k ověření předpokladů o výběru,
- Shoda rozptylů:**
 - Klasický Fisher-Snedecorovým F -test,
 - Modifikovaný Fisher-Snedecorův F -test,
 - Robustní Jackknife test F_j ,
- Shoda středních hodnot dvou souborů:**
 - Klasický Studentův t -test T_1 pro homoskedasticitu,
 - Klasický Studentův t -test T_2 pro heteroskedasticitu,
 - Modifikovaný Studentův t -test T_3 pro výběry, odchýlené od normálního rozdělení.
 - Robustní Jackknife test polohy T_4 pro homoskedasticitu,
 - Robustní Jackknife test polohy T_5 pro heteroskedasticitu,

1. krok: Ověření normálního rozdělení obou výběrů

Klasické testy vycházejí z předpokladů:

- výběry $\{x_i\}, i = 1, \dots, n_1$, a $\{y_j\}, j = 1, \dots, n_2$ jsou vzájemně nezávislé;
- rozdělení obou výběrů je normální, $x_i \sim N(\mu_x, \sigma_x^2)$ a $y_j \sim N(\mu_y, \sigma_y^2)$.

Existuje řada různých metod, které jsou použitelné i v případech, kdy jsou tyto dva předpoklady narušeny. Před vlastní statistickou analýzou je výhodné vyšetřit nejprve metodami průzkumové analýzy chování obou výběrů.

2. krok: Testy shody rozptylů

(a) **Klasický F-test:** umožňuje ověření nulové hypotézy $H_0: \sigma_x^2 = \sigma_y^2$ proti alternativní

$H_A: \sigma_x^2 \neq \sigma_y^2$. Vychází se z předpokladu, že oba výběry jsou nezávislé a pocházejí z normálního rozdělení.

Testovací kritérium má tvar

$$F = \max \left(\frac{s_x^2}{s_y^2}, \frac{s_y^2}{s_x^2} \right) .$$

Platí-li hypotéza H_0 a $s_x^2 > s_y^2$, má F kritérium F -rozdělení s $v_1 = (n_1 - 1)$ a $v_2 = (n_2 - 1)$ stupni volnosti. V opačném případě se pořadí stupňů volnosti zamění. Je-li $F > F_{1-\alpha/2}(v_1, v_2)$, je nulová hypotéza H_0 o shodnosti rozptylů zamítnuta.

(b) Modifikovaný F-test: předchozí klasický F -test je značně citlivý na předpoklad normality. Mají-li obě výběrová rozdělení jinou špičatost než odpovídá normálnímu, je třeba užít kvantil $F_{1-\alpha/2}(v_1, v_2)$ se stupni volnosti v_1 a v_2 , vyčíslenými podle vztahů

$$v_1 = \frac{n_1 - 1}{1 + \frac{\hat{g}_{2c}}{2}}, \quad v_2 = \frac{n_2 - 1}{1 + \frac{\hat{g}_{2c}}{2}}$$

$$\text{kde } \hat{g}_{2c} = \frac{2(n_1 + n_2) \left[\sum_{i=1}^{n_1} (x_i - \bar{x})^4 + \sum_{i=1}^{n_2} (y_i - \bar{y})^4 \right]}{\left[\sum_{i=1}^{n_1} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (y_i - \bar{y})^2 \right]^2} - 3$$

(c) Robustní Jackknife test: jsou-li v datech navíc odlehlé hodnoty, jeví se užitečný robustní Jackknife test. Testovací kritérium má tvar

$$F_J = \frac{n_1 (\bar{z}_1 - \bar{z})^2 + n_2 (\bar{z}_2 - \bar{z})^2}{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (z_{1i} - \bar{z}_1)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (z_{2i} - \bar{z}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

$$\text{kde } \bar{z} = \frac{n_1 \bar{z}_1 + n_2 \bar{z}_2}{n_1 + n_2}, \quad z_j = \frac{\sum_{i=1}^{n_j} z_{ji}}{n_j}, \quad j = 1, 2$$

Veličiny z_{ji} se počítají podle vztahu $z_{1i} = n_1 \ln s_x^2 - (n_1 - 1) \ln s_{1(i)}^2$,

$$\text{kde } s_{1(i)}^2 = \frac{1}{n_1 - 2} \sum_{j \neq i}^{n_1} (x_j - \bar{x}_{(i)})^2 .$$

Ve vztahu se vyskytuje průměr s vynechanou i -tou hodnotou, pro který platí

$$\bar{x}_{(i)} = \frac{1}{n_1 - 1} \sum_{j \neq i}^{n_1} x_j .$$

Při výpočtu z_{2i} se ve výše uvedených vztazích dosazují hodnoty $\{y_j\}$, $j = 1, \dots, n_2$, rozptyl s_y^2 a rozsah výběru n_2 . Platí-li nulová hypotéza H_0 , má testovací kritérium F_J přibližně F rozdělení s $v_1 = 2$, $v_2 = n_1 + n_2 - 2$ stupni volnosti. Vyjde-li, že $F_J > F_{1-\alpha/2}(v_1, v_2)$, je nutné zamítnout hypotézu H_0 o shodnosti obou výběrových rozptylů na hladině významnosti.

3. krok: Shoda středních hodnot dvou souborů

Studentův t -test umožňuje testování hypotézy $H_0: \mu_x = \mu_y$ proti alternativní $H_A: \mu_x \neq \mu_y$ i při splnění obou

uvedených předpokladů o výběrech:

(a) Klasický Studentův t -test T_1 pro shodné rozptyly: pro $\sigma_x^2 = \sigma_y^2$ a když obě rozdělení vykazují Gaussovo rozdělení, má testovací kritérium tvar

$$T_1 = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\sqrt{(n_1 - 1)s_x^2 + (n_2 - 1)s_y^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}$$

Platí-li, že $T_1 > t_{1-\alpha/2}(n_1 + n_2 - 2)$, je hypotéza H_0 o shodě středních hodnot na hladině významnosti α zamítnuta.

(b) Klasický Studentův t -test T_2 pro různé rozptyly: pro $\sigma_x^2 \neq \sigma_y^2$ a když obě rozdělení vykazují Gaussovo rozdělení, má testovací kritérium tvar

$$T_2 = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{\sqrt{\frac{s_x^2}{n_1} + \frac{s_y^2}{n_2}}}$$

Platí-li hypotéza H_0 , má tato testová statistika Studentovo rozdělení s "*ekvivalentními*" stupni volnosti v

$$v = \frac{\frac{s_x^2}{n_1} + \frac{s_y^2}{n_2}}{\frac{s_x^4}{n_1^2 (n_1 - 1)} + \frac{s_y^4}{n_2^2 (n_2 - 1)}}$$

Platí-li, že $T_2 > t_{1-\alpha/2}(v)$, je hypotéza H_0 o shodě středních hodnot na hladině významnosti α zamítnuta.

Testovací kritérium T_1 není robustní vůči heteroskedasticitě, tj. případu, kdy data jsou ve výběrech měřena s různou přesností. V této situaci je správnější užít testovacího kritéria T_2 , které je vůči heteroskedasticitě robustnější. Na druhé straně však ekvivalentní stupně volnosti v vycházejí menší než $n_1 + n_2 - 2$, takže síla testu T_2 je nižší než síla T_1 a vzrůstá i pravděpodobnost chyby II. druhu, β .

(c) Modifikovaný Studentův t -test T_3 pro výběry, odchýlené od normálního rozdělení: jestliže jedno z rozdělení se odchyluje od normality nebo se významně liší v šikmosti od druhého, je vhodné použít modifikované testovací kritérium T_3

$$T_3 = \frac{|\bar{x} - \bar{y}| + C + D(\bar{x} - \bar{y})^2}{\sqrt{\frac{s_x^2}{n_1} + \frac{s_y^2}{n_2}}},$$

kde

$$C = \frac{1}{6} \frac{\frac{\hat{g}_{1x}}{n_1^2} \frac{s_x^3}{\sqrt{n_1}} - \frac{\hat{g}_{1y}}{n_2^2} \frac{s_y^3}{\sqrt{n_2}}}{\frac{s_x^2}{n_1} + \frac{s_y^2}{n_2}} \quad \text{a} \quad D = \frac{1}{3} \frac{\frac{\hat{g}_{1x}}{n_1^2} \frac{s_x^3}{\sqrt{n_1}} - \frac{\hat{g}_{1y}}{n_2^2} \frac{s_y^3}{\sqrt{n_2}}}{\left[\frac{s_x^2}{n_1} + \frac{s_y^2}{n_2} \right]^2}$$

V těchto vztazích jsou \hat{g}_{1x} a \hat{g}_{1y} výběrové šikmosti. Aby bylo možné užít kvantilů Studentova rozdělení pro předepsanou hladinu významnosti α , je třeba přeformulovat testovací kritérium T_3 do tvaru

$$T_3 = T_2 + B_x - B_y,$$

kde

$$B_x = \frac{\frac{\hat{g}_{1x} s_x^3}{6 n_1^2 \sqrt{n_1} \left[\frac{s_x^2}{n_1} + \frac{s_y^2}{n_2} \right]} + \frac{\hat{g}_{1x} s_x^2 (\bar{x} - \bar{y})^2}{3 n_2^2 \sqrt{n_2} \left[\frac{s_x^2}{n_1} + \frac{s_y^2}{n_2} \right]}}{\sqrt{\frac{s_x^2}{n_1} + \frac{s_y^2}{n_2}}}$$

a B_y se vyčíslí analogicky, pouze šikmost \hat{g}_{1x} se nahradí hodnotou \hat{g}_{1y} , rozptyl σ_x^2 hodnotou σ_y^2 a rozsah n_1 hodnotou n_2 .

Za předpokladu platnosti hypotézy H_0 má testovací kritérium T_3 Studentovo rozdělení s počtem stupňů volnosti v . Test založený na kritériu T_3 je robustní vůči sešikmení výběrových rozdělení i vůči heteroskedasticitě a není u něho požadována ani shoda rozptylů, $\sigma_x^2 \neq \sigma_y^2$. Vůči odchylkám rozdělení od normality ve špičatosti jsou uvedené t -testy T_1 , T_2 a T_3 dostatečně robustní. Je možné použít i korekcí na špičatost, které však nepřinášejí výrazné zlepšení.

(d) Robustní Jackknife test polohy T_4 pro homoskedasticitu: jsou-li ve výběrech přítomna vybočující měření, lze pro test hypotézy $H_0: \mu_1 = \mu_2$, a $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ upravit testovací kritérium založené na uřezaném průměru na tvar

$$T_4 = \frac{(\bar{x}(\hat{v}) - \bar{y}(\hat{v}))}{\sqrt{S_{w,x}(\hat{v}) + S_{w,y}(\hat{v})}}$$

kde $S_{w,x}(\hat{v})$ a $S_{w,y}(\hat{v})$ se vyčíslí pro výběry $\{x_i\}$, $i = 1, \dots, n_1$, a $\{y_j\}$, $j = 1, \dots, n_2$. Je-li $n_1 = n_2$, má náhodná veličina T_4 přibližně Studentovo rozdělení s $2(k-1)$ stupni volnosti. Test T_4 lze použít jen pro rozsah $n \geq 7$.

(e) Robustní Jackknife test polohy T_5 pro heteroskedasticitu: pro případ nestejných rozptylů $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$ a nestejných rozsahů $n_1 \neq n_2$ a s využitím kritéria T_2 lze formulovat robustní kritérium T_5 pro test hypotézy $H_0: \mu_x = \mu_y$

$$T_5 = \frac{\bar{x}(\hat{v}) - \bar{y}(\hat{v})}{\sqrt{\frac{s_{w,x}^2}{h_1} + \frac{s_{w,y}^2}{h_2}}}, \text{ kde } s_{w,x}^2 = \frac{S_{w,x}(\hat{v})}{h_1 - 1}, \quad s_{w,y}^2 = \frac{S_{w,y}(\hat{v})}{h_2 - 1}$$

$$h_i = n_i - 2 \operatorname{int} \left(\frac{\hat{v} n_i}{100} \right) \quad \text{pro } i = 1, 2.$$

Testovací kritérium T_5 má přibližně Studentovo rozdělení s v stupni volnosti, pro které platí

$$\frac{1}{v} = \frac{z^2}{h_1 - 1} + \frac{(1 - z)^2}{h_2 - 1}, \text{ kde } z = \frac{\frac{s_{w,x}^2}{h_1}}{\frac{s_{w,x}^2}{h_1} + \frac{s_{w,y}^2}{h_2}}.$$

Robustní testy T_4 a T_5 jsou výhodné také pro rozdělení s dlouhými konci, když je špičatost větší než 3. V případě normálního rozdělení však mají menší sílu než testy T_1 a T_2 .

Příklad 8. Zkoušení obsahu niklu v drátu a svarovém kovu u párových dat

Na úloze ukážeme párový test.

Data: Párová data obsahu niklu [%] (a) ve drátu, (b) ve sváru a (c) rozdíl párového hodnoty:

25.49	25.55	-0.06,	25.79	25.23	0.56,	25.32	25.56	-0.24,
11.59	11.34	0.25,	11.43	11.12	0.31,	11.01	10.76	0.25,

11.12	11.15	-0.03,	10.76	10.70	0.06,	10.96	10.51	0.45,
10.88	10.88	0.00,	25.86	25.28	0.58,	25.17	24.31	0.86,
25.79	24.75	1.04,	25.47	25.83	-0.36,	10.12	10.36	-0.24,
9.61	9.92	-0.31,	9.87	9.85	0.02,	9.94	10.04	-0.1,
9.91	9.93	-0.02,	10.38	10.11	0.27,	11.61	10.52	1.09,
11.27	10.96	0.31,	11.00	10.54	0.46,	9.88	10.04	-0.16,
10.09	10.25	-0.16,	9.94	9.81	0.13,	9.61	9.88	-0.27,
13.29	13.45	-0.16,	13.13	13.2	-0.07,	12.83	12.93	-0.1,
13.27	13.5	-0.23,	12.83	13.16	-0.33,	13.02	13.22	-0.2,
12.95	13.48	-0.53,	12.83	12.91	-0.08,	13.53	13.58	-0.05,
13.55	13.76	-0.21,	13.46	13.69	-0.23,	13.27	13.63	-0.36,
13.06	13.31	-0.25,	13.4	13.33	0.07,	13.24	13.69	-0.45,
13.52	13.39	0.13,	13.67	13.45	0.22,	13.27	13.17	0.10,

Řešení: Užijeme t-test (párový) v programu ADSTAT:

Průměrný rozdíl	:	4.3556E-02
Rozptyl	:	3.0035E-02
Počet stupňů volnosti Df1	:	44
Tabulkový kvantil t(1-alfa/2,Df1)	:	2.0154E+00
t-statistika	:	9.7281E+00
Závěr: Průměry se považují za rozdílné, H0 zamítnuta		
Vypočtená hladina významnosti	:	0.000

Závěr: Párový test zamítl hypotézu o shodě obsahu niklu v drátu a svárovém kovu.

Doporučená literatura

- [1] Taylor J. R.: *An Introduction to Error Analysis*, University Science Books, Mill Valey, California 1982.
- [2] Lyon A. J.: *Dealing with Data*, Pergamon Press, London 1970.
- [3] Zelený F.: *Základní vlastnosti měřících přístrojů*, SNTL Praha 1976.
- [4] Novickij P. V., Zograf I. A.: *Oceňka pogrešnostej rezultatov izmerenij*. Atomizdat, Moskva 1985.
- [5] Hahn G. J., Nelson W.: *Technometrics* **12**, 95 (1970).
- [6] Mandel J.: *The Statistical Analysis of Experimental Data*, Interscience, New York 1964.
- [7] Manly B. F. J.: *Biom. J.* **28**, 949 (1986).
- [8] Müller J. W.: *Nucl. Instr. Meth.* **163**, 241 (1979).
- [9] Schwartz L. M.: *Anal. Chem.* **47**, 963 (1975).
- [10] Shapiro S. S., Gross A. J.: *Statistical Modelling Techniques*. Marcel Dekker Inc., New York 1981.
- [11] *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, EURACHEM 1995
- [12] Taylor B., Kuyatt CH. E. : *Guidelines for Evaluation and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*, NIST Tech. Note 1297, 1994
- [13] Agostini D. G.: *Probability and Measurement Uncertainty in Physic*, Rept. DESY 95-242, Roma December 1995
- [14] Phillips S. D., Eberhart K. R., Parry B.: *Guidelines for Expressing the Uncertainty of Measurement Results Containing Uncorrected Bias*, J. Res. Natl. Inst. of Standards **102**, 577 (1997)
- [15] Meloun M., Militký J., Forina M.: *Chemometrics for Analytical Chemistry, Volume 1*, Ellis Horwood, Chichester, 1992.
- [16] Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*, Plus Praha 1994 (1. vydání), EAST PUBLISHING, Praha 1998 (2. vydání).
- [17] Elishakoff I.: *Convex Modeling - a Generalization of Interval Analysis for Nonprobabilistic Treatment of Uncertainty*, Proc. Int. Conf. APIC 95, El Paso, 1995 (a supplement to the international Journal of Reliable Computing).
- [18] Ratschek, H. : *SIAM J. Numer. Anal.* **17**, 656 (1980).
- [19] Hensgaard. D.: *Commun. Statist.* **B8**, 359 (1979).
- [20] Tukey J. W., McLaughlin: *Sankya* **125**, 331 (1963).
- [21] Johnson N. L., Kotz S.: *Continuous Univariate Distributions*, Mifflin 1970.

- [22] Hogg R. V.: *J. Amer. Statist. Assoc.* **69**, 909 (1964).
- [23] Du Mond Ch., Lenth R. V.: *Technometrics* **29**, 211 (1987).
- [24] Blackman N. M., Machol R. E.: *IEEE Trans. on Inform. Theory* **IT-33**, 373 (1987).
- [25] Horn J.: *J. Amer. Statist. Assoc.* **78**, 930 (1983).
- [26] Efron B.: *Canad. J. Statist.* **9**, 139 (1981).
- [27] Posten H. O., Yeh H. C., Owen D. B.: *Commun. Statist.* **A11**, 109 (1982).
- [28] Cressie N. A. C., Whitford H. J.: *Biom. J.* **28**, 131 (1986).
- [29] Yuen K., Dixon W. J.: *Biometrika* **60**, 369 (1973).
- [30] Owen D. B.: *Handbook of Statistical Tables*, Addison Wesley Publ. Reading 1963.
- [31] Green J. R., Margerison D.: *Statistical Treatment of Experimental Data*, Elsevier, Amsterdam 1978.
- [32] Miller J. C. a Miller J. N.: *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1984.
- [33] Himmelblau D. M.: *Process Analysis by Statistical Methods*, Wiley New York 1969.
- [34] Liteanu C., Rica I.: *Statistical Theory and Methodology of Trace Analysis*, Ellis Horwood, Chichester 1980.
- [35] Anderson R. L.: *Practical Statistics for Analytical Chemists*, van Nostrand Reinhold Comp., New York 1987.