

PŘÍSPĚVEK K NEJISTOTÁM VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ

JIŘÍ MILITKÝ ,

Katedra textilních materiálů, Technická universita v Liberci, 461 17 Liberec

MILAN MELOUN,

Katedra analytické chemie, Universita Pardubice, 532 10 Pardubice

Souhrn

Jsou uvedeny základní modely přímých a nepřímých měření. Je ukázáno, který model nepřímých měření odpovídá nejistotám dle ISO. Je navržen hierarchický model zahrnující korektněji nejistoty typu B. Jsou ukázány vlivy zešikmení rozdělení výchozích dat na šířku intervalu spolehlivosti. Na jednoduchém příkladu je provedeno porovnání modelu ISO a modelu hierarchického.

1. Úvod

Je známo, že měření a interpretace výsledků měření je základem jak přírodních tak i technických věd. Žádné měření není úplně perfektní, protože probíhá na přístrojích s omezenou přesností konstruovaných podle přibližných měřicích principů a v průběhu měření se vyskytuje řada nekonstantních podmínek. V řadě případů je integrální součástí měřicího řetězce také člověk jako zdroj subjektivity resp. nepřesnosti. V praxi jsou tedy měření zatížena celou řadou různých šumů označovaných obvykle jako poruchy resp. chyby (náhodné kolísání) nebo systematické vychýlení (bias). Tyto šумы pak způsobují rozptýlení měřených hodnot a jsou zdrojem nepřesnosti výsledků. Způsob kombinace jednotlivých chyb je specifikován modelem jejich působení.

Účelem měření je v nejjednodušším případě stanovení jedné (měřené) veličiny. Výsledky měření jsou pak vyjádřeny pomocí vhodného odhadu skutečné (neznámé) hodnoty a odpovídající míry nejistoty, související s modelem působení chyb resp. vychýlením.

Klasická statistika (vycházející z definice pravděpodobnosti jako limity relativní četnosti) poskytuje aparát pro vyjádření nejistoty jako intervalu spolehlivosti odhadovaného parametru μ .

Vyjádření nejistot publikované v příručkách [1,2] je filosoficky blíže subjektivní definici **pravděpodobnosti jako stupni důvěry (víry)**. Tato pravděpodobnost pak souvisí spíše s nedostatkem znalostí než s výsledkem opakovaného experimentu. V práci Geysera [9] je provedeno porovnání postupu ISO se statistickým přístupem ke tvorbě intervalů spolehlivosti

V této práci jsou uvedeny souvislosti mezi nejistotami měření používanými v souladu s ISO a nejistotami používanými ve statistické analýze dat, které jsou založeny na konstrukci modelu měření. Jsou ukázány zjednodušení přístupu ISO a možné zdroje nepřesností způsobené neplatností některých apriorních předpokladů o chování dat. Jsou diskutovány rozdíly v přístupu a terminologii ISO presentovaných např. v příručce EURACHEM [1] resp. příručce NIST [2] a klasickým statistickým přístupem vycházejícím z metody maximální věrohodnosti [5,6]. Důvodem je, že v těchto materiálech je řada informací ve formě návodu, bez hlubšího objasnění toho, za jakých předpokladů lze postupy bezpečně použít.

2. Modely měření

Při analýze experimentálních dat jde vlastně o odhad parametrů pravděpodobnostního modelu, který definuje působení poruch resp. vztah k externím proměnným ovlivňujícím variabilitu měření. Výsledkem statistické analýzy jsou pak odhady parametrů těchto pravděpodobnostních modelů. Zde se omezíme na jednoduché pravděpodobnostní modely

tzv. přímých a nepřímých měření. Popsané postupy lze však bez problémů přímo použít pro komplikovanější modely např. regresního typu. Pro typická data z oblasti analytické chemie existují dvě mezní situace:

1. Rozmezí analyzovaných dat se pohybuje v rámci jednoho řádu. To umožňuje použití standardních statistických metod založených na předpokladu konstantního rozptylu resp. **aditivního modelu měření**.
2. Rozmezí analyzovaných dat se pohybuje v rozmezí několika řádů. Pak se může použít transformace stabilizující rozptyl nebo **multiplikativní model měření**. To vede k logaritmické transformaci dat. Nevýhodou logaritmické transformace je fakt, že při nízkých koncentracích je absolutní chyba měření velmi malá (blízká 0) aby byla relativní chyba konstantní, což odporuje realitě.

Aditivní model přímých měření

Základní **aditivní model přímých měření** (např. stanovení koncentrace analytu) má tvar

$$x = \mu + \varepsilon \quad (1)$$

Parametrem je zde především střední hodnota μ (koncentrace analytu). **Výsledek jednoho měření** je x . (pro opakovaná měření se i -té opakování označuje jako x_i a počet opakování je N). **Chyba** ε se považuje za náhodnou veličinu s rozptylem $D(\varepsilon) = \sigma^2$, který je také zároveň druhým odhadovaným parametrem. Rozptyl chyb σ^2 je u tohoto modelu totožný s rozptylem měření). Předpoklady standardní statistické analýzy jsou:

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

Rozptyl měření je $D(x_i) = \sigma^2$. Odhadem σ^2 je výběrový rozptyl

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2$$

Odhadem parametru μ je výběrový průměr $\mu = \frac{1}{N} \sum x_i$ s rozptylem $D(\mu) = \frac{\sigma^2}{N}$

Tento model se používá jako prakticky jediný při výpočtech „standardních nejistot“.

V případě, kdy $E(\varepsilon) = k$, se tato konstanta vlastně přičte k μ a resultují systematicky vychýlené odhady střední hodnoty, protože vyjde, že $E(x) = \mu + k$.

Předpoklad o konstantnosti rozptylu je ekvivalentní požadavku konstantní aditivní chyby měřicího přístroje $\Delta \approx \sigma$. Pro aditivní model je tedy relativní chyba

$$\delta = \Delta / x \quad (2)$$

Předpoklad o nezávislosti měření je v řadě případů splněn. Potíže mohou nastat např. u kinetických experimentů, kde může dojít vlivem vzorkování na jedné soustavě ke vzniku autokorelace I.řádu

$$\varepsilon_i = \rho * \varepsilon_{i-1} + u_i \quad (3)$$

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} , $i = 1, \dots, N - 1$. Lze určit, že

$$D(u) = D(x) = \frac{\sigma^2}{1 - \rho^2} \quad (4)$$

Je patrné, že v případě výrazné autokorelace dojde ke zvýšení rozptylu. Autokorelační koeficient ρ se obvykle odhaduje pomocí vztahu

$$\hat{\rho} = \frac{\sum_{j=1}^{N-1} (x_j - \bar{x}) * (x_{j+1} - \bar{x})}{[s^2(N-1)]} \quad (5)$$

kde s^2 je výběrový rozptyl a \bar{x} je aritmetický průměr. Orientačně platí, že pokud leží $\hat{\rho}$ v intervalu

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

lze považovat ρ za nevýznamný.

Předpoklad, že chyby mají normální rozdělení je potřebný pro konstrukci intervalů spolehlivosti (neurčitosti výsledků měření) resp. testování hypotéz. Pokud je k dispozici dostatek dat, lze odhadnout rozdělení chyb ε z rozdělení x měření, protože pro model (1) je tvar hustoty pravděpodobnosti totožný.

V chemické analýze je častějším jevem asymetrické rozdělení dat zešikmené k vyšším hodnotám. Pro odstranění této asymetrie se často používá vhodná transformace $h(x)$. Ta však v případě platnosti modelu (1) vede ke vzniku nekonstantního rozptylu

Multiplikativní model přímých měření

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

$$x = \mu * \exp(\varepsilon) \quad (6)$$

Zde ε má stejné vlastnosti jako u modelu aditivního (rov.(1)). Po **korektní logaritmické transformaci** přechází tento model na aditivní model v logaritmech

$$\ln(x) = \ln(\mu) + \varepsilon \quad (7)$$

Nevýhodou multiplikativního modelu je především to, že pro velmi nízké koncentrace resp. malé μ vychází absolutní chyba měření příliš malá. Pokud platí, že $\ln(x) \approx N(\nu, \tau^2)$ má náhodná veličina x *lognormální rozdělení* s parametry

$$\mu = \exp(\nu + \tau^2 / 2) \quad \sigma = \mu^2 (\exp(\tau^2) - 1)$$

Kromě střední hodnoty μ (odhadem je aritmetický průměr) se používá také geometrický průměr

$$\mu_G = \exp(E(\ln(x))) = \exp(\nu)$$

Lze snadno dokázat, že platí

$$P(x \leq \mu_G) = P(x \leq \exp(\nu)) = P(\ln(x) \leq \nu) = 0.5$$

To znamená, že geometrický průměr je roven mediánu

$$med(x) = \exp(v) = \mu_G$$

Pro odhady parametrů se používá dat v logaritmické transformaci

$$\hat{v} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln x_i \quad \hat{\tau}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\ln x_i - \hat{v})^2 \quad \hat{\mu} = \exp(\hat{v} + \hat{\tau}^2 / 2) \quad (8)$$

Pro rozptyly odhadů platí

$$D(\hat{\mu}) = \frac{\mu^2}{N[\exp(\tau^2) - 1]} \quad D(\hat{\mu}_G) = E(\hat{\mu}_G)^2 [\exp(\tau^2 / N) - 1] \quad (9)$$

Střední hodnota geometrického průměru je $E(\hat{\mu}_G) = \exp(v + \tau^2 / 2N)$. Oba průměry jsou vychýlené odhady. Geometrický průměr je však výhodnější než aritmetický průměr [5]. V případě, že se použije „nevhodná“ logaritmická transformace na model (1) vyjde

$$\ln(x) = \ln(\mu + \varepsilon) = \ln \mu + \ln(1 + \varepsilon / \mu) \quad (10)$$

S využitím Taylorova rozvoje lze psát $\ln(1 + x) = x - x^2 / 2 + x^3 / 3 + x^4 / 4$ a pak

$$\ln(x) \approx \ln(\mu + \varepsilon) = \ln \mu + \varepsilon / \mu - 0.5 * (\varepsilon / \mu)^2 + (\varepsilon / \mu)^3 / 3 - (\varepsilon / \mu)^4 / 4... \quad (11)$$

Pokud má náhodná veličina S rozdělení $N(\mu, \sigma^2)$ platí pro její centrální momenty

$$\mu_r = E[(S - \mu)^r]$$

tyto vztahy

$$\mu_r = 0 \quad \text{pro } r \text{ liche resp.} \quad \mu_r = \frac{r!}{(r/2)!} \frac{\sigma^r}{2^{r/2}} \quad \text{pro } r \text{ sudé}$$

Pro malé relativní chyby měření $\delta = \sigma / \mu$ lze pak s využitím tohoto vztahu nalézt výrazy pro střední hodnotu a rozptyl $\ln(x)$ ve tvaru

$$E(\ln x) = \ln \mu - 0.5 * \delta^2 - 0.75 * \delta^4 \quad \text{a} \quad D(\ln x) = \delta^2 + 2.5 * \delta^4 + 4.66 * \delta^6 + 6 * \delta^8$$

Pokud vychází výběrová šikmost větší než 0.35 doporučuje se volit tří parametřové lognormální rozdělení s prahovou hodnotou A. Při znalosti A lze místo x použít x-A ve všech výše uvedených vztazích. Pro rychlý odhad A lze použít pořádkových statistik $x_{(i)}$ tj. vzestupně seřazených hodnot výběru.

$$A = \frac{x_{(1)} * x_{(n)} - \bar{x}_{0.5}^2}{x_{(1)} + x_{(n)} - 2 * \bar{x}_{0.5}}$$

Přesnější odhad A je uveden v knize [6].

Kombinovaný model přímých měření

Tento model byl nalezen např. pro případ sledování úrovně pesticidů v rozmezí 1 ppb až 100 jednotek (Horowitzova trumpetka). Jedná se o kombinaci obou předchozích typů modelů měření, kdy lze psát

$$x = \mu * \exp(\varepsilon_1) + \varepsilon_2 \quad (12)$$

Obyčejně se předpokládá, že obě chyby mají normální rozdělení $\varepsilon_1 \approx N(0, \sigma_1^2)$ a

$\varepsilon_2 \approx N(0, \sigma_2^2)$. Zjednodušující předpoklad je, že $\sigma_1^2 \approx \sigma_2^2$. V oblasti malých koncentrací vychází tedy relativní chyba větší. Model (11) je možno zapsat v logaritmické transformaci

$$\ln x = \ln \mu + \varepsilon_1 + \ln \left[1 + \frac{\varepsilon_2}{\mu * \exp(\varepsilon_1)} \right]$$

Rozvoj do Taylorovy řady (viz rov.(12)) vede ke vztahu

$$\ln x \approx \ln \mu + \varepsilon_1 + \left[\frac{\varepsilon_2}{\mu * \exp(\varepsilon_1)} \right] \quad (13)$$

Podle poměrů velikostí chyb vycházejí různé speciální typy modelů:

- pro hodně malé ε_1 vyjde aditivní model v logaritmech $\ln x \approx \ln \mu + \left[\frac{\varepsilon_2}{\mu} \right]$ s nekonstantním rozptylem rovným $\delta = \sigma_2 / \mu$.
- pro hodně malé ε_2 , resp. pro srovnatelné ε_1 a ε_2 a velké μ vyjde aditivní model v logaritmech $\ln x \approx \ln \mu + \varepsilon_1$ s konstantním rozptylem rovným σ_1^2

Rozptyl měření je možné určit ve tvaru

$$D(x) = \sqrt{\sigma_1^2 + \mu^2 * \exp(\sigma_2^2) * (\exp(\sigma_2^2) - 1)} \quad (14)$$

Pro **nízké úrovně x**, kde dominuje druhý člen rov. (12) a je možno použít předpoklad normality Pro **vysoké úrovně x**, kde dominuje první člen rov. (12) je možno použít předpoklad logaritmicko normálního rozdělení.

Modely nepřímých měření

U nepřímých měření je výsledek y známou funkcí přímo měřených veličin $\vec{x} = (X_1, \dots, X_p)$.

$$y = g(f(\vec{\mu}_x), \vec{\varepsilon}) \quad (15)$$

Zde funkce $g(\cdot)$ odpovídá modelu poruch a funkce $f(\cdot)$ odpovídá modelu nepřímých měření tj. transformaci měřených veličin na výsledek měření a $\vec{\mu}_x$ je vektor středních hodnot přímo měřených veličin. Hledaný parametr μ je střední hodnotou náhodné veličiny y .

Místo modelu definovaného rov. (15) se často zjednodušeně využívá toho, že každá přímo měřená veličina je charakterizována svým pravděpodobnostním modelem měření, ze kterého jsou určeny odhady střední hodnoty $\hat{x}_i = \hat{\mu}_i$ a výběrového rozptylu s_{xi}^2 . Pro určení odhadů $\hat{\mu}$ a $D(\hat{\mu})$ se pak s výhodou používá techniky Taylorova rozvoje.

Při výpočtech nejistot podle **doporučení ISO** se vlastně používá zjednodušený model nepřímých měření (rozšířený o speciální nekontrolované faktory) ve tvaru

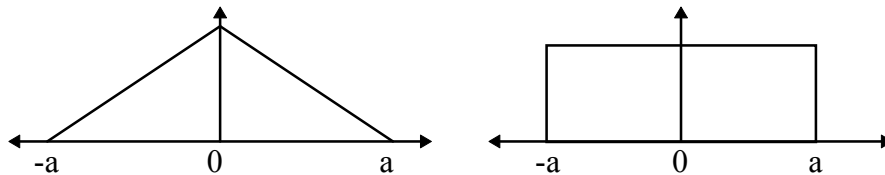
$$y = f(\vec{x}) + \sum_{i=1}^p z_i \quad (16)$$

Měřeným veličinám $\vec{x} = (X_1, \dots, X_p)$ pak odpovídají nejistoty **typu A** (nejistoty určené statisticky z odhadů rozptylů jednotlivých přímo měřených veličin

Symbolem $\bar{z} = (Z_1, \dots, Z_R)$ jsou označeny **nekontrolované** (resp. nesledované) **faktory**, které se chápou jako náhodné veličiny s nulovou resp. konstantní střední hodnotou a konstantním rozptylem. Jejich střední hodnota je vyjádřením systematické odchylky a rozptyl je příspěvkem k rozptylu způsobenému měřitelnými veličinami. Těmto veličinám pak odpovídají nejistoty **typu B**.

Při konstrukci statistických modelů se obecně nekontrolované faktory buď **zkonstantňují** nebo **znáhodňují**. Podle postupu ISO se používá **zkonstantnění** s tím, že se odpovídající odhadnutá variabilita přidává k celkové variabilitě způsobené přímo měřeními veličinami (deformované transformačním vztahem $f(\cdot)$) a provádí se korekce na možné systematické vychýlení.

Nekontrolované faktory se zde tedy chápou jako šумы způsobené nesledovanými vlivy. Pro určení parametrů nekontrolovaných faktorů (odhadů střední hodnoty a rozptylu) se zde využívá různých variant expertních odhadů. Pro expertní odhad rozptylů $s_{z_i}^2$ se vychází z vhodného aproximujícího rozdělení veličiny z_i . Pokud je znám pouze interval hodnot nekontrolovaného faktoru $-a \leq z_i \leq a$ (resp. pouze mezní odchylka a) volí se buď rovnoměrné nebo trojúhelníkové rozdělení s hustotou pravděpodobnosti $f(z_i)$ znázorněnou na obr.1.



Obr. 1 Hustoty pravděpodobnosti pro trojúhelníkové a rovnoměrné rozdělení

V obou případech se uvažuje střední hodnota $E(z_i) = 0$. Směrodatná odchylka pro rovnoměrné rozdělení nekontrolovaného faktoru je $s_{y_R} = \frac{a}{\sqrt{3}} \approx 0,5774 * a$ a pro trojúhelníkové rozdělení

$$\text{je } s_{y_T} = \frac{a}{2 * \sqrt{6}} \approx 0,2041 * a$$

Jako míra rozptýlení s_{z_i} se pak bere buď s_{z_R} nebo s_{z_T} podle toho, které z těchto rozdělení lépe vystihuje daný problém (viz. **nejistoty typu B**). Pokud není střední hodnota $E(z_i) = 0$ ale platí že $E(z_i) = b_i$ je třeba stanovit i hodnotu b_i z expertního odhadu. Na výpočtu odhadu směrodatné odchylky to nic nemění. Hodnota b_i je systematické vychýlení zvyšující hodnotu odhadu μ .

Při znalosti odhadů středních hodnot (\hat{x}_i, b_i) a rozptylů ($s_{x_i}^2, s_{z_i}^2$) pro všechny parametry \bar{x} a \bar{z} je pak možno použít Taylorova rozvoje. Nekorigovaný odhad střední hodnoty (obsahující i systematická vychýlení) má tvar

$$\hat{\mu}_R \approx f(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_P) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^P c_{ii} * s_{x_i}^2 + \sum_{i=1}^{P-1} \sum_{j=i+1}^P c_{ij} * cov(X_i, X_j) + \sum_{i=1}^R b_i \quad (17)$$

kde $c_{ii} = \frac{\partial^2 f(\bar{x})}{\partial X_i^2}$ a $c_{ij} = \frac{\partial^2 f(\bar{x})}{\partial X_i \partial X_j}$. Symbol $cov(X_i, X_j)$ označuje kovarianci mezi veličinami X_i a X_j . Ta souvisí s korelačním koeficientem r_{ij} mezi těmito veličinami podle vztahu $cov(X_i, X_j) = r_{ij} * s_{x_i} * s_{x_j}$. Je patrné, že pro případ korelovaných měření vyjde odhad μ vyšší než pro nekorelovaná měření. Obvyčejně je vhodné určit jak pesimistický odhad pro

$r_{ij} = 1$ tak optimistický odhad pro $r_{ij} = 0$. Jako výsledek měření se používá korigovaný odhad bez systematických vychýlení $\hat{\mu} = \hat{\mu}_R - \sum_{i=1}^P b_i$

Pro odhad $D(\hat{\mu})$ vychází z Taylorovy linearizace vztah

$$D(\hat{\mu}) \approx \sum_i c_i^2 * s_{xi}^2 + \sum_{i=1}^{P-1} \sum_{j=i+1}^P c_i * c_j * \text{cov}(X_i, X_j) + \sum_j s_{zj}^2 \quad (18)$$

kde $c_i = \frac{\partial f(\bar{x})}{\partial X_i}$. Opět je vhodné určit jak pesimistický odhad (větší rozptyl) pro $r_{ij} = 1$ tak

optimistický odhad (menší rozptyl) pro $r_{ij} = 0$.

Je patrné, že kvalita takto získaných odhadů závisí na přesnosti náhrady funkce $f(.)$ kvadratickým rozvojem (při výpočtu odhadu střední hodnoty) nebo její linearizací (při výpočtu odpovídajícího rozptylu). Z rov. (29) je zřejmé, že interval nejistoty je kriticky závislý jak na $\hat{\mu}$ tak i na $D(\hat{\mu})$.

Model vyjádřený rov. (16) bohužel odporuje často realitě, protože ne všechny nekontrolované faktory ovlivňují všechny přímo měřené veličiny stejně a navíc jejich význam ovlivňuje nelinearita odpovídající přímo měřené veličiny.

Praxi bližší je **hierarchický model**, kdy každé přímo měřené veličině X_i (např. objemu) odpovídá skupina nekontrolovaných faktorů Z_{xi} (např. nepřesnost pipety, teplota) charakterizovaná parametry systematického vychýlení b_{zxi} a rozptyly s_{zxi}^2 . Jiné přímo měřené veličině (např. hmotnost) odpovídá jiná skupina nekontrolovaných faktorů (např. nepřesnost vah, tlak vzduchu atd.). Při výpočtu odhadů středních hodnot \hat{x}_i a rozptylů s_{xi}^2 se pak provádí přímo korekce na systematické vychýlení a rozptyl Korigovaný průměr je pak $\hat{x}_{Ki} = \hat{\mu}_i - \sum b_{zxi}$ a pro korigovaný rozptyl platí, že $s_{Kxi}^2 = s_{xi}^2 + \sum s_{zxi}^2$. Pro odhad střední hodnoty výsledků měření y (zde např. měrná hmotnost ρ) pak z kvadratického rozvoje funkce $f(.)$ plyne, že

$$\hat{\mu} \approx f(\hat{x}_{K1}, \dots, \hat{x}_{KP}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^P c_{ii} * s_{Kxi}^2 + \sum_{i=1}^{P-1} \sum_{j=i+1}^P c_{ij} * \text{cov}(X_i, X_j) \quad (17a)$$

Pro odhad $D(\hat{\mu})$ vychází z Taylorovy linearizace vztah

$$D(\hat{\mu}) \approx \sum_i c_i^2 * s_{Kxi}^2 + \sum_{i=1}^{P-1} \sum_{j=i+1}^P c_i * c_j * \text{cov}(X_i, X_j) \quad (18a)$$

Při porovnání rov. (17) a (17a) resp. (18) a (18a) je patrné, že u hierarchického modelu se dílčí nekontrolované faktory projevují s vahami c_i c_{ii} resp. c_{ij} podle lokální nelinearity transformační funkce. Pro lineární transformační funkce poskytují oba typy modelů stejné výsledky.

3. Interval spolehlivosti a nejistoty

Přirozenou otázkou je, jaká je spolehlivost odhadů pravděpodobnostních modelů měření. Ta se vyjadřuje standardně pomocí intervalů spolehlivosti označované také jako interval nejistoty (jsou li všechny zdroje variability měřitelné). Pro případ, kdy jdou některé zdroje variability neměřitelné se používá analogická konstrukce intervalů nejistoty (variabilita se odhaduje subjektivně, na základě zkušeností).

Bohužel mezi nejistotami dle doporučení ISO a standardním statistickým vyjadřováním nejistoty existují i terminologické rozdíly

ISO Statistika klasická

Standardní nejistota A..... směrodatná odchylka měřené šumové složky

Standardní nejistota B.....směrodatná odchylka (odhadnutá) neměřené šumové složky

Kombinovaná nejistotasměrodatná odchylka funkce y

Rozšířená nejistotapolovina intervalu spolehlivosti

Faktor pokrytíkvantil normovaného normálního rozdělení

Rozdíly nejsou na závadu, pokud lze nalézt rozumné důvody proč je potřeba volit vlastní názvosloví. V dalším budeme používat především statistickou terminologii s tím, že částečně využijeme i ISO doporučení (nejistoty typu A, B)

Kvalita odhadů parametrů a tedy kvalita intervalů nejistot souvisí obecně s:

- Kvalitou dat
- Použitým modelem
- Použitou metodou odhadu parametrů

Pokud jsou parametry modelů odhadovány metodou maximální věrohodnosti platí asymptotická normalita a odhad $\hat{\mu}$ má normální rozdělení s rozptylem $D(\hat{\mu})$, Pro $(1-\alpha)$ procentní interval spolehlivosti pak platí, že

$$\hat{\mu} - z_{1-\alpha/2} * \sqrt{D(\hat{\mu})} \leq \mu \leq \hat{\mu} + z_{1-\alpha/2} * \sqrt{D(\hat{\mu})} \quad (19)$$

Zde $z_{1-\alpha/2}$ je kvantil normovaného normálního rozdělení. Pro 90 ti % ní interval spolehlivosti je tento kvantil roven 1.65 a pro 95 ti % ní interval spolehlivosti je tento kvantil roven 1.98.

Ukažme si problémy spojené s konstrukcí intervalu spolehlivosti (nejistot) na příkladu nejjednoduššího modelu přímého měření s aditivním působením poruch při splnění předpokladů uvedených v kap. 2 pod rov. (1). Standardní postup zpracování zde spočívá ve výpočtu aritmetického průměru $x_A = \hat{\mu}$ a výběrového rozptylu s^2 z náhodného výběru (jednotlivých měření x_i). Je známo, že i když zpracováváný výběr velikosti N prochází z ne - normálního rozdělení se střední hodnotou μ a rozptylem $\sigma^2 (<\infty)$ má náhodná veličina

$$Z = \sqrt{N} * (x_A - \mu) / \sigma \quad (20)$$

asymptoticky normální rozdělení. Pokud není σ^2 známo, nahrazuje se výběrovou směrodatnou odchylkou s . Pak má tzv. Studentova náhodná veličina

$$t = \sqrt{N} * (x_A - \mu) / s \quad (21)$$

Studentovo rozdělení s $(N - 1)$ stupni volnosti. Asymptotická normalita veličiny Z resp. Studentovo rozdělení veličiny t umožňuje konstrukci intervalu spolehlivosti střední hodnoty μ .

Při tzv. frekventistickém přístupu je 100 $(1 - \alpha)$ % ní interval spolehlivosti CI definován vztahem

$$P(CID \leq \mu \leq CIH) = 1 - \alpha \quad (22)$$

Symbol $P(\cdot)$ označuje pravděpodobnost a α je tzv. hladina významnosti. Obvykle se volí $\alpha = 0.05$ nebo $\alpha = 0.01$ s tím, že čím je α menší, tím je interval (CID, CIH) širší. Při znalosti rozptylu σ^2 je možno interval spolehlivosti CI vyjádřit ve tvaru

$$x_A - z_{1-\alpha/2} * \frac{s}{\sqrt{N}} \leq \mu \leq x_A - z_{\alpha/2} * \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (23)$$

kde $z_{1-\alpha/2} = -z_{\alpha/2}$ jsou kvantily normovaného normálního rozdělení. Pokud není σ^2 známo lze použít vztah

$$x_A - t_{1-\alpha/2}(N-1) * \frac{s}{\sqrt{N}} \leq \mu \leq x_A - t_{\alpha/2}(N-1) * \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (24)$$

kde $t_{1-\alpha/2}(N-1) = -t_{\alpha/2}(N-1)$ jsou kvantily Studentova rozdělení s $N-1$ stupni volnosti. Pro případ normálního rozdělení mají intervaly (23) resp. (24) přesně $100(1-\alpha) \%$ ní pokrytí střední hodnoty. To znamená, že jen v $100\alpha/2 \%$ případů je střední hodnota menší než CI (nejistota NP zprava) a v $100\alpha/2 \%$ případů je větší než CI (nejistota NL zleva). Pro případ ne-normálního rozdělení platí tyto intervaly pouze asymptoticky tedy pro dostatečně vysoká N . Dostatečná velikost N závisí silně na šikmosti $g_1(x)$ rozdělení z kterého data pocházejí.

Pro kvantifikaci vlivu šikmosti na rozdělení náhodné veličiny Z definované rov. (20) je možno použít prvního členu Edgeworthova rozvoje pro, který platí

$$P(Z \leq x) = F_n(x) - \frac{g_1(x) * (x^2 - 1)}{6\sqrt{N}} f_n(x) \quad (25)$$

Zde $F_n(x)$ je distribuční funkce normovaného normálního rozdělení a $f_n(x)$ je odpovídající hustota pravděpodobnosti. Šikmost náhodné veličiny Z je dána vztahem

$$g_1(Z) = g_1(x) / \sqrt{N} \quad (26)$$

Čím je $g_1(Z)$ blíže k nule, tím je rozdělení veličiny Z bližší normálnímu. Z rov. (25) je patrné, že pro rozdělení dat zešikmené k vyšším hodnotám (tj. $g_1(x)$ kladné), je také rozdělení náhodné veličiny Z zešikmené k vyšším hodnotám (tj. $g_1(Z)$ kladné). Interval spolehlivosti (23) pak má vyšší horní mez CIH a vyšší dolní mez CID než odpovídá reálnému rozdělení statistiky Z . Např. pro výběr rozsahu $N=10$ ze standardizovaného exponenciálního rozdělení, kdy je $g_1(x)=2$, je 97.5 % ní kvantil rozdělení veličiny Z určený z rov. (25) roven 2.24 a odpovídající kvantil normovaného normálního rozdělení je pouze 1.96. Podobně lze určit, že 2.5 % ní kvantil Z je pouze -1.65 oproti odpovídajícímu kvantilu normovaného normálního rozdělení -1.96. Interval spolehlivosti definovaný rov. (4) je tedy celý posunut doprava oproti skutečnému.

Také pro kvantifikaci vlivu šikmosti na rozdělení náhodné veličiny t definované rov. (21) je možno použít prvního členu Edgeworthova rozvoje

$$P(t \leq x) = F_n(x) + \frac{g_1(x) * (2x^2 + 1)}{6\sqrt{N}} f_n(x) \quad (27)$$

Zde je opět $F_n(x)$ distribuční funkce normovaného normálního rozdělení a $f_n(x)$ je odpovídající hustota pravděpodobnosti. Při porovnání s rov. (25), je patrné opačné znaménko korekčního členu, což znamená, že pro rozdělení dat zešikmené k vyšším hodnotám (tj. $g_1(x)$ kladné), je rozdělení náhodné veličiny t zešikmené k nižším hodnotám (tj. $g_1(t)$ záporné). Interval spolehlivosti (24) pak má nižší horní mez CIH a nižší dolní mez CID než odpovídá reálnému rozdělení statistiky t . Interval spolehlivosti definovaný rov. (24) je tedy celý posunut doleva oproti skutečnému. To je zvláště nepříjemné u dat silně zešikmených vpravo a vede to k k přehnaně optimistickým. Příčinou rozdílu mezi chováním náhodné veličiny Z a t je korelace mezi odhady x_A a s . Asymptotický korelační koeficient je roven.

$$\rho(x_A, s) = \frac{g_1(x)}{\sqrt{(g_2(x) - 1)}} \quad (28)$$

kde $g_2(x)$ je špičatost rozdělení dat.

Je patrné, že problémy s výpočtem intervalů spolehlivosti střední hodnoty nastávají pokud je rozdělení dat ne-normální (zešikmené vpravo) a velikost výběru je malá. Přitom určení toho, co je malá velikost výběru závisí na šikmosti rozdělení dat.

Problémem je nejen posun intervalu spolehlivosti definovaného rov (24) směrem k nižším hodnotám, ale také to, že pro pozitivně zešikmená rozdělení je odhad x_A s velkou pravděpodobností menší, než μ . Na druhé straně bylo určeno, že interval spolehlivosti definovaný rov.(24) je poměrně robustní. Je tedy patrné, že při nesplnění předpokladu normality může i v nejjednodušším případě vyjít interval spolehlivosti výrazně jiný než odpovídá běžně používané rov. 24).

Pro modely nepřímých měření dochází navíc k deformaci rozdělení vlivem nelineární transformace. Navíc je třeba definovat tzv.efektivní stupně volnosti pro určení kvantilu Studentova rozdělení. Obvykle se používá vztah

$$v_{eff} = \frac{D(\hat{\mu})^2}{\sum_i c_i^4 * s_{x_i}^4 / (N_i - 1)}$$

kde N_i je počet měření pro i - tou přímo měřenou veličinu. Pro určení intervalu spolehlivosti se často volí přibližný vztah (zanedbávající ne-normalitu odhadu $\hat{\mu}$)

$$\hat{\mu} \pm t(v_{eff})_{1-\alpha/2} * \sqrt{D(\hat{\mu})} \quad (29)$$

Ukažme si použití klasického intervalu spolehlivosti pro případ výpočtu nejistot přímého měření s jednou neměřitelnou šumovou složkou z_1 . Z rozšířeného modelu měření (16) pro tento případ platí, že $\mu = x_1 - z_1$. Pokud je šumová složka z_1 aproximována rovnoměrným rozdělením na intervalu $b - a \leq z_1 \leq b + a$ vyjde z rov (17), (18) a (29) nejistota měření $(\hat{\mu}_{x_1} - b) \pm 1.96 * \sqrt{(s_{x_1}^2 + a^2 / 3)}$, což je v souladu s výpočtem podle doporučení ISO. Analogickým postupem je tedy možné určit intervaly nejistot pro složitější případy nepřímých měření.

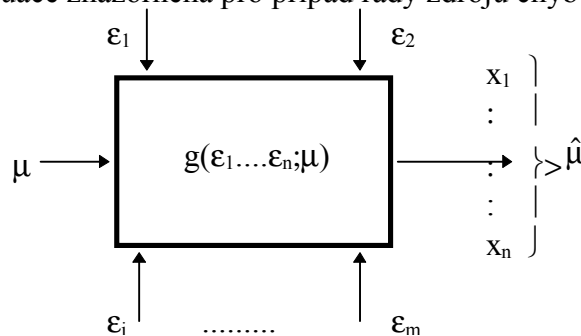
Příklad komplexního zpracování úlohy stanovení nejistot složitých měření je uveden v práci [10]. Tento postup, kdy se vyčíslují individuálně jednotlivé dílčí nejistoty se označuje jako „bottom up“. Při holistickém přístupu se seskupují zdroje nejistot dle skupin (přesnost, správnost, příprava vzorků, další vlivy) a většina variability ve skupinách se určuje ze speciálních experimentů [10].

4. Nejistoty výsledků měření

Je zřejmé, že tento problém je možno řešit na základě různých přístupů. Konkrétně zvolený přístup je silně závislý na předpokladech o vzniku a vlastnostech jednotlivých nejistot.

I.Přímá měření

Schematicky je tato situace znázorněna pro případ řady zdrojů chyb na obr. 2



Obr. 2 Blokové schéma měřicího systému pro přímá měření

Zde μ je měřená veličina, $\epsilon_1 \epsilon_2 \dots \epsilon_m$ jsou šumové složky (externí zdroje nejistot) a funkce

$g(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m, \mu)$ souvisí s modelem působení šumových složek (aditivní, multipikativní atd.)

Standardní statistická analýza

Tato analýza se provádí standardním postupem tj.:

- a) *Odhad veličiny μ (bodový)*
- b) *Odhad rozptylu $D(\hat{\mu})$*
- c) *Odhad intervalu spolehlivosti (IS) pro μ*
- d) *Odhad vychýlení $b = E(\mu - \hat{\mu})$*

Obecně je třeba připustit, že odhad je vychýlený tj. střední hodnota $E(\hat{\mu}) \neq \mu$. Pak je mírou celkové variability střední kvadratická chyba MSE, pro kterou platí

$$\text{MSE} = E(\mu - \hat{\mu})^2 = E[\mu - E(\hat{\mu})]^2 + E[\hat{\mu} - E(\hat{\mu})]^2 = D(\hat{\mu}) + b^2$$

Jde tedy o součet rozptylu a čtverce vychýlení.

Analýza nejistot podle ISO

a) *Odhad veličiny μ (bodový)*: Neuvádí se speciálně, ale zřejmě se používá model

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

kde šumy mají nulové střední hodnoty $E(\varepsilon_i) = 0$ a konstantní rozptyly $D(\varepsilon_i) = \sigma_i^2$. Pak rezultuje známý odhad $\hat{\mu} = x_A$.

b) *Odhad rozptylu $D(\hat{\mu})$* Předpokládá se nezávislost (resp. pouze lineární závislost) ε_i

Standardní nejistota typu A u_{Ai} tj. směrodatná odchylka *měřené* šumové složky se počítá standardně jako odmocnina z výběrového rozptylu. Pro posouzení toho, zda data obsahují ne Gaussovské šumy, které omezují použití klasické statistiky lze využít Alanova odhadu rozptylu

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{2 * (n - 1)} \sum_{i=1}^{n-1} (x_{i+1} - x_i)^2$$

kdy se předpokládá, že data jsou setříděna s ohledem na čas měření. Pokud platí, že

$$\frac{s^2}{\sigma_A^2} \leq 1 + \frac{1}{\sqrt{n}}$$

převažuje Gaussovský šum a data lze zpracovat standardním postupem. Nejistota zde souvisí s kolísáním měření kolem neznámé pevné střední hodnoty

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. Zde je základním kamenem úrazu, které složky vzít v úvahu a jaký jim přiřadit význam. Jsou známy příklady z elektroniky, kdy mezinárodní porovnání jednoduchého měření v akreditovaných laboratořích vedlo k výsledkům odlišným až o dva řády [11]. Zahrnutí nevýznamných zdrojů nejistot může celý proces výpočtu komplikovat bez docílení zlepšení. Hodně zde záleží na praktických znalostech o měřeném procesu. Řada odhadů nejistot typu B vychází apriorně z rovnoměrného, trojúhelníkového, lichoběžníkového nebo normálního rozdělení.

Místo odhadu $D(\hat{\mu})$ se používá kombinovaná standardní nejistota u_c vycházející z platnosti výše uvedeného aditivního modelu (30).

$$u_c^2 = \sum u_{Ai}^2 + \sum u_{Bi}^2$$

Pro závislé zdroje nejistot se ještě přičítají kovariance. Pokud vzniká nejistota typu B jako součet dílčích zdrojů se stejným rovnoměrným rozdělením vede rychle výsledné rozdělení k rozdělení blízkému k normálnímu. Pro případy různých rozdělení však mohou být výsledná rozdělení bimodální, typu U atd. [11].

c) *Odhad intervalu spolehlivosti (IS) pro μ* : Předpokládá se přibližná normalita, zřejmě plynoucí z centrální limitní věty. Rozšířená nejistota (formálně poloviční šířka intervalu spolehlivosti pro μ) je $U = 2.u_c$. Pokud některé standardní nejistoty dominují již představa normality z centrální limitní věty nefunguje dobře.

d) *Odhad vychýlení $b = E(\mu - \hat{\mu})$* : Standardně se neuvažuje s tím, že je vychýlení odstraněno v rámci metody měření.

II. Nepřímá měření

Výsledek je ve tvaru $\mu = f(\mu_1, \dots, \mu_p)$. Zde $f(\mu_1, \dots, \mu_p)$ je známá funkce skutečných hodnot výsledků přímých měření μ_1, \dots, μ_p (Např. měříme poloměr a chceme znát plochu příčného řezu kruhových vláken). K dispozici jsou odhady parametrů $(\hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2, \dots, \hat{\mu}_M)$ a odhady rozptylů resp. čtverců nejistot $D(\hat{\mu}_1), D(\hat{\mu}_2), \dots, D(\hat{\mu}_p)$.

Standardní statistická analýza

Opět se provádí v těchto krocích:

- a) *Odhad $\hat{\mu}$ z odhadů $\hat{\mu}_i$ $i=1, \dots, M$*
- b) *Odhad rozptylu $D(\hat{\mu})$*
- c) *Odhad intervalu spolehlivosti pro y*

Analýza nejistot podle ISO

Odhad $\hat{\mu}$ z odhadů $\hat{\mu}_i$ $i=1, \dots, M$: Neřeší se přímo, ale zřejmě se příliš aproximativně předpokládá $\hat{\mu} = f(\hat{\mu}_1, \hat{\mu}_2, \dots, \hat{\mu}_M)$.

a) *Odhad rozptylu $D(\hat{\mu})$* : Jde vlastně o rozšířenou nejistotu $u(y)$. Vychází se z předpokladu, že $f(\bar{x})$ lze nahradit linearizací Taylorovým rozvojem v okolí středních hodnot. Linearizace může být v řadě případů velmi nepřesná, zejména co se týče intervalů spolehlivosti (rozšířené nejistoty).

b) *Odhad intervalu spolehlivosti pro $\hat{\mu}$* : Předpokládá se téměř vždy nekorektně přibližná normalita. (Nelineární funkce normálně rozdělených náhodných veličin již normální rozdělení nemá !!) .

c) Polovina 95 % - ního intervalu spolehlivosti, resp. *rozšířená nejistota* je $U = 2.u(y)$. Zde 2 resp. přesněji 1,98 je kvantil normovaného normálního rozdělení . Pro nelineární transformaci však rezultují nesymetrická rozdělení, což vede k nesymetrickému intervalu spolehlivosti. Ve speciálních případech (např. stopová analýza) to může výrazně ovlivnit závěry (pro pozitivně zešikmená rozdělení vyjde ve směru k nižším hodnotám korektnější interval užší a ve směru k vyšším hodnotám širší).

5. Poznámky k nejistotám

V této části jsou uvedeny některé předpoklady použité při konstrukci intervalů nejistot dle ISO a možná zobecnění na jiné modely měření. Základní použité předpoklady jsou:

a) **aditivní model měření a působení symetricky rozdělených šumových složek (zdrojů nejistot)**. Přitom je známo, že speciálně v analytické chemii se pracuje se zešikmenými rozděleními a chyby jsou spíše multiplikativní. Pro tento případ je výhodnější pracovat v logaritmech původních dat. V práci [7] je pro tyto případy doporučena tzv. faktorová transformace kdy se data vyjadřují jako podíly (data se dělí výběrovým mediánem a pro výsledky menší než 1 se použijí reciproké hodnoty).

b) **konstantní rozptyl měření (resp. zdrojů nejistot)**. Ve většině případů zejména nejistoty typu A odpovídají konstantním relativním chybám, tedy rozptyl není konstantní.

c) **normalita nelineární funkce normálně rozdělených proměnných** (pro určení rozšířené nejistoty resp. intervalu spolehlivosti - IS). Pro silně nelineární funkce jako jsou podíly a vyšší mocniny je výhodné použít počítačově intenzivních postupů typu Bootstrap [1].

d) **nekorelovanost měření**. V případech, kdy nelze vyloučit korelaci mezi proměnnými je vždy lepší volit krajní variantu lineární závislosti a získat odhad pro nejhorší případ.

e) **malá nelinearita $f(x)$ umožňující použití linearizace**. Řešení pro silně nelineární funkce je opět v použití metod typu Bootstrap.

f) **nejistoty typu B se přičítají k nejistotám typu A**, což je pro nepřímá měření často nesprávné, protože váha nejistot typu B se mění s tím jaká je transformační funkce vzhledem k odpovídajícím přímo měřeným proměnným.

Také směrodatné odchylky, které se používají jako standardní nejistoty typu A jsou odhadem, jehož přesnost závisí na počtu měření. Pro normálně rozdělená data platí, že

$$D(u_A) \approx \frac{\sigma}{\sqrt{2(n-1)}}$$

V práci [8] je zavedena standardní relativní nejistota nejistoty typu A jako

$$u_S = 100 / \sqrt{2(n-1)}$$

a rozšířená standardní nejistota U_S jako polovina odpovídajícího intervalu spolehlivosti. Tento přístup dovoluje posoudit přesnost odhadu nejistot.

6. Příklad

Tento zjednodušený příklad se zvolenými hodnotami odhadů je sestaven s ohledem na ilustraci rozdílu mezi modelem ISO a hierarchickým modelem. Účelem je stanovit nejistotu měrné hmotnosti oleje v litrových láhvích. Z rozdílu hmotností plné a prázdné láhve byla určena hmotnost oleje M [g]. Odpovídající objem oleje V [l] byl určen odměrným válcem. Přímě měřené veličiny jsou tedy M a V . Pro měrnou hmotnost oleje ρ [kg/m³] platí transformační vztah

$$\rho = \frac{M}{V}$$

Nechť byly na základě měření 50 ti lahví oleje určeny průměry $\mu_M = 1105\text{g}$ a $\mu_V = 0.98\text{l}$.
Odpovídající směrodatné odchylky jsou $s_V = 0,04\text{l}$ a $s_M = 70\text{g}$

Uvažujme pouze dva zdroje nejistot **typu B**

z_M nepřesnost vah (dle údajů výrobce 1%), tj. směrodatná odchylka je $s_{z_M} = 11.05\text{g}$

z_V nepřesnost odměrného válce (dle údajů výrobce 2%), tj. směrodatná odchylka je
 $s_{z_V} = 0,0196\text{l}$

Neuvažuje se zde systematické vychýlení.

Vzhledem k tomu, že měření objemu a vážení jsou nekorelované stačí pouze znalost derivací transformačního vztahu pro výpočet měrné hmotnosti podle jednotlivých proměnných.(koeficientů c). Snadno lze zjistit, že

$$c_{iMM} = \frac{\partial^2 f(M.V)}{\partial M^2} = 0 \quad c_{VV} = \frac{\partial^2 f(M.V)}{\partial V^2} = 2 * \frac{\mu_M}{\mu_V^3}$$

$$c_V = \frac{\partial f(M.V)}{\partial V} = -\frac{\mu_M}{\mu_V^2} \quad c_M = \frac{\partial f(M.V)}{\partial M} = \frac{1}{\mu_V}$$

Výpočet nejistot dle ISO

Z rov. (17) vyjde, že

$$\hat{\rho} \approx \frac{\mu_M}{\mu_V} + \frac{s_V^2 * \mu_M}{\mu_V^3} = 1129.4\text{g}$$

Z rov. (18) je

$$D(\hat{\rho}) \approx \frac{s_M^2}{\mu_V^2} + \frac{s_V^2 * \mu_M^2}{\mu_V^4} + s_{z_M}^2 + s_{z_V}^2 = 7352.4$$

S ohledem na počet měření lze kvantil Studentova rozdělení ve výrazu (29) nahradit hodnotou 2 a pro 95 % ní interval spolehlivosti měrné hmotnosti oleje pak vyjde $957.90 \leq \rho \leq 1300.9$

Výpočet nejistot dle hierarchického modelu

Vzhledem k nepřítomnosti systematického vychýlení zůstávají korigované odhady středních hodnot stejné jako nekorigované. Pro korigované rozptyly platí, že

$$s_{KV}^2 = s_V^2 + s_{z_V}^2 = 0.002 \text{ a } s_{KM}^2 = s_M^2 + s_{z_M}^2 = 5021.1$$

Z rov. (17a) vyjde, že

$$\hat{\rho} \approx \frac{\mu_M}{\mu_V} + \frac{s_{KV}^2 * \mu_M}{\mu_V^3} = 1129.9\text{g}$$

Z rov. (18a) je

$$D(\hat{\rho}) \approx \frac{s_{KM}^2}{\mu_V^2} + \frac{s_{KV}^2 * \mu_M^2}{\mu_V^4} = 7875.7$$

S ohledem na počet měření lze kvantil Studentova rozdělení ve výrazu (29) nahradit hodnotou 2 a pro 95 % ní interval spolehlivosti měrné hmotnosti oleje pak vyjde $952.40 \leq \rho \leq 1307.4$

Při porovnání obou přístupů jsou patrné rozdíly zejména v určení celkové variability měrné hmotnosti způsobené různým přístupem k nejistotám typu B.

7. Závěr

Je patrné, že výpočet nejistot, jak je navržen ISO a EURACHEM je použitelný jen za speciálních předpokladů o působení poruch, typu modelované funkce a zdrojích nejistot. Navíc se pracuje s nejistotami typu B ne zcela korektně. Pro složitější situace je vždy

lépe nejdříve nalézt vhodný model měření a v jeho rámci pak provádět stanovení intervalu neurčitosti. Také problém náhodných a systematických neexperimentálních chyb není ještě uspokojivě dořešen.

Poděkování: Tato práce vznikla s podporou grantu GAČR 106/01/0565

8. Literatura

- [1] Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM 1995
- [2] Taylor B., Kuyatt CH.E. : Guidelines for Evaluation and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, NIST Tech. Note 1297, 1994
- [3] D Agostini G. : Probability and Measurement Uncertainty in Physic, Rept. DESY 95-242, Roma December 1995
- [4] 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)
- [5] Meloun M., Militký J., Forina M.: Chemometrics for Analytical Chemistry, vol I, Ellis Horwood, Chichester, 1992
- [6] Meloun M., Militký J.: Zpracování experimentálních dat, Plus Praha 1994
- [7] Hill A.R.C., Holst Ch.: The Analyst **126**,2044,2053 (2001)
- [8] Kuselman I.: Accred. Qual. Assur. **3**, 131 (1998)
- [9] Geysler L. J.: Statistical Science **13**, 277 (1998)
- [10] Maroto A., a kol.: Accred. Qual. Assur. **7**, 90 (2002)
- [11] Martens H.J.: Optics and laser Engineering in print (2002)
- [12] Horský J.: Standardizace 2001