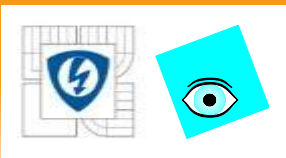


# Statistická analýza jednorozměrných dat

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

31.ledna 2011

Tato prezentace je spolufinancována Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



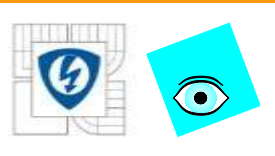
Kapitola 1.1

# KLASIFIKACE CHYB MĚŘENÍ

31.1.2011

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ





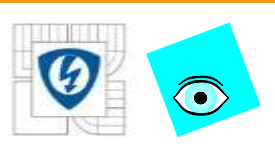
# Klasifikace chyb měření

## A. Klasifikace podle místa

1. **Instrumentální chyby:** konstrukce přístroje
2. **Metodické chyby:** organizace měření, odečítání dat
3. **Teoretické chyby:** princip měření, fyzikální model

## B. Klasifikace podle příčiny

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



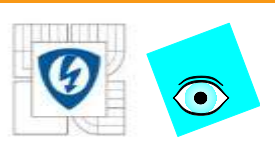
## C. Klasifikace podle charakteru

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

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

## D. Systematické chyby přístroje

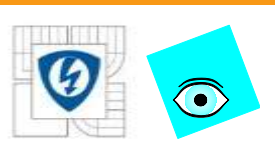
1. Aditivní chyby:  $x_i = \mu + \epsilon_i$  (chyba nastavení)
2. Multiplikativní chyby přístroje:  $x_i = \mu \cdot e^{\epsilon_i}$  (citlivosti)
3. Kombinované chyby:  $x_i = (\mu + \epsilon_i) + \mu \cdot e^{\epsilon_i}$



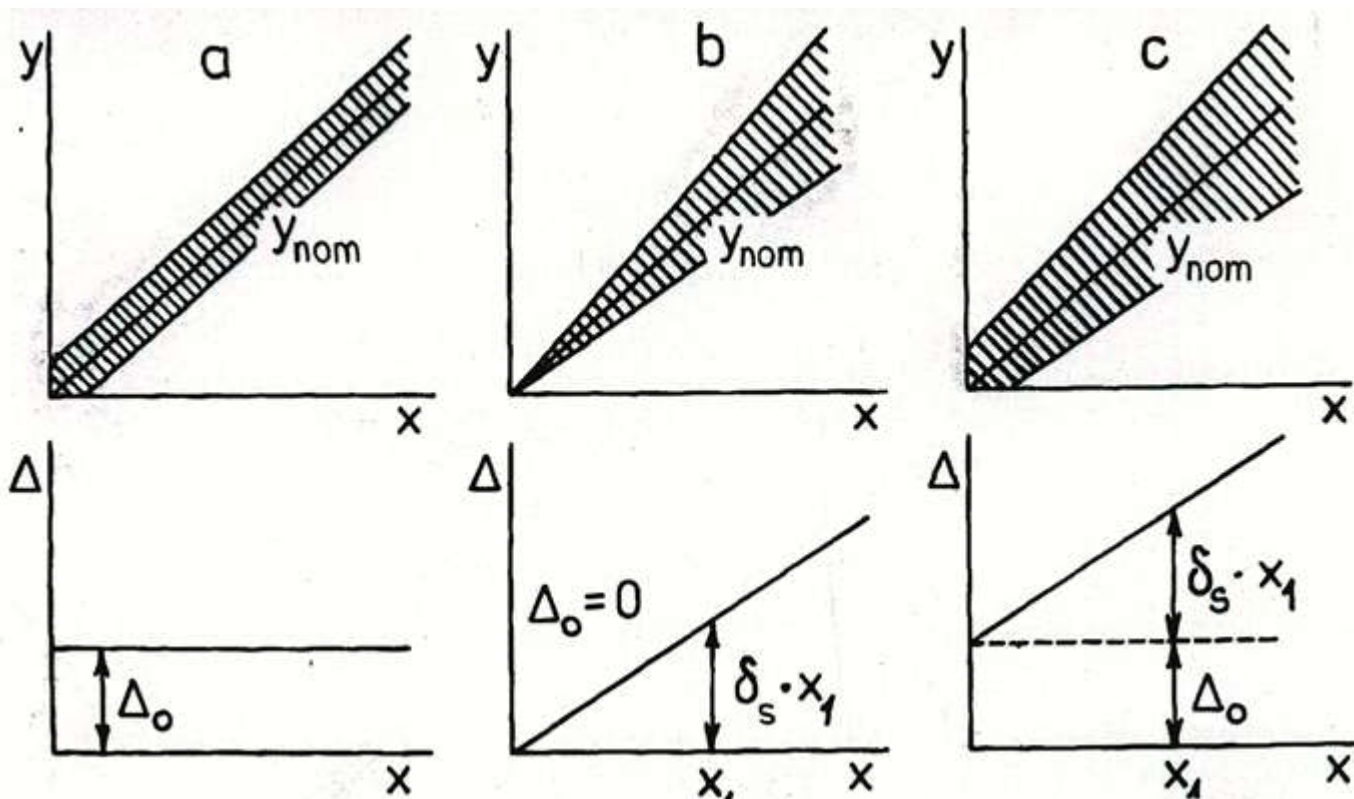
# Nominální charakteristika

## Pás neurčitosti a základní modely chyb měřicích přístrojů

- a) Aditivní model  $x_i = \mu + \epsilon_i$ , kde  $\epsilon_i$  jsou náhodné veličiny s nulovou střední hodnotou a rozptylem  $\sigma^2$
- b) Multiplikativní model  $x_i = \mu \cdot e^{\epsilon_i}$
- c) Kombinovaný model  $x_i = (\mu + \epsilon_i) + \mu \cdot e^{\epsilon_i}$



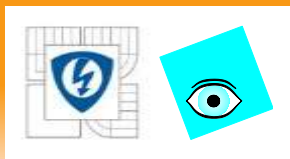
# Nominální charakteristika



31.1.2011

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ





# Nominální charakteristika – vysvětlení pojmů

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

**Nominální charakteristika**  $y_{nom}$  je střední linie a uvádí ji výrobce.  $y_{nom}$  (respektive  $x_{nom}$ ) se liší od reálné  $y_{real}$  (respektive  $x_{real}$ ) o chybu měřicího přístroje,  
$$\Delta' = y_{real} - y_{nom}.$$

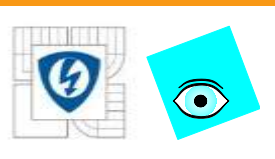
**Relativní chyba** je definována v procentech vztahem

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

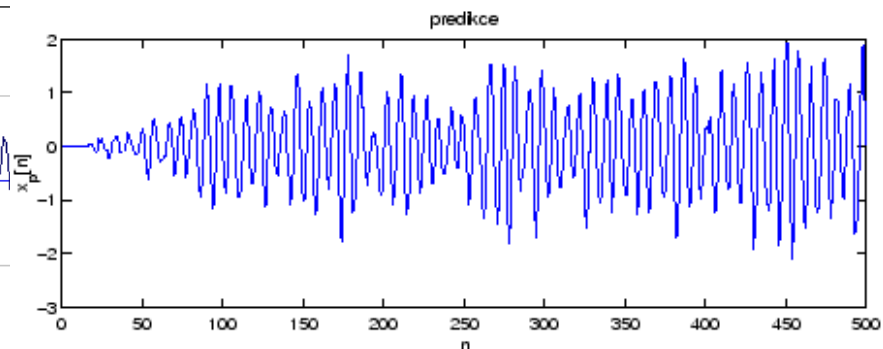
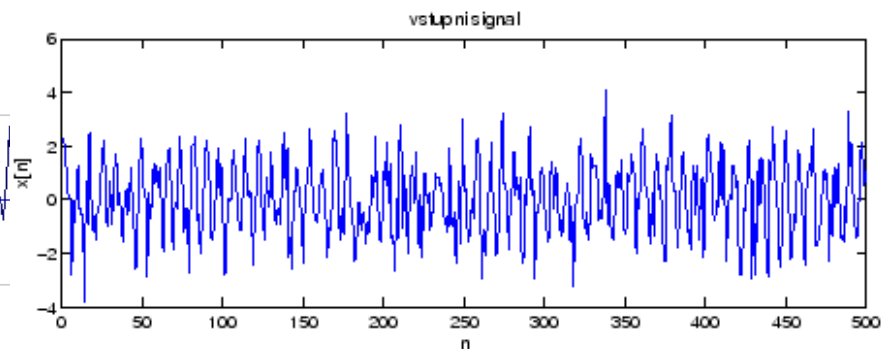
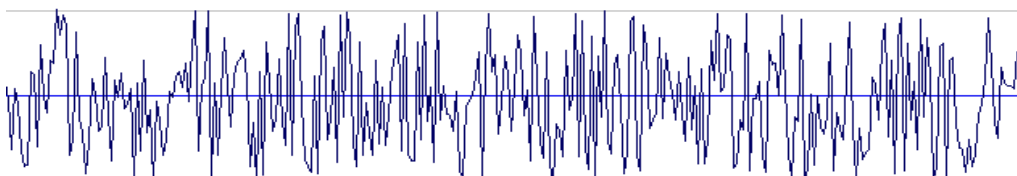
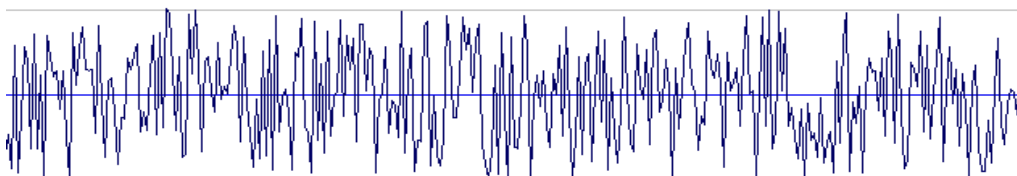
**Redukovaná relativní chyba** je definována v

procentech vztahem 
$$\delta_R = \frac{100\Delta}{x_{max} - x_{min}} = 100 \cdot \frac{\Delta}{R} \text{ [\%]}$$

Kde  $R$  označuje rozsah měření.



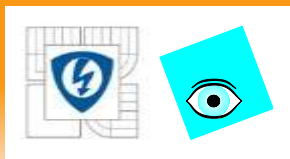
# Ukázky šumu a autokorelace



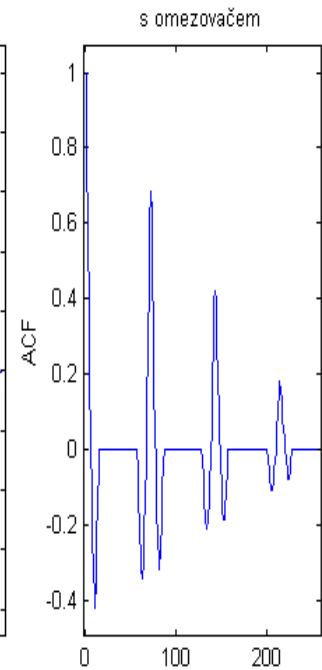
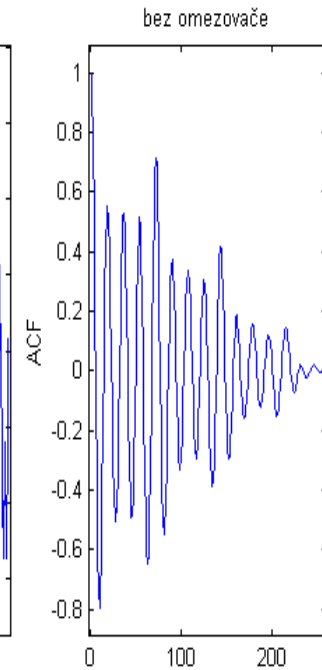
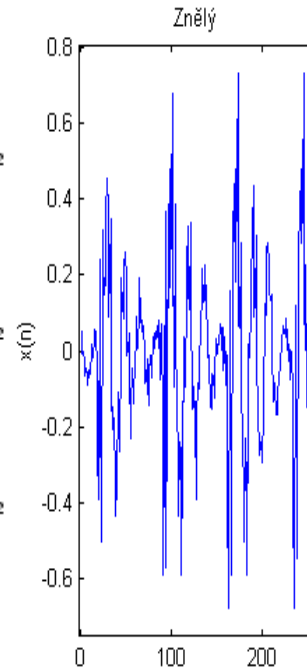
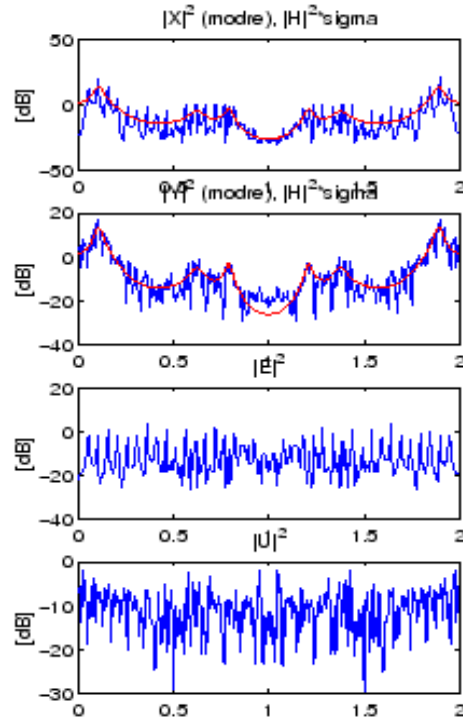
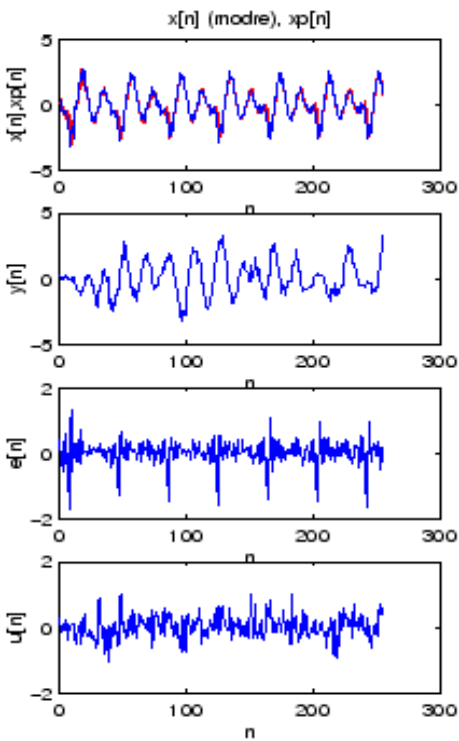
31.1.2011

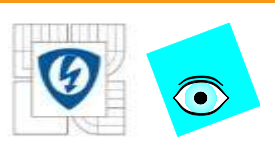
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ





# Ukázky šumu a autokorelace





# Aditivní model

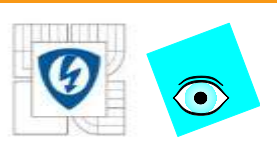
MLE odhadem  $\mu$  je aritmetický průměr

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

$\mu$  je skutečná hodnota měřené veličiny

$\varepsilon$  je náhodná chyba

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

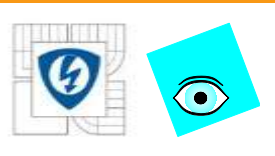


# Aditivní model a porušení předpokladů

- Vlivem vzorkování na jedné soustavě vzniká autokorelace 1. řádu  $\varepsilon_i = \rho^* \varepsilon_{i-1} + u_i$
- Zde  $u_i$  je náhodná veličina s konstantním rozptylem  
Platí, že  $u_0 = 0$ .
- Autokorelační koeficient  $\rho$  je korelační koeficient mezi dvojicemi  $x_j$  a  $x_{j+1}$ ,

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

V případě výrazné autokorelace dojde ke zvýšení rozptylu.



# Odhad autokorelace

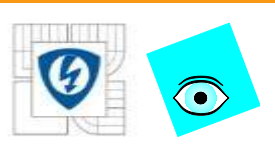
- Autokorelační koeficient  $\rho$  se obvykle odhaduje pomocí vztahu

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

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

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

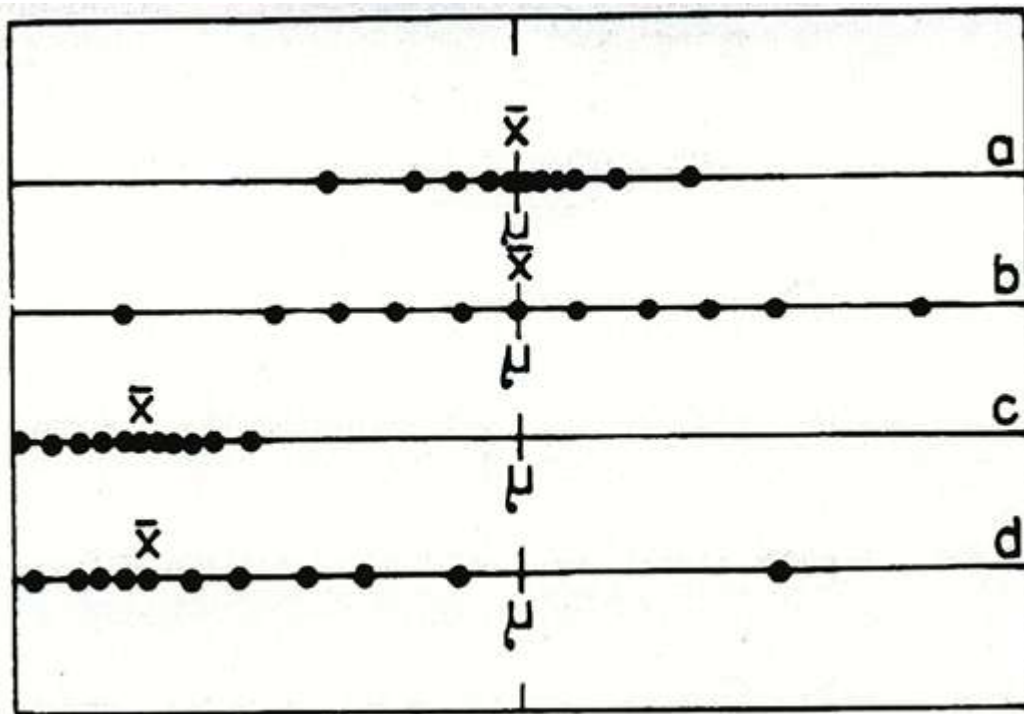
lze považovat  $\rho$  za nevýznamný.

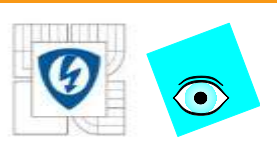


# Posouzení opakování měření

Posouzení opakování měření

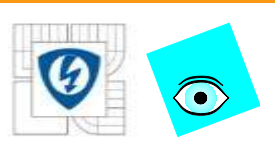
- a) správná a dosti přesná
- b) správná, ale málo přesná
- c) dosti přesná,  
ale nesprávná
- d) málo přesná a  
nesprávná





# Charakteristika přesnosti přístrojů

- **Přesnost přístroje** je rozmezí statistické nejistoty výsledků. Vyjadřuje se jako roztptyl kolem střední hodnoty  $n$ -tice naměřených výsledků.
- **Správnost přístroje** udává průměrnou vzdálenost měření  $x_i$  od skutečné hodnoty  $\mu$  a souvisí se systematickými chybami. Odpovídá odhýlení průměrné hodnoty měření  $\bar{x}$  od teoretické hodnoty  $\mu$ .



# Definice pojmů

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

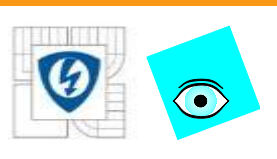
**Průměrná hodnota chyby měření**  $\bar{\Delta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \Delta_i$  je současně odhadem její systematické složky.

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

**Střední kvadratická chyba měření** je definována

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

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



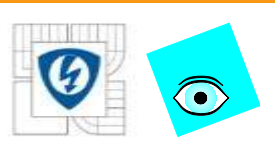
# Mezní hodnoty chyb přístroje



**Mezní chyba**  $\Delta_0$  přístroje je jeho nejvyšší přípustná chyba, kterou ostatní odchylky přístroje za daných podmínek nepřekročí.

**Redukovaná mezní chyba**  $\delta_{0,R}$  přístroje pro určitou hodnotu měřené veličiny  $x_i$  a stanovené podmínky je dána poměrem mezní chyby  $\Delta_0$  a měřicího rozsahu  $R$ ,  $\delta_{0,R} = \Delta_0/R$ , udává se v procentech měřicího rozsahu  $R$ ,  $\delta_{0,R} = 100 \cdot \Delta_0/R[\%]$ .

**Měřicí rozsah**  $R$  je algebraický rozdíl krajních hodnot stupnice,  $R = x_{max} - x_{min}$ .



# Třída přesnosti přístroje

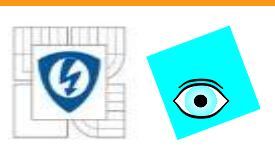
Je známkou přesnosti v celém měřicím rozsahu přístroje. Vyjadřuje se kladným bezrozměrným číslem, které je vždy větší nebo rovné *největší absolutní hodnotě* čísla redukovaných mezních chyb za daných podmínek v celém měřicím rozsahu přístroje.

Vyjadřuje se:

## 1. U čistě multiplikativních chyb měření:

*Relativní chyba citlivosti*  $\delta_s = \frac{100\Delta_0}{x}$  je konstantní.





# Třída přesnosti přístroje

## 1. U čistě aditivních chyb měření:

### *Redukovaná relativní odchylka*

$$\delta_0 = 100 \cdot \frac{\Delta_0}{x_{max} - x_{min}} = 100 \cdot \frac{\Delta_0}{R}, \text{ kde } R$$

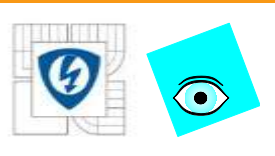
je rozmezí stupnice. U aditivní chyby klesá relativní odchylka  $\delta$  hyperbolicky s hodnotou  $x$ .

**Práh citlivosti**  $x_c$  tj. relativní chyba

$\delta(x_c) = 100\%$ . Práh citlivosti se vyčíslí

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

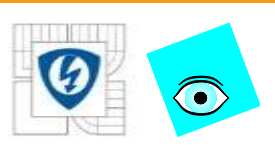




# Třída přesnosti přístroje

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

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



# Třída přesnosti přístroje

## 3. U kombinovaných chyb měření:

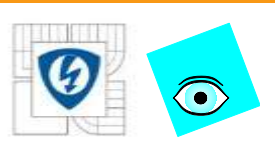
**Celková chyba** je součet aditivní  $\Delta_0$  a multiplikativní  $\delta_s x$  složky  $\Delta = \Delta_0 + \delta_s x$  a pás neurčitost tvoří součet ploch aditivního a multiplikativního pásu neurčitosti.

**Celková redukovaná relativní chyba**  $\delta_R = \delta_0 + \delta_s \frac{x}{R}$

Monotónně roste s růstem  $x$ . Na rozdíl od případů čistě aditivní chyby zde růst  $\delta_R$  začíná tím později, čím je poměr  $\delta_s/\delta_0$  větší.

**Třída přesnosti**  $\delta_k$  se rovná součtu redukované a relativní chyby  $\delta_0$  a chyby vzniklé na horní hranici měřicího rozsahu  $\delta_s$ .

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



# Zařazení přístroje do třídy přesnosti

**Třída přesnosti  $p$**  se neoznačuje znaménkem, protože redukovaná mezní chyba může být kladná či záporná.

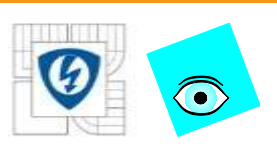
Přístroje se třídí podle

$p = 6\%, 4\%, 2.5\%, 1.5\%, 1\%, 0.5\%, 0.2\%, 0.1\%,$

$0.05\%, 0.02\%, 0.01\%, 0.005\%, 0.002\%, 0.001\%$ ,

doplněné o značku typu chyby  $\delta_s$  (multiplikativní),  
 $\delta_0$  (aditivní), nebo  $\delta_k/\delta_0$  (kombinované).

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



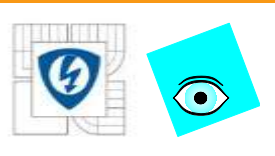
# Zařazení přístroje do třídy přesnosti

**Skutečná hodnota měřené veličiny** (pravda)  $\mu$  bude potom ležet v intervalu  $\mu = x_i \pm \frac{Rp}{100}$

podle schématu:

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

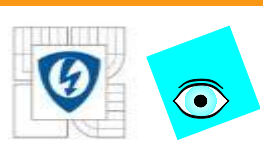
2. **Pro čistě aditivní chyby** je třída přesnosti vyjádřena redukovanou relativní chybou  $\delta_o$ , (kde  $R$  je maximum stupnice), např.  $\delta_o = 1.5\%$  se zapíše 1.5.



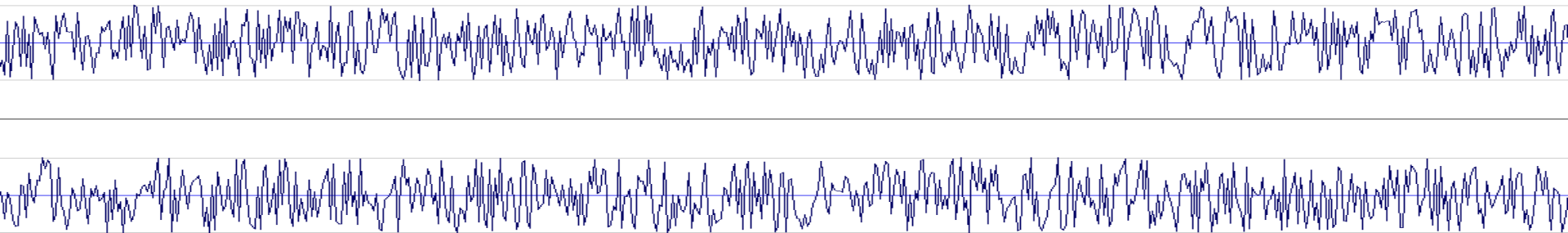
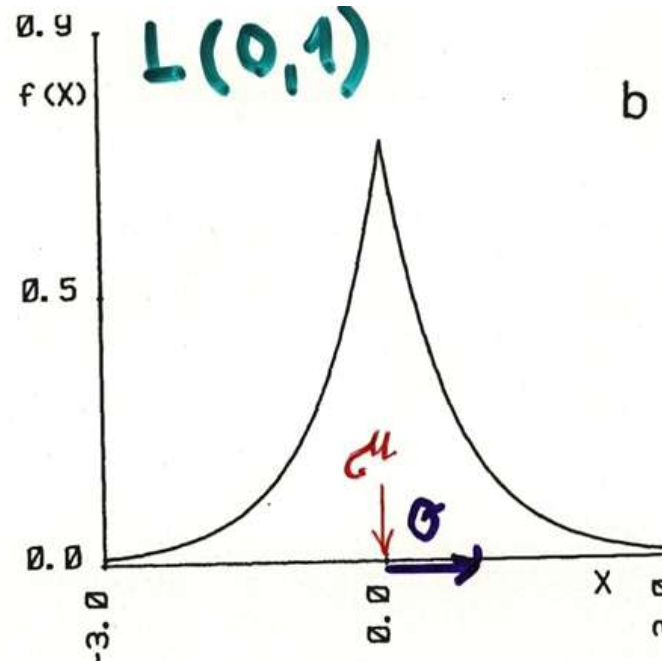
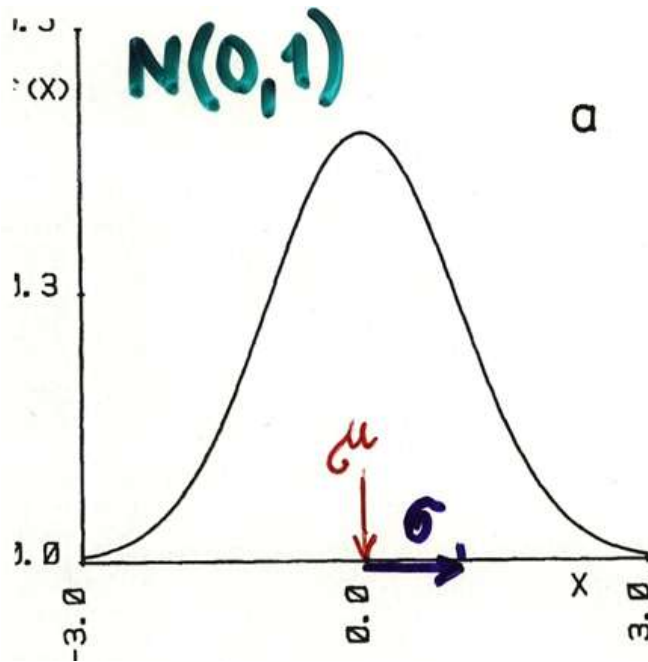
# Zařazení přístroje do třídy přesnosti

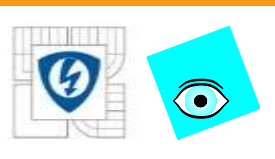
3. ***U silně nerovnoměrné stupnice*** se uvádí třída přesnosti formou zatrženého čísla a rozsahem stupnice  $R$ , např.  1.5 znamená  $\delta_0 = 1.5\%$  a  $\Delta_0 = \delta_0 \cdot R$ .

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

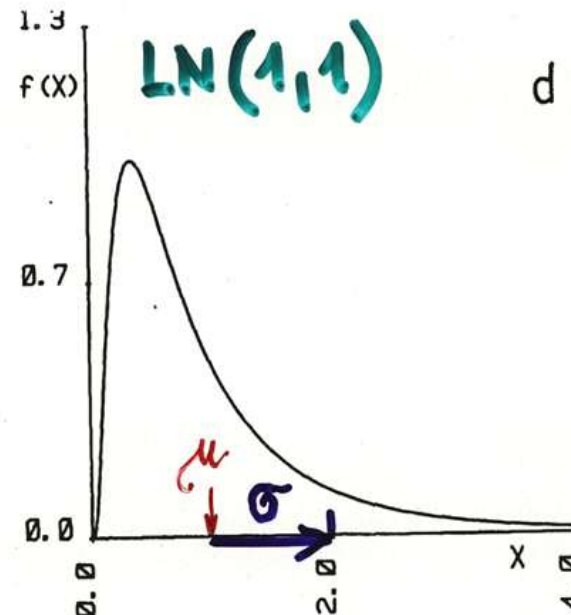
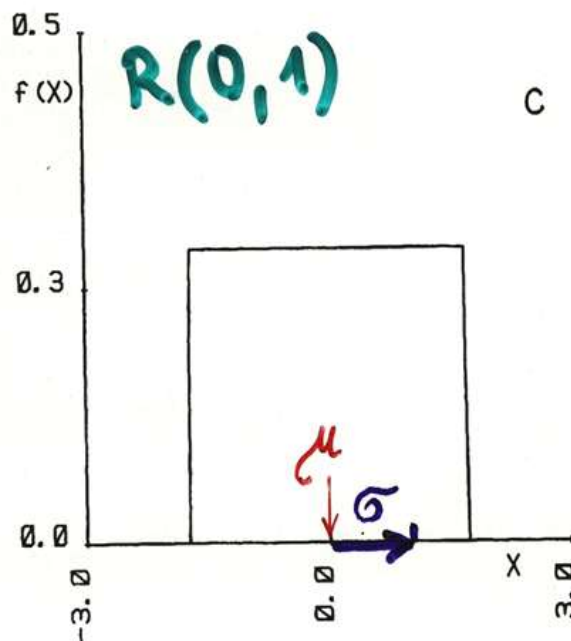


# Základní typy rozdělení chyb

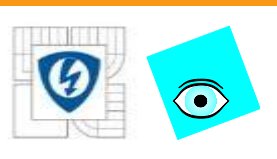




# Znázornění vybraných hustot pravděpodobnosti



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



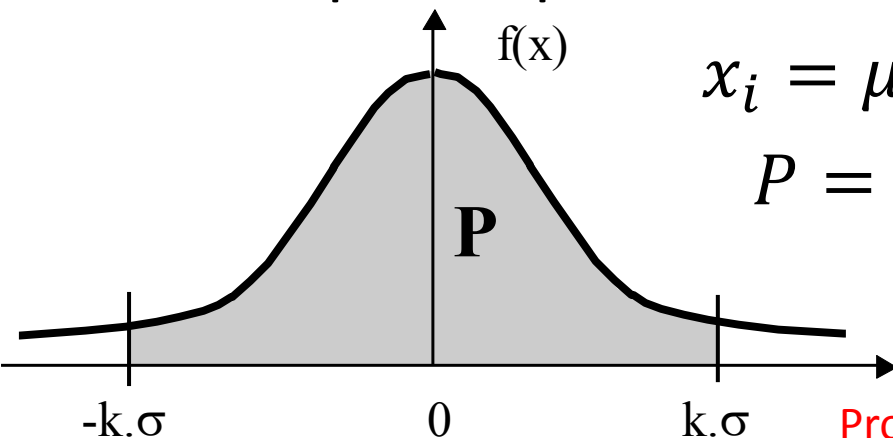
# Druhy odhadů chyb měření

**1. Momentové** Pro  $\Delta_i$ , kde  $i = 1, \dots, N \rightarrow C_\Delta$  (střední hodnota chyb  $E(\Delta) = 0$ ) je  $\bar{\Delta} = 0$

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

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

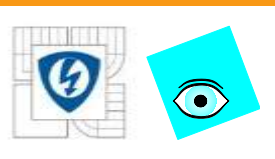
Hustota pravděpodobnosti  $f(\Delta)$  a distribuční funkce  $F(\Delta)$ .



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

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

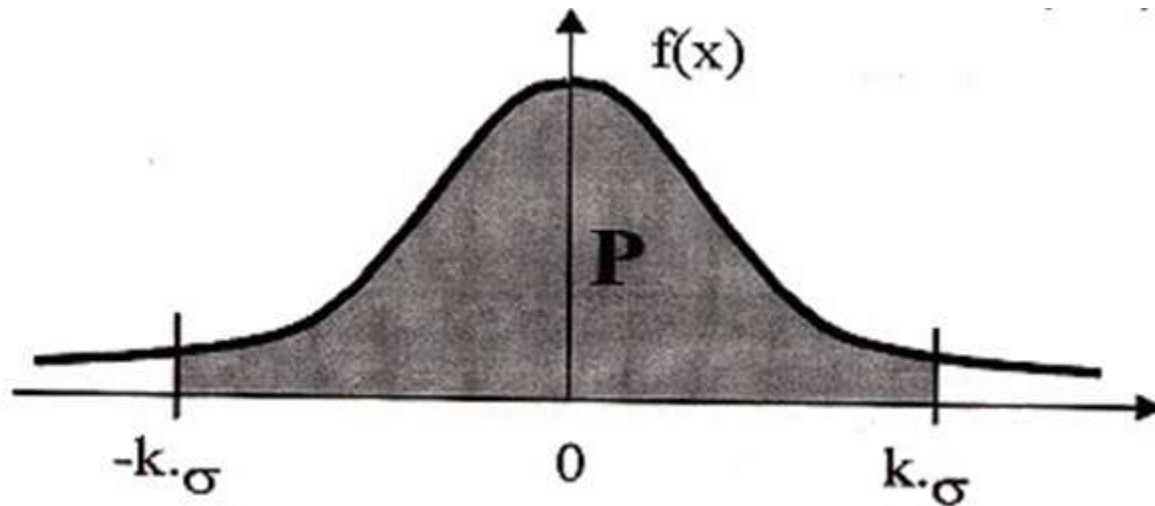
Pro řadu rozdělení platí, že pro  $P = 0.9$  je  $k = 1.64$  !!!



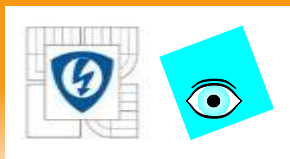
# Pravděpodobnostní interval chyb

ve kterém leží  $100(1 - \alpha)\%$  všech chyb platí

$$\begin{aligned} P &= (-k\sigma \leq \Delta \leq k\sigma) = F(k\sigma) - F(-k\sigma) = \\ &= 1 - 2F(-k\sigma) = 1 - \alpha \end{aligned}$$



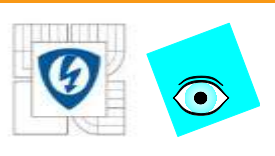
Kde  $-k$  je  $\alpha$  kvantil,  $k$  je  $1 - \alpha$  kvantil standardizovaného rozdělení chyb a  $\sigma$  je směrodatná odchylka.



# Pravděpodobnostní interval chyb - pokračování

Pro řadu rozdělání platí, že pro  $P=0.9$  je  $|k|=1.64$  a ***pravděpodobnostní interval náhodné chyby  $\Delta$***  se vyjádří

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



# Toleranční interval chyb

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

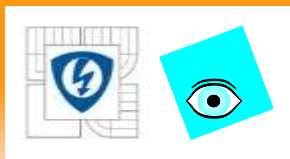
$$-k_T s \leq \Delta \leq k_T s$$

Kde za předpokladu normálního rozložení chyb bude

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

a  $X_{\alpha}^2$  je  $\alpha$ -kvantil  $X^2$  rozdělení.

Platí pravidlo: **Toleranční intervaly jsou vždy širší než intervaly pravděpodobností**



# Druhy odhadů chyb měření

## 2. Kvatilové:

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

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

$P$  ...statistická jistota

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

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

Pro normální rozdělení

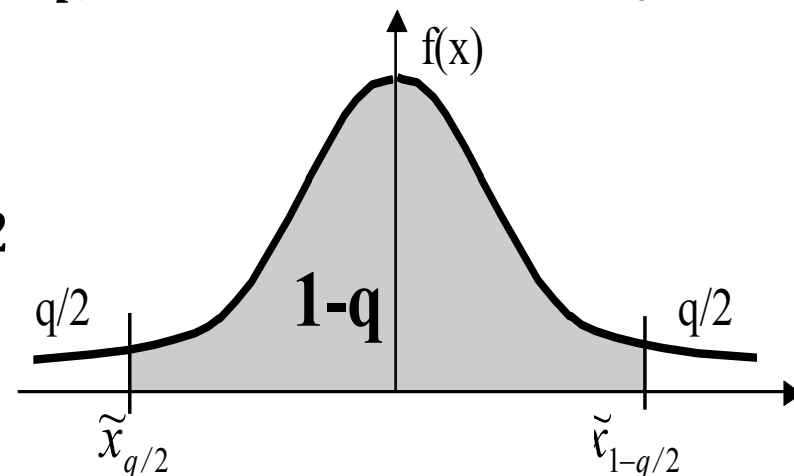
(vhodné pro přesná měření).

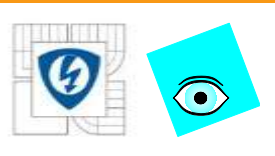
**Pravděpodobná chyba**  $\sigma_{\Delta 0.5} = 0.68 \cdot \sigma$

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

**Chyba pro neznámé rozdělení**  $P = 0.9$   $\sigma_{\Delta 0.683} = \sigma$

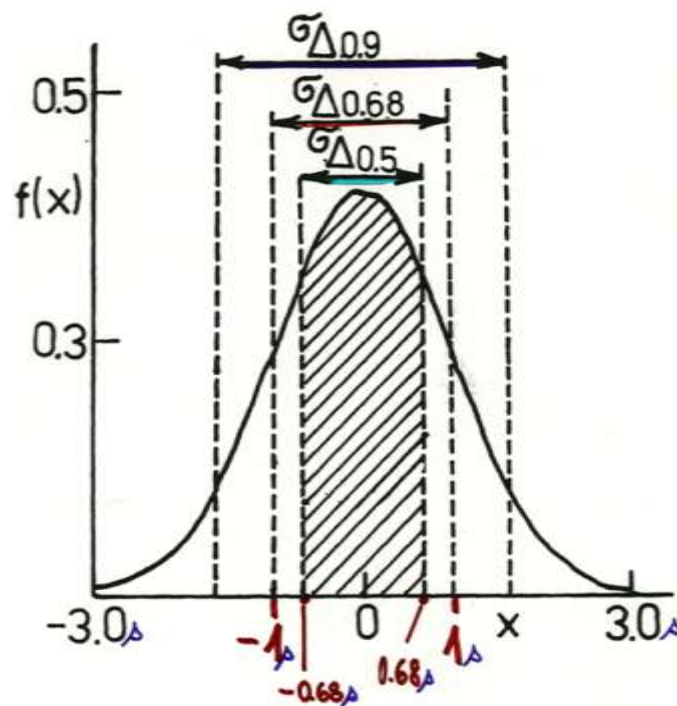
Pro řadu rozdělení  $\sigma_{\Delta 0.9} = (\tilde{x}_{0.95} - \tilde{x}_{0.05})/2$   $\sigma_{\Delta 0.9} = 1.65\sigma$

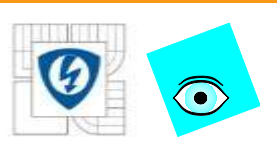




# Znázornění chyb

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





# Sčítání dílčích kvantilových chyb

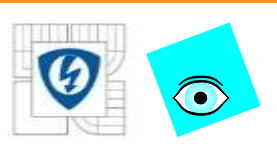
Pro řadu rozdělání platí  $\sigma_{\Delta 0.9} = 1.65\sigma$ , a proto je pro sčítání dílčích kvantilových chyb vhodné použít vztahu

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

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

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

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



# Sčítání dílčích kvantilových chyb

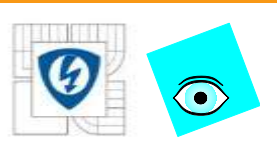
(b) **Chyby mají jiné rozdělení:** mezní kvantilovu chybu  $\sigma_{\Delta P}$  lze vyjádřit  $\sigma_{\Delta P} = h\sigma$ ,

Velikost  $h$  souvisí se špičatostí  $g_2$  daného rozdělení chyb vztahem

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

kde  $Z = \log[\log(1/(1 - P))]$

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



# Sčítání dílčích kvantilových chyb

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

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

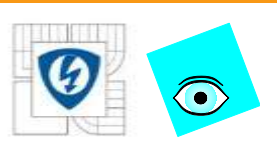
**Souhrnná chyba součtu kvantilových chyb**  $\sigma_{\Delta 0.9,s}$  se

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

**Mezní chyba** se pro normální rozdělání vypočte dle

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

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



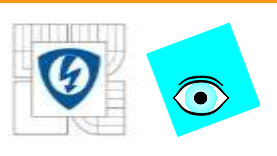
# Sčítání dílčích kvantilových chyb

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

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

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

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



# Celková chyba měření $\sigma_v$

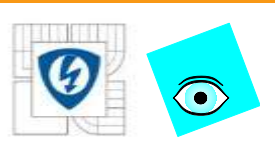
$$\sigma_v^2 = \sigma^2 + \tau^2$$

Když variabilita měřeného materiálu je vyjádřena rozptylem  $\sigma^2$  a rozptyl měřicího přístroje  $\tau^2$  pocházejí z nezávislých zdrojů.

## Závisí na volbě přístroje:

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

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

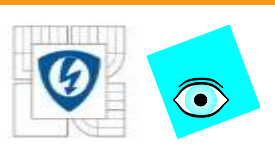


# Celková chyba měření $\sigma_v$

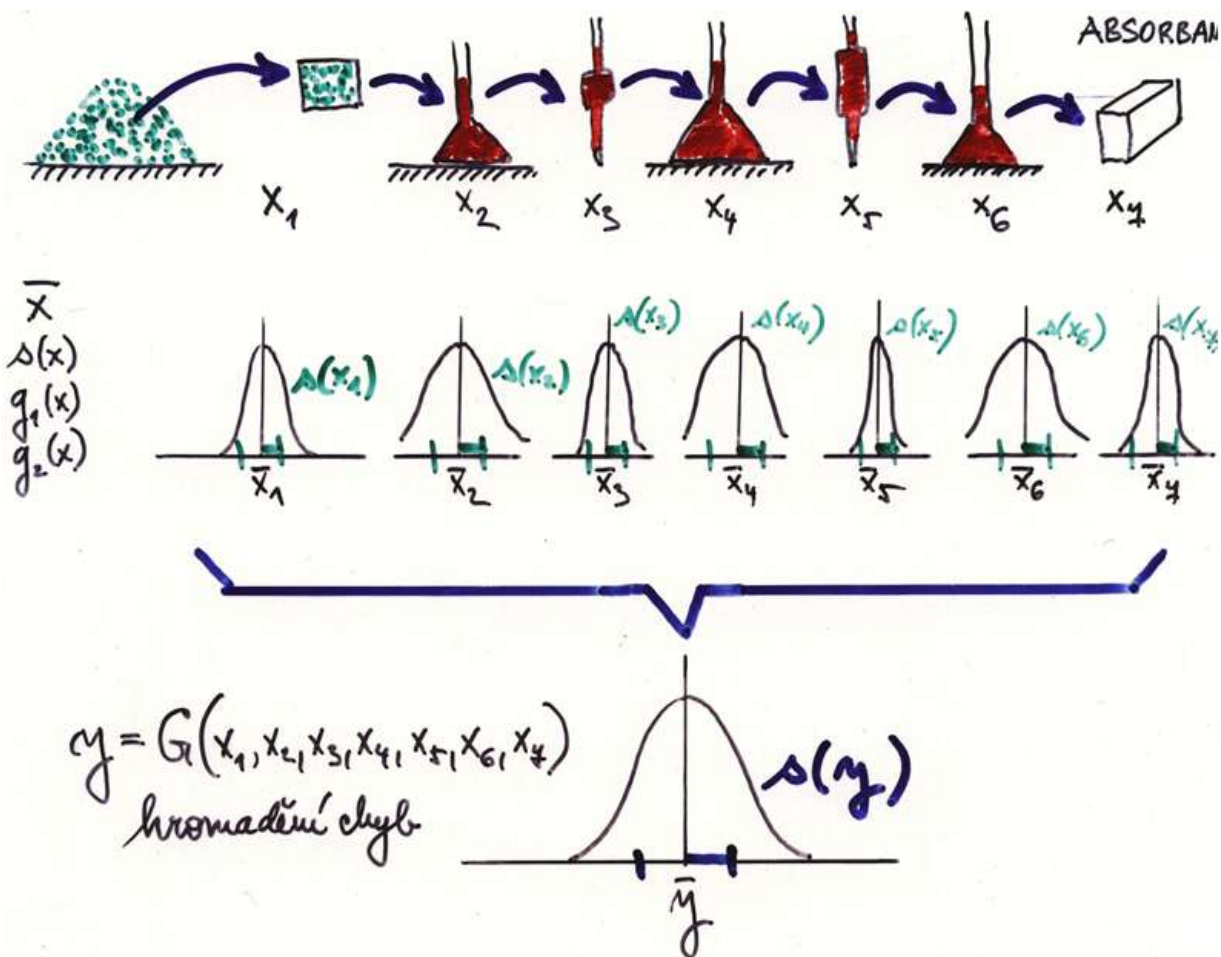
3. Pro **srovnatelné chyby** platí  $\tau \approx \sigma$  a pak bude  $\sigma_v = \sqrt{\sigma} = 1.44\sigma$ .
4. Pro **nepřesný přístroj** platí  $\sigma_v \approx \tau$ , a opakováním měření nelze zlepšit přesnost.

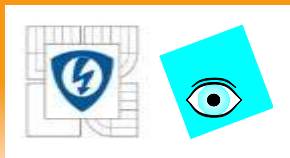
Lze uzavřít:

1. K měření stačí přístroj, jehož  $\sigma_{inst}$  je přibližně  $\sigma_M/3$ . Opakování přinese zpřesnění pouze je-li  $\frac{\sigma_v}{\sqrt{n}}$  v2t39, než systematická složka chyby přístroje.
2. V přítomnosti systematické složky chyby přístroje klesá chyba průměru opakovaných měření úměrně s  $\frac{1}{\sqrt{n}}$  jenom v malém rozmezí hodnot  $n$ . Při vyšším  $n$  klesá chyba značně pomaleji.



# Hromadění chyb v laboratoři





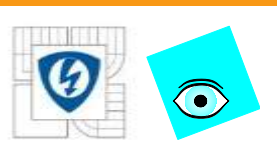
# Chyba výsledků instrumentálních měření (Zákon propagace chyb)

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

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

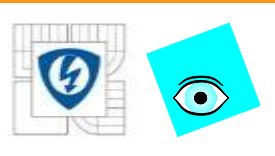
(b) Celková chyba výsledku  $s(y)$  ze známých chyb měření  $s(x_i)$ : Výpočet využívá pouze vztahů pro rozptyl  $s^2(y)$ , který je funkcí jednotlivých rozptylů  $s^2(x_i)$ .

Značného zjednodušení dosáhneme užitím relativních chyb  $\delta(x_i) = s(x_i)/x_i$



# Chyba výsledků instrumentálních měření (Zákon propagace chyb)

(c) Mezní chyby měření  $s(x_i)$  z požadované chyby výsledku  $s(y)$ : Výpočet využívá vztahů pro rozptyl  $s^2(y)$ , nebo variační koeficient  $\delta(y) = s(y)/\bar{y}$  za předpokladu stejných relativních vlivů jednotlivých veličin  $x_i$ .



# Metoda Taylorova rozvoje

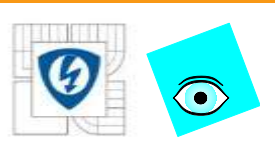
Měřená veličina  $x$ , má konstantní rozptyl  $\sigma^2(x)$ , ale výsledek  $y = G(x)$  má **nekonstantní** rozptyl dle

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

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

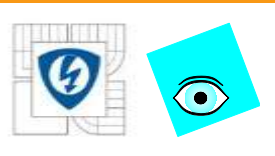
$$\bar{y} \neq G(\bar{x})$$

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



# Metoda Taylorova rozvoje

$$\begin{aligned} G(x) \approx & G(\bar{x}) + \sum_{i=1}^m \frac{\delta G(x)}{\delta x_i} (x_i - \bar{x}_i) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \frac{\delta^2 G(x)}{\delta x_i^2} (x_i - \bar{x}_i)^2 \\ & + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j>i}^m \frac{\delta^2 G(x)}{\delta x_i \delta x_j} (x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j) \end{aligned}$$



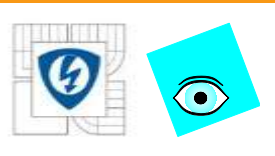
# Metoda Taylorova rozvoje

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

$$\begin{aligned}\bar{y} \approx & G(\bar{x}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \frac{\delta^2 G(x)}{\delta x_i^2} s^2(x_i) \\ & + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{\delta^2 G(x)}{\delta x_i \delta x_j} \text{cov}(x_i, x_j)\end{aligned}$$

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

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

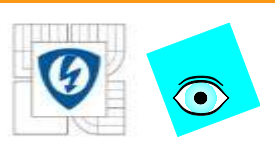


# Metoda Taylorova rozvoje

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

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

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



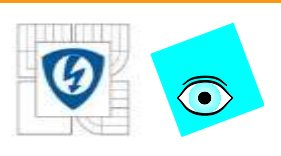
# Rozbor případů

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

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

2. Dílčí zdroje chyb jsou lineárně závislé dle vztahu

$$\text{cov}(x_i, x_j) = \sqrt{s^2(x_i)s^2(x_j)} \text{ a celková chyba } s(y) \text{ bude } s(y) = \sum_{i=1}^m s(x_i).$$

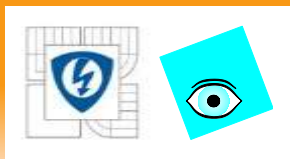


Pro řadu operací v analytické chemii má funkce  $G(x)$  tvar

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

Kde  $a_i$  jsou známé numerické koeficienty, obvykle  $\pm 1$ .  
Zjednodušení lze docílit logaritmickou transformací

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



# Pravidlo o šíření (hromadění) relativních chyb

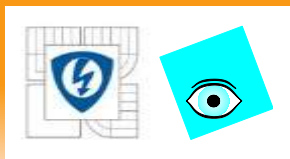
Protože platí

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

Ize po dosazení a úpravách pro variační koeficienty určit

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

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

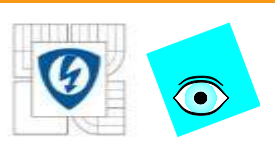


# Pravidlo o šíření (hromadění) relativních chyb

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

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

kde  $a_i, i = 1, \dots, m$ , jsou koeficienty funkce  $G(x)$ .



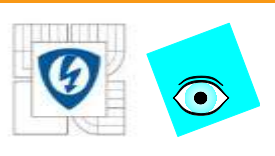
# Metoda dvoubodové aproximace

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

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

a pro odhad rozptylu

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



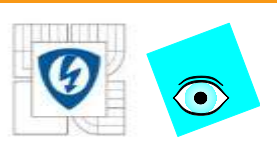
# Metoda dvoubodové aproximace

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

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

a

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

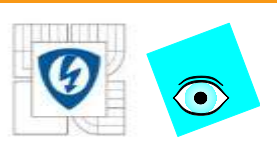


# Metoda simulací Monte Carlo

Technika simulačních experimentů metodou Monte Carlo:

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

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

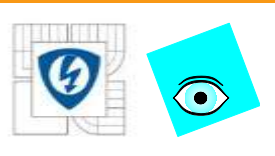


# Metoda simulací Monte Carlo

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

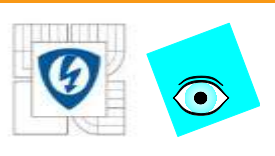
pro  $A \leq x_i \leq B$ .

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



# Metoda simulací Monte Carlo

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

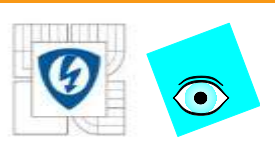


# Kombinace rozptylů

**Výsledný rozptyl  $\sigma_v^2$**  je tvořen kombinací rozptylů z  $m$  zdrojů

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

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



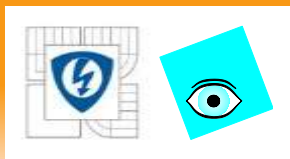
# Kombinace rozptylů

- a) Pro vzájemně nezávislé rozptyly vyjde geometrický průměr

$$\sigma_{VN} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \sigma_i^2}$$

- a) Pro lineárně závislé rozptyly vyjde aritmetický průměr

$$\sigma_{VN} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \sigma_i$$



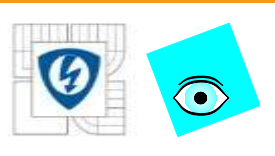
# Příklad: Hromadění chyb u metody izotopového zředování

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

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

**Rozbor** (vztahy):

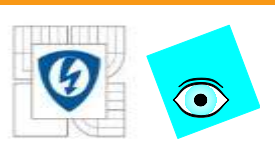
Předpokládejme, že  $m$  jsou vzájemně nekorelované, takže dosadíme do vztahů



# Pokračování příkladu

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

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

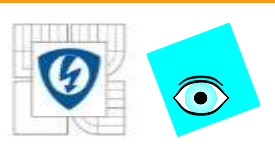


## Pokračování příkladu

**Řešení:** Pro množství arsenu ve vzorku platí

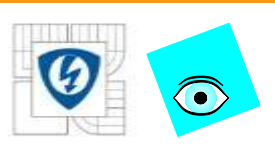
$$m_x = m_1 \frac{a_1 - a_2}{a_2} \text{ a dosazením bude}$$

$$\begin{aligned} \bar{m}_x &= m_1 \frac{a_1 - a_2}{a_2} + m_1 a_1 \frac{s^2(a_2)}{a_2^3} \\ &= 7.122 \cdot 10^{-5} + 7.162 \cdot 10^{-9} = 7.112 \cdot 10^{-5} g \end{aligned}$$



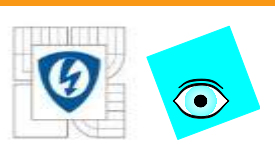
# Pokračování příkladu - pro rozptyl lze psát

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



# Pokračování příkladu

Relativní chyba je  $\delta(m_x) = \frac{100s(m_x)}{m_x} = 1.424\%$ .



# Pokračování příkladu

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

| <i>Proměnná</i> | <i>Průměr</i>     | <i>Směrodatná odchylka</i> |
|-----------------|-------------------|----------------------------|
| <i>x1</i>       | <i>5.0000E-07</i> | <i>1.5000E-10</i>          |
| <i>x2</i>       | <i>5.3000E+06</i> | <i>5.3000E+04</i>          |
| <i>x3</i>       | <i>3.7000E+04</i> | <i>3.7000E+02</i>          |

*(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:*

*Průměr: 7.1122E-05 Směrodatná odchylka: 1.0131E-06*

*Rozptyl: 1.0264E-12 Relativní směrodatná odch.: 1.42*

*(2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:*

*Průměr: 7.1124E-05 Směrodatná odchylka: 1.0131E-06*

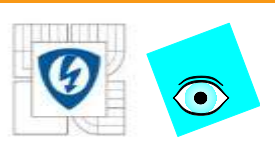
*Rozptyl: 1.0265E-12 Relativní směrodatná odch.: 1.42*

*(3) METODA SIMULACE MONTE CARLO:*

*Počet simulací : 500*

*Průměr: 7.1121E-05 Směrodatná odchylka: 1.0053E-06*

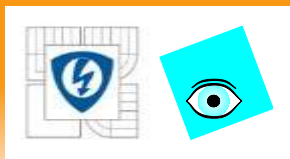
*Rozptyl: 1.0106E-12 Relativní směrodatná odch.: 1.41*



# Pokračování příkladu

## Závěr:

Metody programu ADSTAT (šíření chyb) poskytují shodné výsledky.

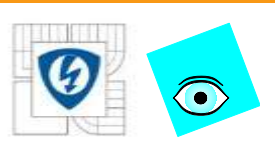


## Příklad: Chyba viskozity dvoubodovou aproximací a Monte Carlo

Vypočtete chybu viskozity glycerolu Stokesovou metodou pro experimentální data: poloměr kuličky  $r = (0.0112 \pm 0.0001)\text{m}$ , hustota kuličky  $\rho_0 = (1.335 \cdot 10^3 \pm 0.1)\text{kg m}^{-3}$ , hustota glycerolu  $\rho = (1.28 \cdot 10^3 \pm 0.1)\text{kg m}^{-3}$ , 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  $g = (9.801 \pm 1 \cdot 10^{-6})\text{m s}^{-1}$ .

Řešení:

Viskozita  $\eta$ , určovaná Stokesovou metodou, se vyčíslí podle vztahu



# Pokračování příkladu

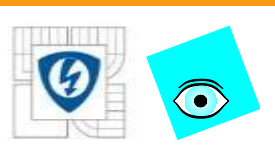
$$\eta = \frac{2gr^2(\rho_0 - \rho)t}{9l}$$

Výstup z programu ADSTAT

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

*Proměnná      Průměr      Směrodatná odchylka*

|           |                   |                   |
|-----------|-------------------|-------------------|
| <i>x1</i> | <i>9.8010E+00</i> | <i>1.0000E-06</i> |
| <i>x2</i> | <i>1.1200E-02</i> | <i>1.0000E-04</i> |
| <i>x3</i> | <i>6.2100E+01</i> | <i>2.0000E-01</i> |
| <i>x4</i> | <i>1.3350E+03</i> | <i>1.0000E-01</i> |
| <i>x5</i> | <i>1.2800E+03</i> | <i>1.0000E-01</i> |
| <i>x6</i> | <i>3.1230E+01</i> | <i>5.0000E-02</i> |



# Pokračování příkladu

## (1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:

*Průměr : 2.9880E-02 Směrodatná odchylka : 5.4968E-04*

*Rozptyl : 3.0214E-07 Relativní směrodatná odch. : 1.84*

## (2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:

*Průměr : 2.9880E-02 Směrodatná odchylka : 5.4968E-04*

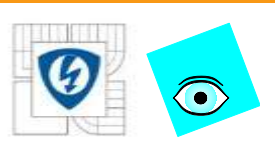
*Rozptyl : 3.0214E-07 Relativní směrodatná odch. : 1.84*

## (3) METODA SIMULACE MONTE CARLO:

*Počet simulací : 500*

*Průměr : 2.9899E-02 Směrodatná odchylka : 5.3575E-04*

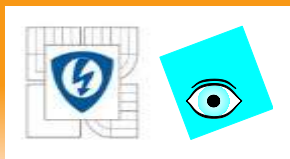
*Rozptyl : 2.8703E-07 Relativní směrodatná odch. : 1.79*



# Pokračování příkladu

## Závěr:

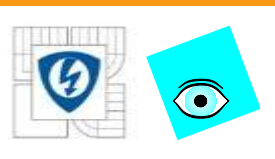
Metody programu ADSTAT (šíření chyb) poskytují shodné výsledky.



## Příklad: Hromadění chyb při přípravě roztoků

Určete relativní chybu koncentrace  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v roztoku, který vznikne smíšením  $V_1 = 5.0\text{ml}$  roztoku o koncentraci  $c_1 = 1.0\text{g l}^{-1}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $V_2 = 5.0\text{ml}$  roztoku o koncentraci  $c_2 = 2.0\text{g l}^{-1}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Relativní chyba koncentrace v obou roztocích je stejná,  $\delta(c_1) = \delta(c_2) = 0.2\%$  a relativní chyba pipetování  $\delta(V) = 0,1\%$ .

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



# Pokračování příkladu

Relativní chyba výsledné koncentrace bude

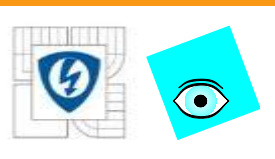
$$\delta(c) = \delta(c_1) \frac{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}}{c_1 + c_2} = 0.149\%$$

Výstup z programu ADSTAT

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

*Proměnná    Průměr    Směrodatná odchylka*

|           |                   |                   |           |
|-----------|-------------------|-------------------|-----------|
| <i>x1</i> | <i>1.0000E+00</i> | <i>2.0000E-02</i> | <i>-3</i> |
| <i>x2</i> | <i>5.0000E+00</i> | <i>5.0000E-02</i> | <i>-3</i> |
| <i>x3</i> | <i>2.0000E+00</i> | <i>4.0000E-02</i> | <i>-3</i> |
| <i>x4</i> | <i>5.0000E+00</i> | <i>5.0000E-02</i> | <i>-3</i> |



# Pokračování příkladu

## (1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:

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

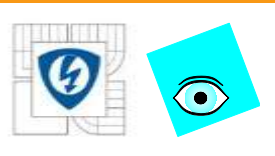
## (2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:

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

## (3) METODA SIMULACE MONTE CARLO:

Počet simulací : 500

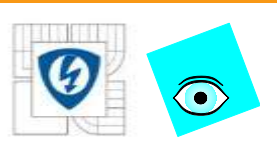
Průměr :  $1.4999E+00$     Směrodatná odchylka :  $2.3467E-02$   
Rozptyl :  $5.5069E-04$     Relativní směrodatná odch. : 1.56



# Pokračování příkladu

## Závěr:

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

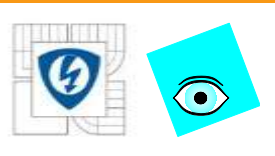


## Příklad: Dodržení předepsané koncentrace

Úkolem je připravit  $V = 100\text{ml}$  roztoku železnaté soli o koncentraci  $c_s = 5.0\text{g l}^{-1}$  tak, aby výsledná relativní chyba koncentrace  $\delta(c)$  nepřesáhla hodnotu 0.1%.

Určete odpovídající relativní a absolutní chyby vážení  $\delta(m)$  a odměrného nádobí  $\delta(V)$ . S jakou přesností je třeba vážit, je-li užito odměrné nádobí o  $\Delta(V) = 0.07\text{ml}$ ?

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



# Pokračování příkladu

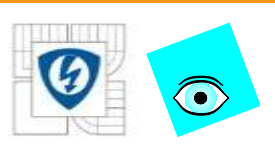
$$\Delta(V) = \frac{V\delta(V)}{100} = \frac{100 \cdot 0.05}{100} = 0.05 \text{ ml}$$

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

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

$\delta(m) = \delta(c) - \delta(V) = 0.1 - 0.07 = 0.03\%$ , což odpovídá absolutní chybě vážení

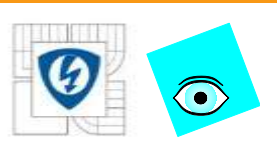
$$\Delta(m) = \frac{5 \cdot 1000^{-1} \cdot 100 \cdot 0.03}{100} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$



# Pokračování příkladu

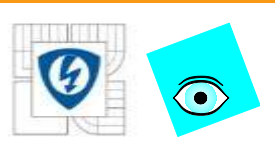
## Závěr:

Při zajišťování předepsané relativní chyby koncentrace roztoku  $\delta(c)$  musí být součet relativních chyb vážení a odměřování roztoku maximálně roven  $\delta(c)$ , **musí proto platit, že  $\delta(m) + \delta(V) \leq \delta(c)$ .**



# Příklad: Korelace chyb objemů při vyčíslení chyby laboratorních operací

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



# Pokračování příkladu

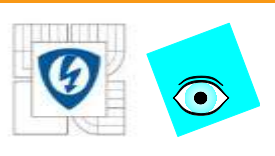
## Řešení:

Koncentrace  $c$  se vyčíslí podle  $c = MV_1V_3/(V V_2V_3)$ .

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

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

Zatímco ostatní veličiny jsou nekorelované a pak vyjde



# Pokračování příkladu

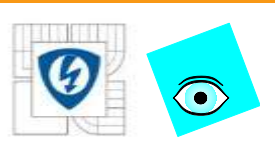
$$\delta^2(c) \approx \left(\frac{s(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{s(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{s(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{s(V_3)}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{s(V_4)}{V_4}\right)^2 - 2 \frac{s(V_1)}{V_1} \frac{s(V_2)}{V_2} - 2 \frac{s(V_3)}{V_3} \frac{s(V_4)}{V_4}$$

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

2. V případě, že bude zanedbána korelace mezi  $V_1$  a  $V_2$  a mezi  $V_3$  a  $V_4$ , čili korelační  $r_{V_1V_2} = r_{V_3V_4} = 0$ ,

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

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

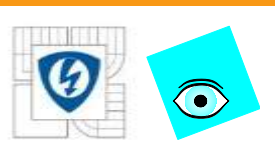


## Pokračování příkladu

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

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

Při zanedbání dvou nejmenších členů bude průměrná koncentrace  $\bar{c} = 2 \cdot 10^{-3} g l^{-1}$ ,  $s(\bar{c}) = 6.73 \cdot 10^{-6} g l^{-1}$ .



# Pokračování příkladu

## Výstup z programu ADSTAT

*Analyzovaný výraz:*

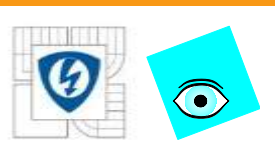
$$Z = (x1 * x2 * x3) / (x4 * x5 * x6)$$

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

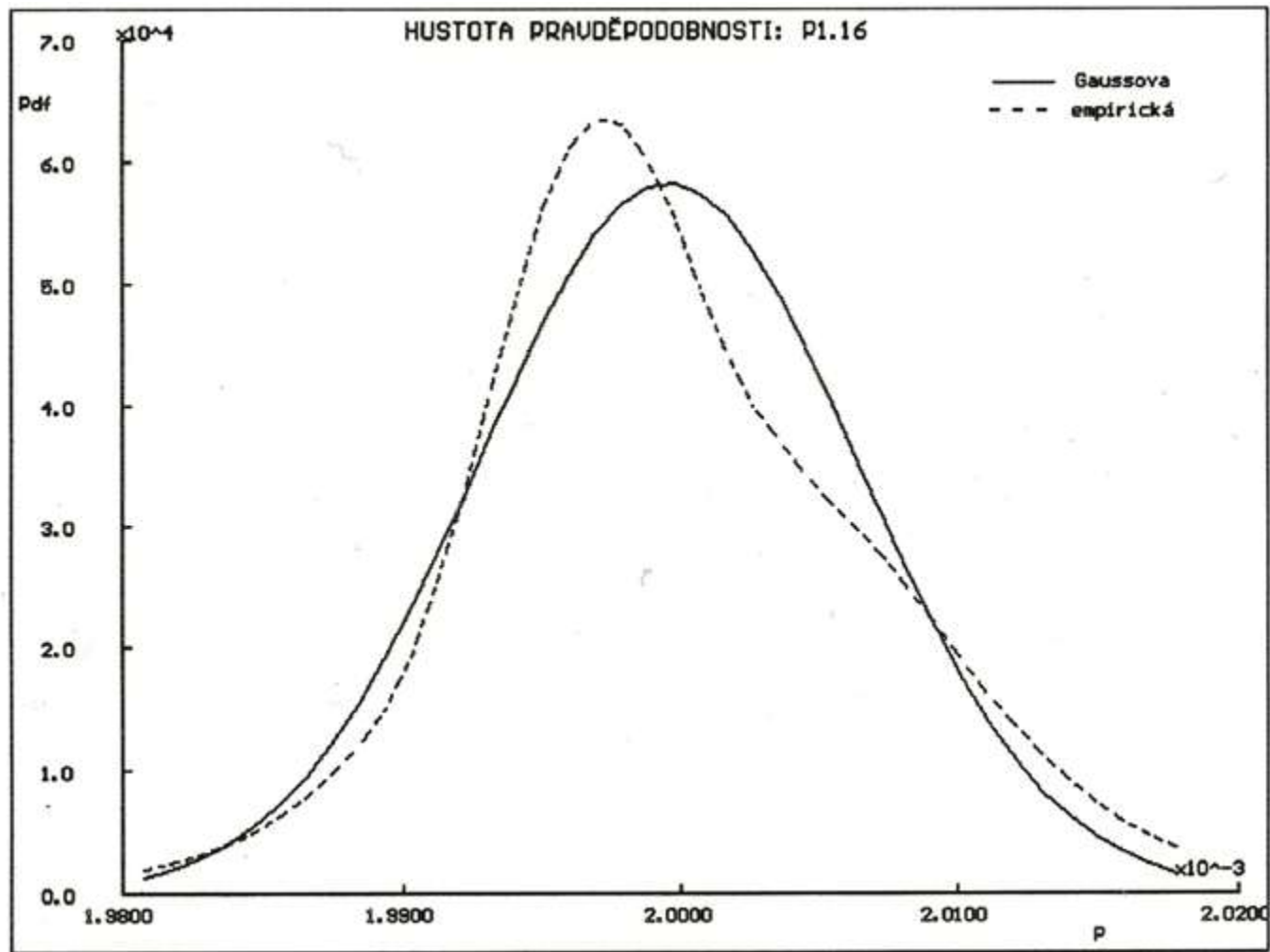
*(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:*

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

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



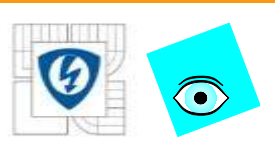
# Pokračování příkladu



31.1.2011

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

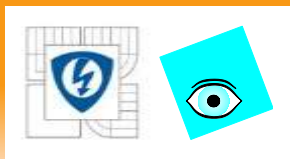




# Pokračování příkladu

## Závěr:

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

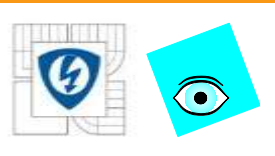


## Příklad: Hromadění chyb při gravimetrickém stanovení

Gravimetrické stanovení obsahu oxidu železitého v železné rudě obsahující cca 50%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se provede na analytických váhách s chybou vážení  $s(m) = 0.3\text{mg}$  a navážkou vzorku  $m = 0.105\text{g}$ . Určete chybu gravimetrického stanovení, pokud navážka vzorku  $m$  a vyvážka popela  $m_0$  jsou v relaci, a to  $m_0 \approx m$ .

**Řešení:** Pro hmotnostní zlomek  $w$  stanovovaného  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v rudě v procentech platí  $w = 100m_0/m$ .

**Výpočet  $\delta(w)$ :** Jelikož jsou navážka a vyvážka silně korelovány,  $r_{m_0 m} \neq 0$  a dosazením do rovnice šíření relativních chyb



## Pokračování příkladu

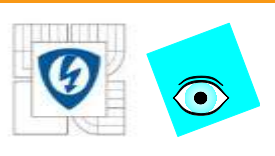
$$\delta(w) = \sqrt{\delta^2(m_0) + \delta^2(m) - 2\delta(m_0)\delta(m)r_{m_0m}}$$

**Diskuze**  $r_{m_0m}$ :

1. V případě úplné lineární závislosti navážky a vyvážky, bude  $r_{m_0m} = 1$  a

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

2. Naopak, pokud by vyvážka nezávisela na navážce, tj.  $r_{m_0m} = 0$ , vyjde  $\delta(w) = 0.639\%$ .
3. V případě částečné korelace  $r_{m_0m} = 0.5$ , vyjde  $\delta(w) = 0.49\%$ .



# Pokračování příkladu

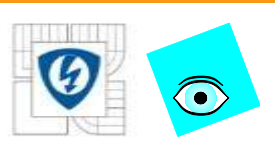
## Střední hodnota $\bar{w}$ :

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

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

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

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



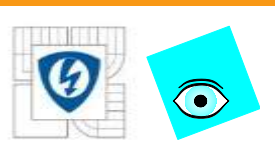
# Pokračování příkladu

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

$$s^2(w) \approx 10^4 \left[ \frac{s^2(m_0)}{m^2} + \frac{m_0^2 s^2(m)}{m^4} - \frac{2m_0 r_{m_0 m}}{m^3} s(m_0) s(m) + \frac{s^2(m_0) s^2(m)}{m^4} \right]$$

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

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



# Pokračování příkladu

**Výpočet relativní chyby  $\delta(w)$ :** pro případ  $r_{m_0m} = 0$  je relativní chyba  $\delta(w) = 0.64\%$  a tatáž je i pro  $r_{m_0m} = 1$

**Výstup z programu ADSTAT:**

*Analyzovaný výraz:  $Z = 100 \cdot x_1 / x_2$*

*Proměnná    Průměr    Směrodatná odchylka*

*x1    5.2500E+01    3.0000E-01*

*x2    1.0500E+02    3.0000E-01*

*(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:*

*Průměr : 5.0000E+01    Směrodatná odchylka : 3.1944E-01*

*Rozptyl : 1.0204E-01    Relativní směrodatná odch. : 0.64*

*(2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:*

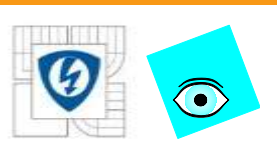
*Průměr : 5.0000E+01    Směrodatná odchylka : 3.1944E-01*

*Rozptyl : 1.0204E-01    Relativní směrodatná odch. : 0.64*

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

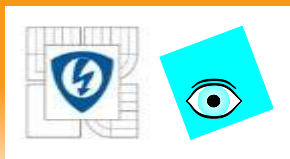
*Průměr : 4.9980E+01    Směrodatná odchylka : 2.9338E-01*

*Rozptyl : 8.6074E-02    Relativní směrodatná odch. : 0.59*



## Závěr:

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



## Příklad: Hromadění chyb při určení rozpustnosti stříbrné soli

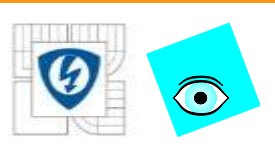
Součin rozpustnosti stříbrné soli  $\text{AgX}$  má hodnotu  $K_s$ . Jaká je chyba vypočtené rovnovážné koncentrace stříbrných iontů  $[\text{Ag}^+]$  ve vodě?

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

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

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

a rozptyl rozpustnosti  $s^2([\text{Ag}^+]) = 0.25 K_s^{-1} s^2(K_s) = 10^{-10}$ . Relativní chyba rozpustnosti  $\delta([\text{Ag}^+]) = 5.01\%$ .



# Pokračování příkladu

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

$$[\text{Ag}^+] = 1.9975 \cdot 10^{-4}$$

$$s^2([\text{Ag}^+]) = 1.003 \cdot 10^{-10}$$

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

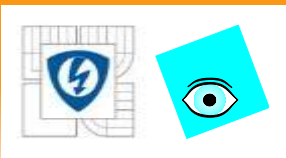
**3. Metoda simulací Monte Carlo** vede k hodnotám

$$[\text{Ag}^+] = 1.997 \cdot 10^{-4}$$

$$s^2([\text{Ag}^+]) = 1.016 \cdot 10^{-10}$$

$$s([\text{Ag}^+]) = 1.008 \cdot 10^{-5}, \delta([\text{Ag}^+]) = 5.05\%$$

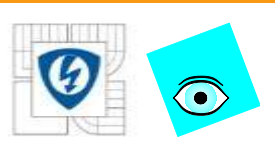
$$\hat{g}_1 = 0.143 \quad \hat{g}_2 = 3$$



## Příklad : Porovnání při metod určování chyb analytických výsledků

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

**Řešení:** Koncentrace Morhovy soli  $c$  v g/l se vypočte ze  $c = 10^3 m/V$ .



# Pokračování příkladu

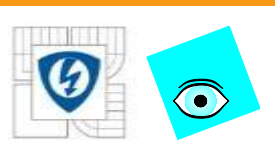
1. Dosazením do Taylorova rozvoje bude

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

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

$$\begin{aligned} s^2(c) &= \frac{10^6}{V^2} s^2(m) + \frac{10^6 m^2}{V^4} s^2(V) \\ &+ \frac{10^6}{V^4} s^2(V) s^2(m) = 1.377 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Absolutní chyba  $s(c) = 0.0037 g/l$  a relativní chyba  $\delta(c) = 0.0680\%$ .



# Pokračování příkladu

2. Dosazením do metody dvoubodové aproximace dostaneme:

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

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

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

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

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

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

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

$$\delta(c) = 0.0680 \%$$

3. Simulační metodou programem Síření chyb bylo vyčísleno:

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

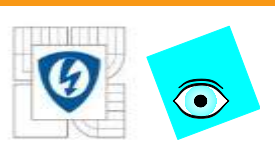
$$s^2(c) = 1.452 \cdot 10^{-5}$$

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

$$\delta(c) = 0.0662 \%$$

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

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



# Pokračování příkladu

## Výstup programu ADSTAT:

*Analyzovaný výraz:  $Z = x1/x2$*

| <i>Proměnná</i> | <i>Průměr</i>     | <i>Směrodatná odchylka</i> |
|-----------------|-------------------|----------------------------|
| <i>x1</i>       | <i>5.4580E-01</i> | <i>3.0000E-04</i>          |
| <i>x2</i>       | <i>1.0000E-01</i> | <i>4.0000E-05</i>          |

### *(1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:*

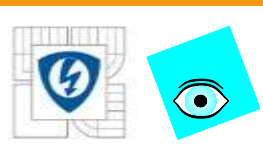
*Průměr : 5.4580E+00    Směrodatná odchylka : 3.7103E-03*  
*Rozptyl : 1.3766E-05    Relativní směrodatná odch. : 0.07*

### *(2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:*

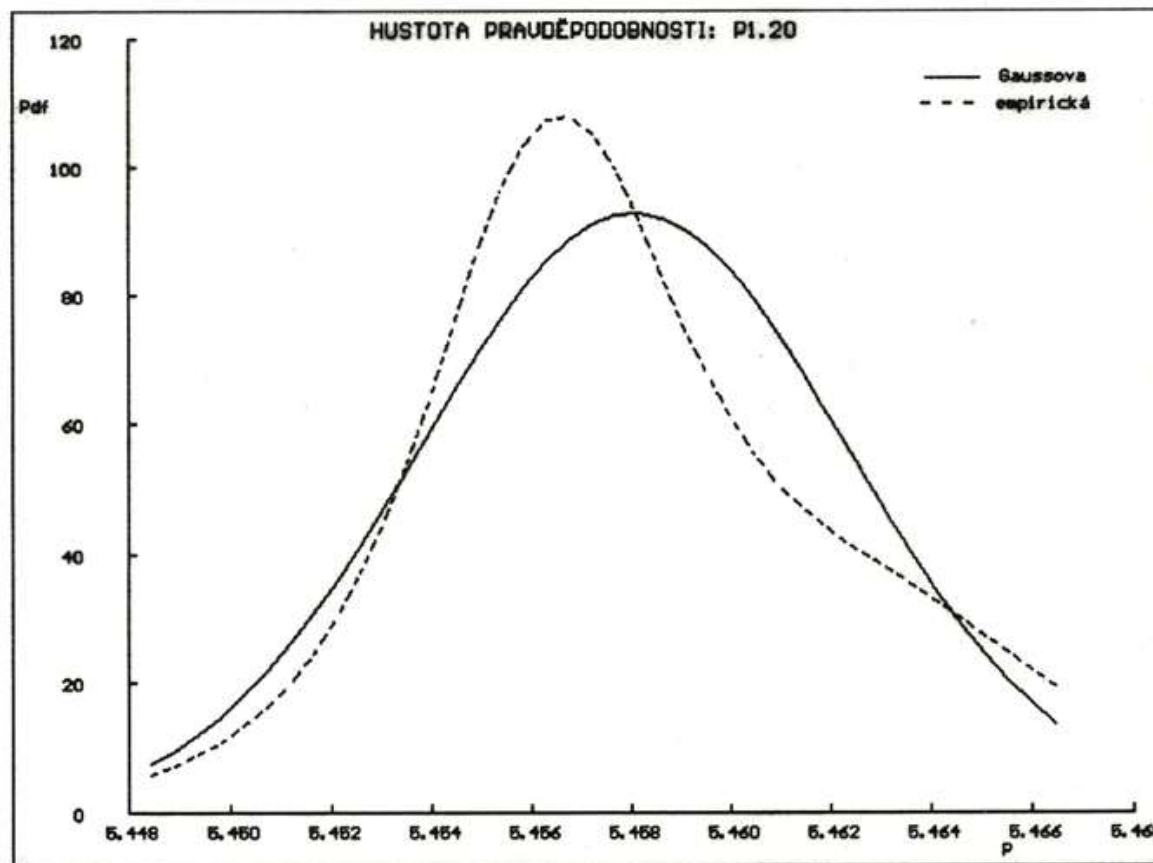
*Průměr : 5.4580E+00    Směrodatná odchylka : 3.7103E-03*  
*Rozptyl : 1.3766E-05    Relativní směrodatná odch. : 0.07*

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

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



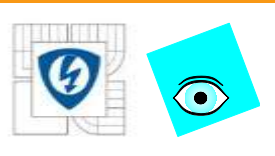
# Pokračování příkladu



31.1.2011

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

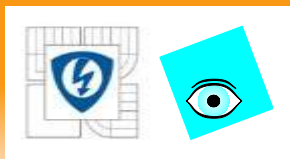




# Pokračování příkladu

## Závěr:

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

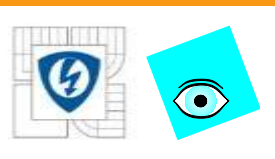


## Příklad: Hromadění chyb při určení měrného tepla

Do vodního kalorimetru s obsahem  $M = (250 \pm 0.2)\text{g}$  a teplotou  $t_0 = (13.52 \pm 0.01)^\circ\text{C}$  byl ponořen hliníkový blok o hmotnosti  $m = (62.31 \pm 0.02)\text{g}$  a teplotě  $t_1 = (99.32 \pm 0.04)^\circ\text{C}$ . Výsledná teplota po vyrovnání teplot v kalorimetru byla  $t_2 = (17.79 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ . Určete měrné teplo hliníku  $C_p$  a jeho absolutní i relativní chybu, je-li uvažováno měrné teplo vody  $C_{\text{H}_2\text{O}} = (4.185 \pm 0.003)\text{kJ/kg/K}$ .

### Řešení:

Měrné teplo  $C_p$  určované vodním kalorimetrem se určí podle vztahu  $C_p = C_{\text{H}_2\text{O}} M(t_2 - t_0) / (m(t_1 - t_2))$ .



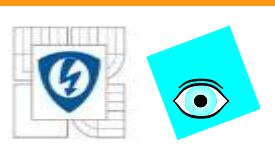
# Pokračování příkladu

Výstup z programu ADSTAT:

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

*Proměnná    Průměr    Směrodatná odchylka*

|           |                   |                   |
|-----------|-------------------|-------------------|
| <i>x1</i> | <i>4.1850E+00</i> | <i>3.0000E-03</i> |
| <i>x2</i> | <i>2.5000E+02</i> | <i>2.0000E-01</i> |
| <i>x3</i> | <i>1.7790E+01</i> | <i>1.0000E-02</i> |
| <i>x4</i> | <i>1.3520E+01</i> | <i>1.0000E-02</i> |
| <i>x5</i> | <i>6.2310E+01</i> | <i>2.0000E-02</i> |
| <i>x6</i> | <i>9.9320E+01</i> | <i>4.0000E-02</i> |



# Pokračování příkladu

## (1) METODA TAYLOROVA ROZVOJE:

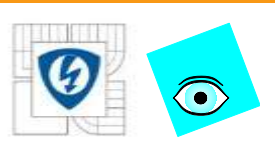
*Průměr : 8.7940E-01      Směrodatná odchylka : 3.1776E-03*  
*Rozptyl : 1.0097E-05      Relativní směrodatná odch. : 0.36*

## (2) METODA BODOVÉHO URČOVÁNÍ:

*Průměr : 8.7940E-01      Směrodatná odchylka : 3.1776E-03*  
*Rozptyl : 1.0097E-05      Relativní směrodatná odch. : 0.36*

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

*Průměr : 8.7950E-01      Směrodatná odchylka : 3.4509E-03*  
*Rozptyl : 1.1909E-05      Relativní směrodatná odch. : 0.39*



## Závěr:

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