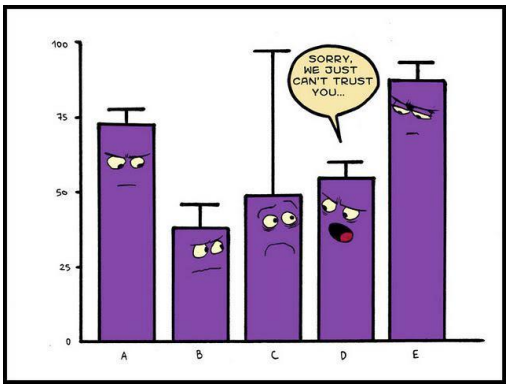
ANALYTICKÁ CHEMOMETRIE

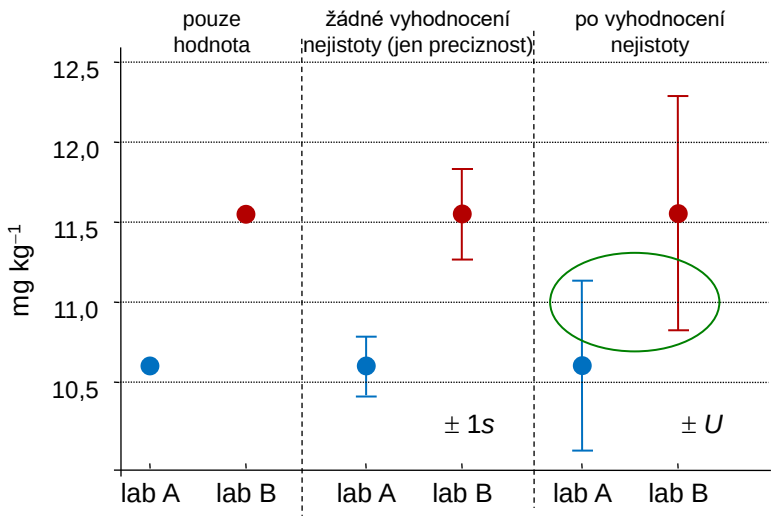
nejistoty výsledků měření



Patrik Kania
Ústav analytické chemie, VŠCHT Praha

16. 12. 2025

Jsou tyto dva výsledky rozdílné?



Dva výsledky lze správně porovnat teprve až po vyhodnocení jejich nejistot. V tomto případě jsou výsledky stejné.

Nejistota versus chyba

Nejistota měření (angl. measurement uncertainty)

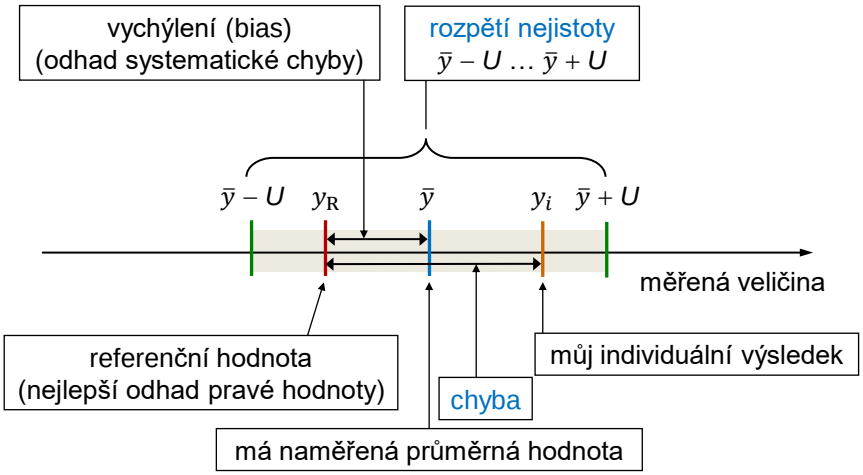
- znamená pochybnost o exaktnosti výsledku měření
- je parametr (směrodatná odchylka či interval spolehlivosti) související s výsledkem měření, který charakterizuje rozptyl hodnot, které by bylo možno důvodně přiřadit měřené veličině

výsledek = hodnota ± nejistota 0,51 ± 0,07 mg/kg

- má podobu intervalu
- nejistotu nelze použít ke korekci výsledku

Chyba měření

- rozdíl mezi individuálním výsledkem a skutečnou hodnotou veličiny
- má diskrétní hodnotu → lze ji využít ke korekci výsledku



Historie

rok 1977: poznání, že neexistuje jednotný mezinárodně uznávaný přístup k provádění odhadů a stanovování nejistot měření

↓

Mezinárodní výbor pro míry a váhy (CIPM) přidělil

Mezinárodnímu úřadu pro míry a váhy (BIPM)

zakázku na vyřešení tohoto problému

↓

v roce 1980 vychází doporučení „Vyjadřování experimentálních nejistot“
(složky nejistoty jsou poprvé rozděleny podle způsobu vyhodnocení, A a B)

úkolem vypracování podrobného dokumentu byla pak pověřena
Mezinárodní organizace pro normalizaci (ISO)

↓

v roce 1993 vydán finální dokument
„Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)“
(cíle dokumentu: jednotnost výpočtu a vyjadřování nejistot měření)

K čemu je nejistota výsledku užitečná?

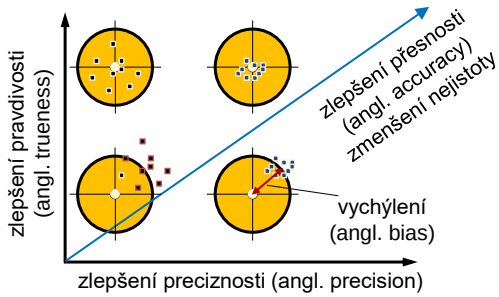
- nejistota výsledku prokazuje kvalitu měření
  (ale pozor, měření s nejmenší nejistotou nemusí být nejkvalitnější!)
- je vyžadována při akreditaci laboratoře
- zlepšuje poznání měřicího postupu
- v laboratoři dokumentuje měřicí postup transparentním způsobem
- pro koncového uživatele poskytuje výsledku patřičnou důvěryhodnost
- umožňuje porovnávání výsledků
- identifikuje hlavní příspěvky nejistoty a umožňuje zlepšit daný postup
- opakování měření 5, 10 nebo 100krát poskytuje pouze opakovatelnost nebo postupem doby vnitřní laboratorní reprodukovatelnost! (nikoliv celkovou nejistotu)

Základní pojmy spojené s nejistotami:

pravdivost - těsnost souhlasu mezi průměrnou hodnotou získanou z velkého počtu výsledků měření a přijatou referenční hodnotou (popisuje se vychýlením)

preciznost - těsnost souhlasu mezi jednotlivými nezávislými výsledky měření (popis směrodatnou odchylkou, menší preciznost → větší směrodatná odchylka)

přesnost - těsnost souhlasu mezi výsledkem jednoho měření a přijatou referenční hodnotou (popisuje se chybou, určena pravdivostí a precizností)



preciznost

opakovatelnost reprodukovatelnost

opakovatelnost měření

- preciznost měření za podmínek opakovatelnosti měření

Podmínkami opakovatelnosti se rozumějí podmínky, při nichž jsou nezávislé výsledky měření získány toutéž metodou, tímtéž pracovníkem, při použití téhož zařízení, na stejném nebo podobném vzorku a v krátkém časovém období.

reprodukovatelnost měření

- preciznost měření za podmínek reprodukovatelnosti měření

Podmínkami reprodukovatelnosti se rozumějí podmínky, při nichž jsou výsledky měření získány toutéž metodou, v různých laboratořích, při použití různého zařízení a různými lidmi, ale na stejném nebo podobném vzorku.

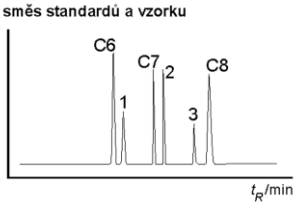
opakovatelnost < reprodukovatelnost < kombinovaná nejistota

Druhy nejistot:

standardní nejistota, $u(x)$
- nejistota hodnoty veličiny vyjádřená jako směrodatná odchylka ($k = 1$)

kombinovaná standardní nejistota, $u(y)$
- standardní nejistota výsledku měření získaná z odpovídajících hodnot nejistot vstupních veličin. Je rovna druhé odmocnině součtu mocnin nejistot vstupních veličin a případných kovariancí těchto veličin ($k = 1$)

$$I(1) = 100 \cdot \left[z + \frac{\log t'_{\mathrm{R},\,6}(1) - \log t'_{\mathrm{R},\,6}}{\log t'_{\mathrm{R},\,7} - \log t'_{\mathrm{R},\,6}} \right]$$



Spolehlivost získané kombinované nejistoty je cirka 68,3 %

Druhy nejistot:

rozšířená nejistota, $U(y)$
- veličina definující interval hodnot v okolí výsledku měření, o kterém lze předpokládat, že se v něm nalézá skutečná hodnota měřené veličiny na vyšší úrovni spolehlivosti. Rozšířená hodnota se získá vynásobením standardní kombinované nejistoty $u(y)$ koeficientem rozšíření k.

Pro hladinu spolehlivosti 95,4 % má k hodnotu 2
často značeno jako ($k = 2$)

99,7 % má k hodnotu 3
často značeno jako ($k = 3$)

Získání (vyhodnocení) dílčích standardních nejistot:

způsob A:

- nejistota je vyhodnocena pomocí statistických metod z naměřených údajů a vyjádřena ve formě směrodatné odchylky
- měřena v laboratoři

způsob B:

- vyhodnocena *jinak* než statistickou analýzou naměřených údajů (předchozí experimenty, údaje z literatury, údaje z kalibračních listů, informace z certifikátů referenčních materiálů, informace od výrobce přístrojů a expertní odhad)

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
BCR® – 191

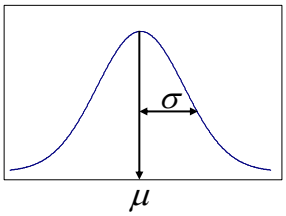
CERTIFICATE OF ANALYSIS

LYOPHILISED BROWN BREAD					
Elements	Mass fraction (based on dry mass)				Number of accepted sets of results p
	Certified value [1]		Uncertainty [2]		
Cd	28.4	µg/kg	1.4	µg/kg	12
Pb	187	µg/kg	14	µg/kg	12
Cu	2.63	mg/kg	0.07	mg/kg	8
Zn	19.5	mg/kg	0.5	mg/kg	13
Fe	40.7	mg/kg	2.3	mg/kg	12
Mn	20.3	mg/kg	0.7	mg/kg	11

1) Unweighted mean of the means of p accepted sets of results, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified values are traceable to the SI.
2) The uncertainty is taken as the half-width of the 95 % confidence interval of the mean value defined in 1).

Výpočet standardní nejistoty (typ A)

v případě veličiny s NORMÁLNÍM ROZDĚLENÍM, které je charakterizováno střední hodnotou (očekávanou) μ a rozptylem σ^2



je standardní nejistota veličiny rovna

výběrové směrodatné odchylce

$$\boxed{u(x) = s}$$

použití: při odhadu nejistoty z opakovaných měření náhodného procesu

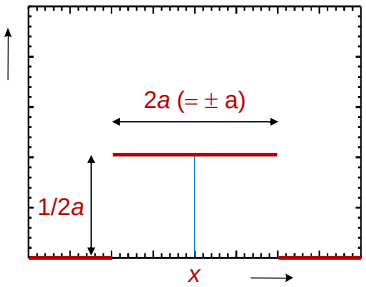
Výpočet standardní nejistoty (typ B)

v případě veličiny s ROVNOMĚRNÝM ROZDĚLENÍM, které je charakterizováno střední hodnotou (očekávanou) *x* a rozptylem $a^2/3$

odvozeno v excelovském sešitě „příklady na číselné charakteristiky.xlsx“ na záložce „střední hodnota + rozptyl“

je standardní nejistota veličiny rovna

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$



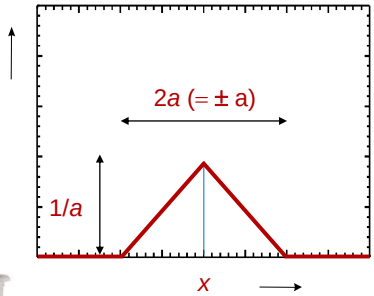
použití:
- pokud v certifikátu nebo jiné specifikaci jsou uvedeny meze bez udání hladiny spolehlivosti (např. 25 ± 0,05 ml)
- pokud odhad ve formě rozpětí (± *a*) je udán bez typu rozdělení

Výpočet standardní nejistoty (typ B)

v případě veličiny s TROJÚHELNÍKOVÝM ROZDĚLENÍM, které je charakterizováno střední hodnotou (očekávanou) *x* a rozptylem $a^2/6$

je standardní nejistota veličiny rovna

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$



použití: toto rozdělení mají např. tolerance odměrného nádobí podle ČSN

Výpočet kombinované nejistoty

využití zákona šíření nejistot

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} c_i^2 \cdot u(x_i)^2 + 2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} c_i \cdot c_j \cdot u(x_i, x_j)}$$

kde c_i jsou citlivosti (koeficienty selektivity) měřené hodnoty y vzhledem k hodnotám jednotlivých vstupních veličin

$$c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$$

pokud jsou vstupní veličiny x_i vzájemně nezávislé, je kovarianční člen roven nule a pro výpočet kombinované nejistoty se využívá zjednodušeného vztahu:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} c_i^2 \cdot u(x_i)^2}$$

Aditivní model

- platí pro operace sčítání a odečítání

$y = k_1x_1 + k_2x_2 - k_3x_3)$ k_1, k_2, k_3 jsou konstanty

$$u(y) = \sqrt{k_1^2 u(x_1)^2 + k_2^2 u(x_2)^2 + k_3^2 u(x_3)^2}$$

Příklad 1: Určete kombinovanou standardní nejistotu hodnoty měřené absorbance, víte-li, že tato celková nejistota se standardně skládá ze tří příspěvků: pravdivost a reprodukovatelnost přístroje, opakovatelnost operátora.

pravdivost = 0,005 (typ B) reprodukovatelnost = 0,005 (typ B)
opakovatelnost (n = 10) = 0,0025 (typ A)

$$u(\text{absorbance}) = \sqrt{\frac{0{,}005^2}{3} + \frac{0{,}005^2}{3} + 0{,}0025^2} = 0{,}0048$$

Aditivní model

- platí pro operace sčítání a odečítání

$y = k_1x_1 + k_2x_2 - k_3x_3)$ k_1, k_2, k_3 jsou konstanty

$$u(y) = \sqrt{k_1^2 u(x_1)^2 + k_2^2 u(x_2)^2 + k_3^2 u(x_3)^2}$$

Příklad 2: Určete nejistotu molární hmotnosti kyseliny stearové $C_{18}H_{36}O_2$.

prvek	*M* (g mol^{-1})	tolerance (g mol^{-1})	*u* (g mol^{-1})
C	12,0107	0,0008	0,0004619
H	1,00794	0,00007	0,0000404
O	15,9994	0,0003	0,0001732

rovnoměrné rozdělení

$$u(M) = \sqrt{(18 \cdot 0{,}0004619)^2 + (36 \cdot 0{,}0000404)^2 + (2 \cdot 0{,}0001732)^2} = 0{,}0084$$

Příklad 3: Nejistota objemu v odměrné baňce - viz sešit s příklady

Zdroje nejistoty:

1. nejistota deklarovaného objemu, viz list "tolerance„ od výrobce
2. nejistota v naplnění baňky po značku - opakovatelnost doplnění operátorem
3. nejistota způsobená různou teplotou kapaliny (a baňky) při zpracování neznámého vzorku a při kalibraci

Multiplikativní model

- platí pro operace násobení a dělení

$y = k(x_1 \cdot x_2 / x_3)$ k je konstanta

$$u(y) = y\sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u(x_3)}{x_3}\right)^2}$$

Příklad 4: Vypočtěte nejistotu stanovení obsahu Fe_2O_3 v železné rudě, je-li navážka vzorku 0,1050 g a vyvážka oxidu železitého 0,0525 g. Předpokládejte, že navážka a vyvážka jsou nezávislé a nejistota vážení je 0,1 mg.

$$w = \frac{v}{n} \qquad u(w) = w\sqrt{\left(\frac{u(v)}{v}\right)^2 + \left(\frac{u(n)}{n}\right)^2} = 0{,}5\sqrt{\left(\frac{0{,}1}{52{,}5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{105}\right)^2} = 0{,}00106$$

$$w = \frac{52{,}5}{105} = 0{,}5$$

obsah Fe_2O_3 = 0,5000 ± 0,0011 (k = 1)

Příklad 5: Vypočtěte nejistotu stanovení obsahu Fe_2O_3 v železné rudě, je-li navážka vzorku 0,1050 g a vyvážka oxidu železitého 0,0525 g. Předpokládejte, že navážka a vyvážka jsou silně korelovány (r = 1) a nejistota vážení je 0,1 mg.

$$u(w) = w\sqrt{\left(\frac{u(v)}{v}\right)^2 + \left(\frac{u(n)}{n}\right)^2 - 2\left(\frac{u(v)}{v}\right)\left(\frac{u(n)}{n}\right)} =$$

$$= 0{,}5\sqrt{\left(\frac{0{,}1}{52{,}5}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{105}\right)^2 - 2\left(\frac{0{,}1}{52{,}5}\right)\left(\frac{0{,}1}{105}\right)} = 0{,}000476$$

obsah Fe_2O_3 = 0,50000 ± 0,00048 (k = 1)

Odvození vzorce pro příklad č. 5

Při odvození startujeme ze vzorce pro zákon šíření nejistot

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} c_i^2 \cdot u(x_i)^2 + 2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} c_i \cdot c_j \cdot u(x_i, x_j)}$$

kde kovarianční člen $u(x_i, x_j)$ vyjádříme pomocí korelačního koeficientu – viz přednáška o regresní analýze. Na mé přednášce jsem uváděl, že korelační koeficient je vlastně normovaná kovariance

$$r_{xy} = r_{yx} = \frac{cov_{xy}}{s_x \cdot s_y}$$

Tento vztah můžeme přepsat na

$$r_{xy} \cdot s_x \cdot s_y = cov_{xy}$$

Jelikož směrodatné odchylky jsou vlastně nejistoty, dostáváme

$$r_{xy} \cdot u_x \cdot u_y = cov_{xy} = u(x, y)$$

Použitím tohoto posledního a úvodního výrazu dostaneme finální obecný výraz pro výpočet kombinované nejistoty v případě korelace vstupních veličin

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} c_i^2 \cdot u(x_i)^2 + 2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} c_i \cdot c_j \cdot u(x_i) \cdot u(x_j) \cdot r(x_i, x_j)}$$

V příkladu č. 5 je modelová rovnice *p = v/n* a pro tuto rovnici musíme nejprve určit citlivostní koeficienty

$$c_v = \frac{\delta p}{\delta v} = \frac{\delta \frac{v}{n}}{\delta v} = \frac{1}{n} \qquad c_n = \frac{\delta p}{\delta n} = \frac{\delta \frac{v}{n}}{\delta n} = \frac{-v}{n^2}$$

které později dosadíme do výrazu pro výpočet kombinované nejistoty

$$u(p) = \sqrt{c_v^2 \cdot u(v)^2 + c_n^2 \cdot u(n)^2 + 2 \cdot c_v \cdot c_n \cdot u(v) \cdot u(n) \cdot r(v, n)}$$

Jelikož je korelační koeficient *r* v tomto příkladu jednotkový dostáváme

$$u(p) = \sqrt{c_v^2 \cdot u(v)^2 + c_n^2 \cdot u(n)^2 + 2 \cdot c_v \cdot c_n \cdot u(v) \cdot u(n)}$$

Nyní do tohoto vztahu dosadíme výrazy pro citlivostní koeficienty c_v a c_n

$$u(p) = \sqrt{\left(\frac{1}{n}\right)^2 \cdot u(v)^2 + \left(\frac{-v}{n^2}\right)^2 \cdot u(n)^2 + 2 \cdot \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \left(\frac{-v}{n^2}\right) \cdot u(v) \cdot u(n)}$$

lehká úprava

$$u(p) = \sqrt{\left(\frac{1}{n^2}\right) \cdot u(v)^2 + \left(\frac{v^2}{n^4}\right) \cdot u(n)^2 + 2 \cdot \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \left(\frac{-v}{n^2}\right) \cdot u(v) \cdot u(n)}$$

Použiji násobení jedničkou ve formě v^2/v^2

$$u(p) = \sqrt{\left(\frac{1}{n^2}\right) \cdot u(v)^2 + \left(\frac{v^2}{n^4}\right) \cdot u(n)^2 + 2 \cdot \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \left(\frac{-v}{n^2}\right) \cdot u(v) \cdot u(n)}$$

$$u(p) = \sqrt{\left(\frac{1}{n^2}\right) \cdot \frac{v^2}{v^2} \cdot u(v)^2 + \left(\frac{v^2}{n^4}\right) \cdot u(n)^2 + 2 \cdot \frac{v^2}{v^2} \cdot \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \left(\frac{-v}{n^2}\right) \cdot u(v) \cdot u(n)}$$

$$u(p) = \sqrt{\left(\frac{v^2}{n^2}\right) \cdot \frac{u(v)^2}{v^2} + \left(\frac{v^2}{n^2}\right) \cdot \frac{u(n)^2}{n^2} - 2 \cdot \frac{v^2}{n^2} \cdot \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \left(\frac{v}{v^2}\right) \cdot u(v) \cdot u(n)}$$

$$u(p) = \sqrt{\left(\frac{v}{n}\right)^2 \cdot \frac{u(v)^2}{v^2} + \left(\frac{v}{n}\right)^2 \cdot \frac{u(n)^2}{n^2} - 2 \cdot \left(\frac{v}{n}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \left(\frac{1}{v}\right) \cdot u(v) \cdot u(n)}$$

$$u(p) = \sqrt{(p)^2 \cdot \frac{u(v)^2}{v^2} + (p)^2 \cdot \frac{u(n)^2}{n^2} - 2 \cdot (p)^2 \cdot \left(\frac{u(n)}{n}\right) \cdot \left(\frac{u(v)}{v}\right)}$$

$$u(p) = p\sqrt{\frac{u(v)^2}{v^2} + \frac{u(n)^2}{n^2} - 2 \cdot \left(\frac{u(n)}{n}\right) \cdot \left(\frac{u(v)}{v}\right)}$$

Kragtenův algoritmus

- pro složitější modely
- není třeba rozkládat model měření na aditivní a multiplikativní části
- pro n vstupních veličin je třeba zkonstruovat matici $n \times n$
- základem je zákon šíření nejistot

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} c_i^2 \cdot u(x_i)^2}$$

kde koeficienty citlivosti c_i jsou aproximovány Taylorovým rozvojem

$$c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y\big(x_i + u(x_i)\big) - y(x_i)}{u(x_i)}$$

po dosazení výrazu pro koeficienty c_i do zákona šíření nejistot dostáváme výraz pro kombinovanou nejistotu

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left[y\big(x_i + u(x_i)\big) - y(x_i)\right]^2}$$

Kragtenův algoritmus

obecně

x_i	u_i
x_1	u_1
x_2	u_2
x_3	u_3

	$x_1 + u_1$	x_1	x_1
	x_2	$x_2 + u_2$	x_2
	x_3	x_3	$x_3 + u_3$
$y(x_i, u_i)$	$y(x_1+u_1;x_2;x_3)$	$y(x_1;x_2+u_2;x_3)$	$y(x_1;x_2;x_3+u_3)$
$y(x_i)$	$y(x_1;x_2;x_3)$		
diff^2	$[y(x_1;x_2;x_3)-y(x_1+u_1;x_2;x_3)]^2$	$[y(x_1;x_2;x_3)-y(x_1;x_2+u_2;x_3)]^2$	$[y(x_1;x_2;x_3)-y(x_1;x_2;x_3+u_3)]^2$
suma(diff^2)	$\text{diff}_1^2+\text{diff}_2^2+\text{diff}_3^2$		
index	diff_1^2 / suma(diff^2) . 100%	diff_2^2 / suma(diff^2) . 100%	diff_3^2 / suma(diff^2) . 100

Kragtenův algoritmus

$$y = \frac{2x_1}{x_2} - x_3$$

5,03	0,11
0,0253	0,0005
60,25	0,25

	5,14	5,03	5,03
	0,0253	0,0258	0,0253
	60,25	60,25	60,50
$y(x_i, u_i)$	346,074	329,672	337,128
$y(x_i)$	**337,378**		
diff^2	75,614	59,382	0,063
suma(diff^2)	135,06		
index	55,99%	43,97%	0,05%

75,614 = (346,0741 – 337,3785 = 8,696)^2

$$u(y) = \sqrt{suma(diff^2)} = \sqrt{135{,}06} = 11{,}6$$

výsledek lze zapsat jako
337 ± 12 ($k = 1$)
nebo 337 ± 24 ($k = 2$)

Nejistoty standardně zaokrouhlujeme na dvě platná místa. Podle počtu vzniklých desetinných míst u nejistoty poté upravíme na stejný počet desetinných míst i výsledek.

Ukázka vyhodnocení celkové nejistoty pro reálný experiment je uvedena na následujících snímcích.

Kroky pro vyhodnocení nejistoty výsledku

1 - Definujte měřicí postup a měřenou veličinu

2 - Napište modelovou rovnici (pro daný postup měření)

3 - Identifikujte (všechny možné) zdroje nejistoty

4 - Určete hodnotu každé vstupní veličiny

5 - Vyhodnoťte standardní nejistotu (1*s*) každé vstupní veličiny

6 - Vypočtěte hodnotu měřené veličiny (pomocí modelové rovnice)

7 - Vypočtete kombinovanou standardní nejistotu výsledku

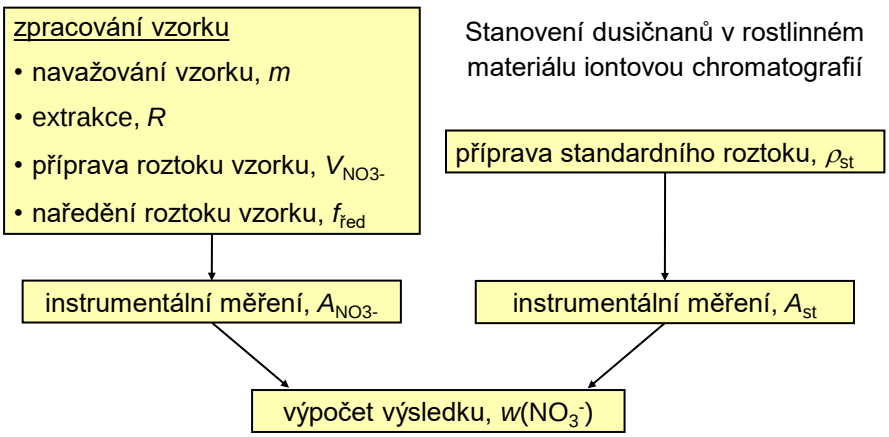
8 - Vypočtete rozšířenou nejistotu (s vybraným *k*)

9 - Analyzujte příspěvky nejistot

10 - Zapište výsledky s rozšířenou nejistotou

Krok 1 - Měřicí postup a měřená veličina

Stanovení dusičnanů v rostlinném materiálu iontovou chromatografií



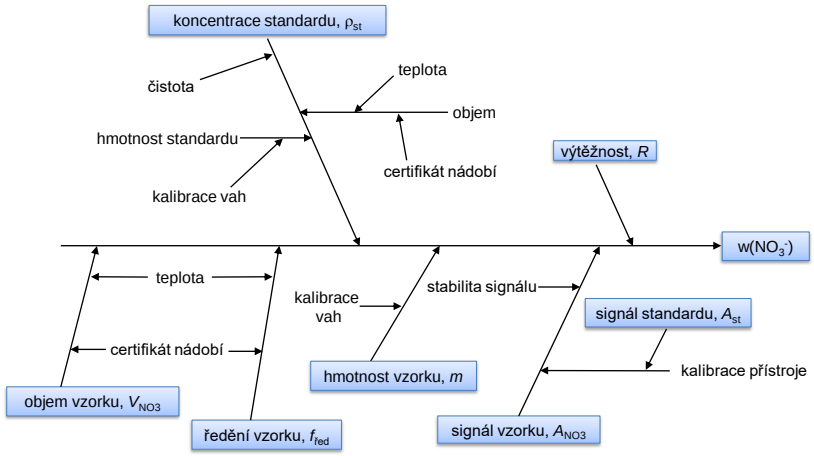
Měřená veličina je v tomto případě celkový obsah NO_3^- v (mg/g)

Krok 2 - Modelová rovnice

$$w(NO_3^-) = \frac{\rho_{st} \cdot A_{NO_3^-}}{A_{st}} \cdot \frac{V_{NO_3^-}}{m \cdot R} \cdot f_{řed}$$

w_{NO3-}	obsah dusičnanů ve vzorku (mg/g)
ρ_{st}	koncentrace dusičnanů ve standardním roztoku (mg/l)
A_{NO3-}	intenzita signálu (plocha píku) odpovídající roztoku vzorku
A_{st}	intenzita signálu (plocha píku) odpovídající roztoku standardu
V_{NO3-}	objem roztoku vzorku (l)
m	hmotnost vysušeného vzorku (g)
$f_{řed}$	ředicí faktor (bezrozměrné)
R	faktor výtěžnosti (viz příprava vzorku)

Krok 3 - Možné zdroje nejistot



Krok 4 - Určení hodnot nejistot vstupních veličin

- opakovaná pozorování (A)
- validační experimenty (A a/nebo B)
- specifikace výrobce (B)
- kalibrační certifikáty (B)
- výsledky mezilaboratorní validace metod (A/B)
- ze zkušenosti anebo z literatury (B)

Krok 5 - Výpočet standardní nejistoty *u*(*x*) každé vstupní veličiny

Před sloučením musí být všechny příspěvky nejistoty vyjádřeny/převedeny na standardní nejistoty

pokud je k dispozici jako:

- směrodatná odchylka: přímé použití
- interval spolehlivosti: převod podělením kvantilem
- udávané rozpětí: převod pomocí dělením $\sqrt{3}$ nebo $\sqrt{6}$
- rozšířená nejistota: převod podělením koeficientem rozšíření

Zlaté pravidlo kvantifikace nejistot

Pouze malá část zdrojů nejistot se bude uplatňovat významně, v praxi postačí se detailně zabývat pouze těmi nejistotami, které přesahují

1/3 velikosti nejvyšší přítomné nejistoty.

Krok 6 - Výpočet hodnoty měřené veličiny

Použití modelové rovnice k výpočtu výstupní veličiny *y* (w_{NO3-})

$$w(NO_3^-) = \frac{\rho_{st} \cdot A_{NO_3^-}}{A_{st}} \cdot \frac{V_{NO_3^-}}{m \cdot R} \cdot f_{řed}$$

uvedené hodnoty vstupních proměnných jsou zde zvoleny náhodně za účelem demonstrace výpočtu finálního výsledku

$$w(NO_3^-) = \frac{0{,}801 \cdot 0{,}0131}{0{,}0232} \cdot \frac{0{,}100}{1{,}142 \cdot 0{,}78} \cdot 10$$

$$w(NO_3^-) = 0{,}50775 \ mg/g$$

Krok 7 - Výpočet kombinované standardní nejistoty

V případě žádné korelace mezi vstupními veličinami se kombinovaná standardní nejistota vypočítá jako odmocnina sloučených rozptylů dle:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} c_i^2 \cdot u(x_i)^2}$$

kde
$u(y)$ = kombinovaná standardní nejistota
$u(x_i)$ = standardní nejistota každé ze vstupních veličin

v našem případě: multiplikativní model

$$u(y) = y\sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u(x_3)}{x_3}\right)^2}$$

uvedené hodnoty nejistot vstupních proměnných jsou zde zvoleny náhodně za účelem demonstrace výpočtu finální nejistoty

$$\frac{u\left(w(NO_3^-)\right)}{w(NO_3^-)} = \sqrt{\begin{array}{c}\left(\frac{u(\rho_{st})}{\rho_{st}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{NO_3^-})}{A_{NO_3^-}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{st})}{A_{st}}\right)^2 + \\ + \left(\frac{u(V_{NO_3^-})}{V_{NO_3^-}}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{řed})}{f_{řed}}\right)^2\end{array}}$$

$$\frac{u\left(w(NO_3^-)\right)}{w(NO_3^-)} = \sqrt{\begin{array}{c}\left(\frac{0{,}00058}{0{,}80100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0003}{0{,}0131}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0006}{0{,}0232}\right)^2 + \\ + \left(\frac{0{,}0003}{0{,}1000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}00058}{1{,}14200}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{0{,}78}\right)^2 + \left(\frac{0{,}023}{10{,}000}\right)^2\end{array}} = 0{,}0631$$

Absolutní nejistota $u(w_{NO3-})$ = 0,0631 × 0,50775 mg/g = 0,032 mg/g

Krok 8 - Výpočet rozšířené nejistoty

Rozšířená nejistota *U*(*y*) se získá vynásobením kombinované standardní nejistoty *u*(*y*) koeficientem rozšíření *k*:

$$U(w(NO_3^-)) = k \cdot u\big(w(NO_3^-)\big)$$

Výsledek pak lze vyjádřit jako:

$$\text{výsledek} = w(NO_3^-) \pm U\big(w(NO_3^-)\big)$$

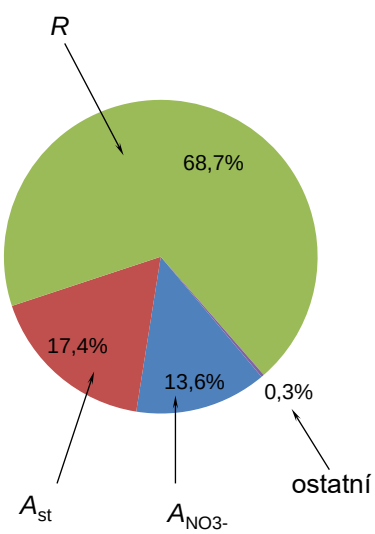
v našem případě:

$$w(NO_3^-) = 0{,}508 \pm 0{,}064\ \frac{mg}{g}, (k = 2)$$

Standardní nejistota se hlavně používá uvnitř laboratoře při výpočtu výsledku či výpočtu šíření nejistot z jednotlivých vstupů.

Rozšířená nejistota je lépe vystihujícím rozmezím určeným pro koncového uživatele výsledků.

Krok 9 - Analýza příspěvků nejistoty výsledku



hlavní příspěvky celkové nejistoty:

- typu B ☹
- typu A ☺

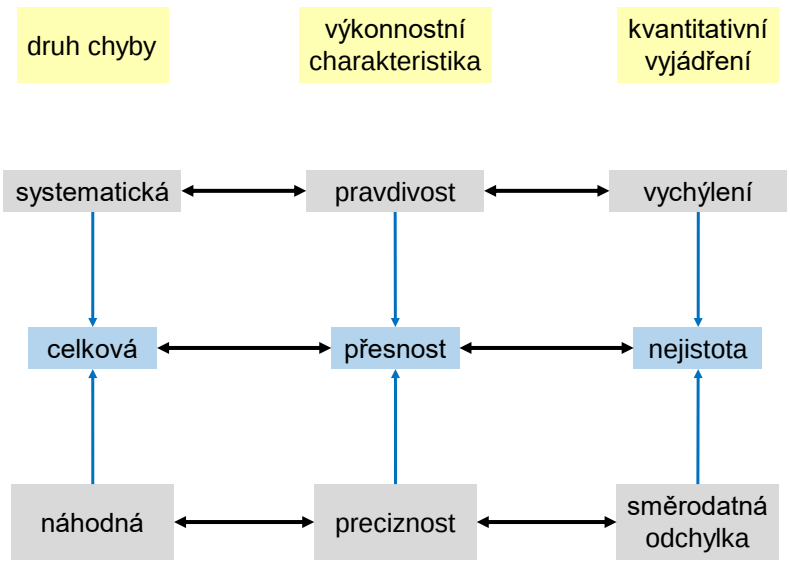
nejistoty typu B (pocházející z kalibrací, specifikací přístrojů, literatury, katalogů…) bývají hůře ovlivnitelné → proto „smutný smajlík“.

nejistoty typu A (statisticky vyhodnocené z opakovaných měření v laboratoři) jsou lépe kontrolovatelné, protože je lze snížit více opakováními → proto „veselý smajlík“.

Krok 10 - Prezentace výsledku

$$w(NO_3^-) = 0{,}510 \pm 0{,}064 \;\; mg/g \; (k = 2)$$

Rozšířenou nejistotu *U* nebo standardní nejistotu *u* je zřídkakdy zapotřebí uvádět na více než 2 platné číslice. Výsledek se musí zaokrouhlovat tak, aby byl v souladu s uváděnou nejistotou.



Konec