

Platné číslice a zaokrouhlování výsledků

Zaokrouhlování v případě, že neznáme nejistotu měření

Při experimentální práci v laboratoři získáváme měřením, titracemi, odečítáním z displejů přístrojů čísla, která jsou velmi často pouze mezistupněm k získání konečného výsledku, ke kterému se dopracujeme dalšími výpočty. Při matematických operacích pak výsledek zaokrouhluje podle toho, jaké matematické operace provádíme:

a) **sčítání a odčítání** – výsledek zaokrouhluje na stejný počet desetinných míst, kolik má číslo s **nejmenším počtem desetinných míst**

$$24,0 + 1,25 + 0,0025 - 0,12 = 25,1325 = 25,1$$

nejmenší počet desetinných míst má číslo 24,1 (vyjádřeno na desetiny), proto výsledek zaokrouhlíme desetiny

b) **násobení a dělení** – výsledek zaokrouhluje na tolik platných číslic, kolik jich má číslo s **nejmenším počtem platných číslic**

$$10,1 \times \frac{0,2365}{3} = 0,79622 = 0,8$$

nejmenší počet platných číslic je u čísla 3 (jedna platná číslice), proto výsledek zaokrouhlíme také na jednu platnou číslici

Tímto způsobem zaokrouhluje až konečný výsledek. Všechny dílčí výsledky zaokrouhluje o jednu platnou číslici více, než uvádí výše zmíněná pravidla (abychom si nezhoršili přesnost výsledku chybou při zaokrouhlování).

V případě, že získaná data máte z opakovaných měření, tak zápis výsledků se řídí nejistotou stanovení, o čemž pojednává následující kapitola.

Chyby výsledků chemické analýzy

Kvantitativní výsledky chemických analýz jsou jako všechna čísla získaná měřením zatížena **chybou**. V praxi se setkáváme s trojím typem chyb:

a) **chyby náhodné** ovlivňují **preciznost měření**. Jejich příspěvek se nedá eliminovat. Velikost systematické chyby se dá statisticky vyhodnotit a popsat – **odhad směrodatné odchylky**, interval spolehlivosti, nejistota, apod. Nabývají se stejnou pravděpodobností kladné i záporné hodnoty a jsou dány statistickým charakterem měření.

b) **chyby systematické** ovlivňují **pravdivost měření**. Způsobují posun výsledku k vyšší nebo nižší hodnotě vůči pravdivému výsledku. Jejich příčinu lze nalézt a eliminovat. Vznikají například při použití nesprávné metodiky pro daný vzorek (například použitím nesprávného indikátoru při titraci systematicky dochází k přetitrování, spektrální interference způsobuje falešně vyšší intenzity oproti skutečnosti,...). Výskyt takové chyby musí být vyloučen vhodnou volbou analytické techniky, případně adekvátním způsobem eliminován či korigován. K odhalení slouží **test pravdivosti výsledků**.

c) **chyby hrubé** ovlivňují **preciznost i pravdivost měření**. Mohou vznikat například nesprávným způsobem odečítání výchylky měřicího přístroje či objemu z byrety, nebo nedodržením kritického kroku v návodu - jsou to tzv. chyby osobní. Dodržováním základních analytických návyků a návodů a maximální pečlivostí bychom těmto chybám měli předcházet. K odhalení slouží **test odlehlosti hodnot**.

Abychom mohli statisticky vyhodnotit výsledek analýzy a odhadnout míru jeho variability, je třeba získat dostatečný počet dílčích dat pro zpracování. Z tohoto důvodu se všechna analytická stanovení provádí opakovaně a data se následně zpracují pro získání **odhadu střední hodnoty (aritmetický průměr, medián, geometrický průměr,...) a míry variability (odhad směrodatné odchylky, interval spolehlivosti,...) této střední hodnoty**.

Výpočet odhadu střední hodnoty a její variability

Po vyloučení odlehlých hodnot vypočteme **odhad střední hodnoty** souboru dat. Pro většinu výsledků analytických metod lze za nejlepší odhad střední hodnoty považovat **aritmetický průměr \bar{X}** :

$$\bar{X} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n) / n$$

Parametrem **variability** odhadu střední hodnoty (aritmetického průměru) je potom **směrodatná odchylka σ** (získaná z velmi velkého - teoreticky nekonečného počtu měření), respektive **odhad směrodatné odchylky s** . Pro menší počet výsledků ($n \leq 10$) je vhodné zjednodušeně vypočítat odhad směrodatné odchylky z rozpětí R_n ($R_n = x_{max} - x_{min}$):

$$s = R_n \cdot k_n$$

n	k_n	n	k_n
2	0,8862	7	0,3698
3	0,5908	8	0,3512
4	0,4857	9	0,3367
5	0,4299	10	0,3249
6	0,3946		

Tabulka hodnot koeficientu k_n pro odhad směrodatné odchylky z rozpětí

Správné vyjadřování výsledků a nejistot

Každý správně zapsaný výsledek se skládá ze dvou částí: **odhad střední hodnoty** (aritmetický průměr, medián,...) a nejistoty (směrodatná odchylka, rozšířená nejistota, ...). Abychom nemuseli opisovat velké množství číslic u střední hodnoty, a nejistoty řídí se zápis výsledku jednoduchým pravidlem: **Nejistota** se vyjadřuje na **dvě platné číslice** a **střední hodnota** se zaokrouhluje na **stejný řád**, jak je zaokrouhlena **nejistota [1]** (4,994±0,025 ml; 952±36 g; 25200±1100 mg/kg).

Při zaokrouhlování nejistot i středních hodnot se používají běžná pravidla pro zaokrouhlování.

[1] Metrologický předpis MP025, Český metrologický institut, 2021