

POSOUZENÍ SPRÁVNOSTI ÚDAJŮ KONTINUÁLNÍHO MĚŘENÍ EMISÍ

FRANTIŠEK SKÁCEL, VIKTOR TEKÁČ
a TOMÁŠ BIČÁK

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6,
e-mail: skacelf@vscht.cz, tekacv@vscht.cz, bicakt@vscht.cz

Došlo dne 10.I.2000

Klíčová slova: emise, kontinuální měření, správnost údajů

Obsah

1. Úvod
2. Teoretický základ
 - 2.1. Lineární regrese
 - 2.2. Parametrické a neparametrické testy
3. Ověření účinnosti statistik
 - 3.1. Výsledky měření
 - 3.2. Hodnocení správnosti
4. Závěr

1. Úvod

Poplatky za znečišťování ovzduší vybraného souboru stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší zakotvené v zákoně¹ plní v České republice stejně jako v ostatních evropských zemích několik významných funkcí. Jsou ukazatelem ekologické náročnosti příslušné výroby, popř. ekologické zátěže plynoucí z provozování zdroje, a měly by kompenzovat ztráty a škody způsobené jejich provozem. Emise znečišťujících látek se zjišťují ve valné většině případů způsobem závislým na některých faktorech jako je velikost zdroje, ustálenost podmínek provozu zdroje apod. Již v roce 1993 byla nyní již zrušenou vyhláškou² stanovena povinnost provozovatelů velkých zdrojů znečišťování ovzduší instalovat a provozovat systémy pro kontinuální měření emisí nejpozději do 1.1.1996. Podle současně platné legislativní normy³ se kontinuální měření „použije u velkých zdrojů znečišťování v těch případech, kdy se emisního limitu dosahuje úpravou technologického řízení výrobního procesu nebo použitím zařízení k čištění odpadního plynu“. Vzhledem k tomu, že jiným způsobem nelze emisního limitu dosáhnout, týká se toto ustanovení všech velkých zdrojů.

Správnost údajů kontinuálního měření musí být ověřena oprávněnou osobou³ jednou za rok nebo vždy při významném zásahu do měřicího systému nebo technologického procesu nebo významné změně zpracovávaných surovin. Definujeme-li správnost jako těsnost shody mezi výsledkem měření a přijatou referenční hodnotou, kde pojem správnost, pokud se používá pro soubor výsledků zkoušek, zahrnuje kombinaci náhodných složek a běžné systematické chyby, znamená to především určení velikosti celkové nejistoty (chyby) zatěžu-

jící výsledky kontinuálního měření. Orgány státní správy ochrany ovzduší dosud nevydaly závazný pokyn k realizaci tohoto úkolu. Cílem tohoto příspěvku je objasnit některé teoretické a metodologické přístupy k jeho řešení a navrhnout postup ověření.

2. Teoretický základ

Teorie chyb vychází z předpokladu, že výsledek každého měření x_i se může odlišovat od skutečné hodnoty μ_0 , kterou ovšem neznáme. Ve statistické terminologii se tato odchylka nazývá chybou výsledku x_i :

$$e_i = x_i - \mu_0 \quad (1)$$

Jestliže se provede dostatečný počet měření, dosáhne se stabilní průměrné hodnoty, která je odhadem střední hodnoty μ vystihující neomezený počet měření (populaci). Absolutní rozdíl mezi hodnotou μ , reprezentovanou odhadem \bar{x} , a skutečnou hodnotou μ_0 , se nazývá systematickou chybou. Rovnice (1) pak přejde na tvar:

$$e_i = \underbrace{x_i - \mu}_{\text{náhodná chyba}} + \underbrace{\mu - \mu_0}_{\text{systematická chyba}} \quad (2)$$

Velmi přibližně řečeno, náhodné chyby ovlivňují především přesnost měření a jsou proto hodnoceny při posuzování přesnosti metody, zatímco systematické chyby ovlivňují správnost výsledků měření. Tyto závěry je však třeba vnímat jen jako orientační, protože nejsou jednoznačné, stejně jako informace, že náhodné chyby jsou charakterizovány normálním rozdělením. Obvykle se při analýze chyb nejprve hodnotí přesnost, protože systematické chyby lze určit jen tehdy, jsou-li chyby náhodné dostatečně malé a jejich velikost známá. V této souvislosti je nutné si uvědomit, jak velikost náhodných chyb závisí na koncentraci analytu. Dosažitelná přesnost vyjádřená relativní směrodatnou odchylkou s_r je funkcí koncentrace analytu⁴ x :

$$s_r = 2^{(1-0,5 \log x)} \quad (3)$$

Matrice s proměnnými charakteristikami, jakou je vzorek aerosolu v případě extraktivního nebo proud emitovaného aerosolu v případě neextraktivního vzorkování a analýzy, použití této metody vylučuje. V těchto případech lze výsledky testované metody (hodnoty y_i) posoudit jen porovnáním s výsledky jiné, referenční metody (hodnoty x_i). U této referenční metody se pak předpokládá absence systematické chyby. Obecným postupem je paralelní měření sledované veličiny (proměnné) charakterizující sledovanou matici oběma metodami a získání časové řady párových hodnot. Získané výsledky lze využít několika způsoby:

- a) Nejjednodušším způsobem je vynesení závislosti $y_i = f(x_i)$. V ideálním případě jsou výsledky obou metod v dokonalé korelaci a korelační koeficient r je roven jedné. Samotný korelační koeficient však správnost vyjádřit nemůže a slouží pouze jako prostředek orientačního charakteru.
- b) Vynesením závislosti $y_i = f(x_i)$ lze v ideálním případě dosáhnout regresní přímky probíhající počátkem souřadnic se směrnici rovnou jedné. Jakýkoli posun průsečíku

mimo počátek lze pak hodnotit jako projev systematické chyby. Není-li hodnota směrnice jednotková, lze předpokládat působení proporcionální chyby. Za předpokladu, že výsledky měření hodnocené metody ovlivňují pouze náhodné chyby, lze z hodnoty rozptylu určit nejistotu koeficientů získané lineární regresní závislosti a vyvodit i závěry o správnosti hodnocené metody.

- c) Další alternativou je postup, jehož cílem je určení, zda pozorované odchylky jsou významné či nikoliv. Tento postup může vycházet z předpokladu normálního rozdělení výsledků (například *t*-test) nebo tuto charakteristiku zcela opomíjí (neparametrický test).

Opakovaným měřením referenčního materiálu během kalibrace a analýzou odchylek lze porovnat přesnost obou metod použitím *F*-testu. V další části budou jednotlivé způsoby ověřování správnosti diskutovány.

2.1. Lineární regrese

Lineární regrese je základem pro posouzení nejistot měřené terénní metodou za použití druhé, referenční metody uvedené v mezinárodní normě⁵. K této normě je třeba poznamenat, že je věnována měření znaků kvality venkovního ovzduší, kde se změny složení matrice a stavových podmínek neprojevují tak výrazně. Tento faktor tedy významně snižuje použitelnost této metody v analýze emisí, pokud ji nevylučuje vůbec. Použití této metody je založeno na několika základních předpokladech:

- mezi porovnávanými hodnotami proměnných (hodnoty x_i a y_i) existuje lineární závislost nebo jiná známá a matematicky vyjádřená závislost,
- chyba měření hodnocené metody má normální rozdělení,
- nejistota měření referenční metody je v porovnání s nejistotou metody hodnocené zanedbatelná. Pokud tomu tak není, je mylně přisouzena hodnocené metodě a tím tuto charakteristiku zvyšuje,
- vliv způsobený rozdílným složením vzorků odebraných oběma systémy je zanedbatelný ve srovnání s očekávanou nejistotou hodnocené metody. Pokud tomu tak není, je příslušná nejistota mylně přisouzena hodnocené metodě a tím tuto charakteristiku zvyšuje.

Princip použití této metody vychází ze zpracování n párů naměřených hodnot tvořících dvousloupcovou matici $[(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)]$, kde hodnocená metoda produkuje hodnoty y_i a referenční metoda hodnoty x_i . Předpokládá se, že mezi oběma hodnotami existuje lineární závislost vyjádřená vztahem:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x \quad (4)$$

kde \hat{y} je odhad hodnoty y příslušné hodnoty x .

Rozptyl naměřených hodnot je buď konstantní nebo roste s velikostí měřené veličiny. Závislost rozptylu na velikosti měřené hodnoty lze jednoduše zjistit graficky vynesáním absolutních hodnot reziduí $|r_i|$ proti hodnotám x_i , kde $r_i = y_i - \hat{y}_i$ a \hat{y}_i je předpokládaná hodnota určená výpočtem regresní funkce. Po vynesení této závislosti mohou nastat tři případy:

- a) hodnoty reziduí nezávisí na x_i ,
- b) hodnoty reziduí jsou přímo úměrné x_i ,
- c) hodnoty reziduí nezávisí ani nejsou přímo úměrné x_i .

V prvních dvou případech existuje exaktní řešení spočívající ve výpočtu hodnot koeficientů regresní přímky (4), smě-

rodatných odchylek těchto koeficientů (s_{b_0} a s_{b_1}) a hodnotu rozptylu na této regresní přímce. Ve třetím případě je postup výpočtu koeficientů regresní přímky, směrodatných odchylek těchto koeficientů a rozptylu na této přímce iterační.

2.1.1. Odhad nejistot měření

Koeficienty lineární regresní rovnice b_0 a b_1 v ideálním případě nabývají hodnot 0 a 1. Od těchto uvedených hodnot se tyto koeficienty začnou významně odlišovat, platí-li:

$$|b_0| - 2s_{b_0} > 0 \quad (5)$$

$$|b_1 - 1| - 2s_{b_1} > 0 \quad (6)$$

Pokud se prokáže platnost nerovnic (5) a (6), lze vypočítat velikost systematické chyby v příslušném měřicím rozsahu daném mezními hodnotami zjištěnými referenční metodou:

$$\Delta y = b_0 + (b_1 - 1)x \quad (7)$$

Nejistotu hodnocené metody U lze pak vyjádřit pomocí zjištěného rozptylu⁶:

$$U = 2\sqrt{s^2 + (\Delta y)^2} \quad (8)$$

Číselná hodnota nejistoty měření by v každém případě měla být doplněna údaji o podmínkách, za jakých byla dosažena.

2.2. Parametrické a neparametrické testy

2.2.1. Parametrické testy

V reálných případech je nutné předpokládat, že směrodatná odchylka referenční metody není zanedbatelná a je třeba uvažovat o působení náhodných chyb na výsledek měření touto metodou. Posouzení správnosti údajů kontinuálního měření emisí pak přechází v problém dokázat, že dva nezávislé vzorky velikostí n_1 a n_2 s průměry \bar{x}_1 a \bar{x}_2 a rozptyly s_1^2 a s_2^2 pocházejí z jediné populace s průměrem $\mu = \mu_1 = \mu_2$. Tento důkaz se provádí tak, že se zjišťuje, zda se rozdíly výsledků obou metod d_i významně liší od nuly. Pokud jsou tyto rozdíly nenulové, ukazuje to na působení náhodných chyb. K porovnání párových hodnot tvořených výsledky testované a referenční metody se používá *t*-testu nebo *z*-testu. Nejsou-li však splněny podmínky použití těchto testů, mohou produkovat chybné výsledky. V praxi k tomu dochází v následujících situacích:

- Dojde-li ke vzniku systematické chyby jen v několika málo prvcích souboru například působením rušivé látky, náhodná chyba těchto výsledků může maskovat systematickou chybu či jiná systematická chyba jednoho výsledku může přinést velkou hodnotu použitého testu, což vede k mylnému obecnému závěru o správnosti měření.

- *t*-Test nebo *z*-test platí pro konstantní systematickou chybu nebo proporcionální chybu ve velice omezeném rozsahu měřené veličiny, nikoliv však pro širší oblast sledovaného souboru výsledků. Je to dáno tím, že rozdíl mezi oběma metodami nezávisí na obsahu sledovaného analytu. Proporcionální chyba na obsahu sledovaného analytu závisí a proto nelze použít

ani parametrického t -testu či z -testu, ani testů neparametrických.

Pro posouzení správnosti výsledků testované metody se zpravidla používá párových hodnot produkovaných paralelním měřením pomocí referenční (hodnoty x_i) a testované metody (hodnoty y_i).

z-Test

Pro velké soubory ($n \geq 30$) jakékoli distribuce hodnot x_i a hodnot y_i získáme soubor odchylek výsledků párových měření d_i charakterizovaný průměrem \bar{d} a rozptylem s_d^2 . Statistika z vypočtená ze vztahu:

$$z = \frac{\bar{d}}{s_d/\sqrt{n}} \quad (9)$$

představuje jednotkovou proměnnou, tzn. proměnnou s normálním rozdělením charakterizovanými průměrem 0 a rozptylem 1. Vypočtená hodnota této statistiky se porovná s tabelovanou teoretickou hodnotou pro zvolenou hladinu významnosti. Zpravidla se použitím oboustranného testu ověřuje platnost nulové hypotézy H_0 oproti alternativní hypotéze H_1 :

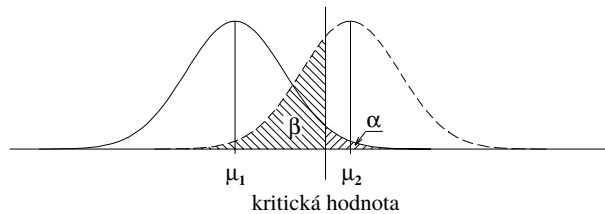
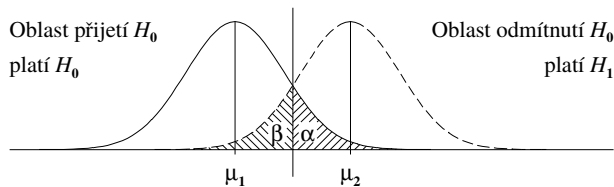
$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \quad (10)$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

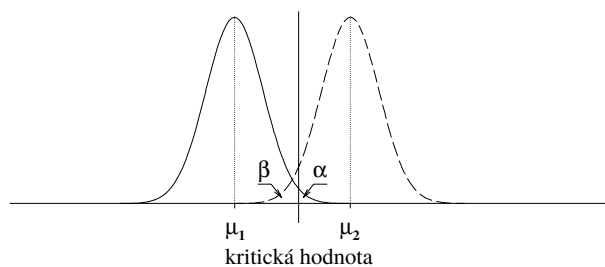
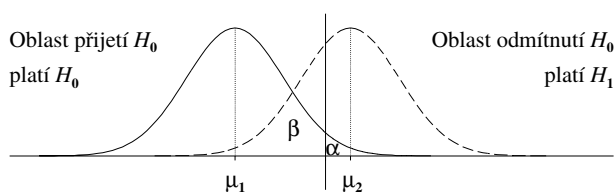
V této souvislosti je třeba zdůraznit, že jedním z nejdůležitějších úkolů při posuzování správnosti funkce posuzovaného systému je experimentální posouzení hypotéz. To vyžaduje objektivní metodu pro odmítnutí či přijetí hypotéz. Metoda musí být založena na dosažené informaci a musí počítat s rizikem, že hodnotitel je náchylný k přijetí chybných rozhodnutí. Riziko této metody tkví ve skutečnosti, že měření se provádí s omezeným výběrem – náhodným vzorkem, což vede ke vzniku nejistot. Příprava zkoušky sestává z řady následných kroků:

- 1) Jasná formulace problému, tzn. otázky, na kterou má zkouška přinést odpověď.
- 2) Volba vhodného testu. Jestliže je možné použít více druhů testů, je třeba zkoumat podmínky použití těchto různých druhů testů.
- 3) Rozhodnutí, na jaké hladině významnosti se zvolený test provede. Tato hladina označovaná jako α je definována jako pravděpodobnost odmítnutí nulové hypotézy jako neplatné přesto, že platí. Hodnota α se obvykle volí 0,05.
- 4) Formulace hypotéz. Ve statistice se uvažují dvě hypotézy. Nulová hypotéza H_0 vždy vylučuje diferenci, zatímco alternativní hypotéza H_1 tuto diferenci potvrzuje.
- 5) Výpočet příslušné statistiky, tj. např. z -testu.
- 6) Porovnání vypočtené hodnoty statistiky (testu) s teoretickou tabelovanou hodnotou pro zvolenou hladinu významnosti a počet stupňů volnosti.
- 7) Rozhodnutí, které závisí na zvoleném testu.

Ani při posuzování oprávněnosti hypotéz se přitom nevyhneme chybám. Hodnota α pak představuje tolerovatelné riziko, které je definováno jako pravděpodobnost, že hypotéza H_0 bude odmítnuta, přestože ve skutečnosti platí. Tato chyba



Obr. 1. Závislost velikosti pravděpodobnosti chyby prvního druhu (α) na velikosti pravděpodobnosti chyby druhého druhu (β)



Obr. 2. Závislost velikosti pravděpodobnosti chyby prvního druhu (α) a chyby druhého druhu (β) na velikosti souboru (n)

se nazývá chybou prvního druhu. Může však nastat i jiná situace, kdy bude nulová hypotéza přijata, přestože ve skutečnosti neplatí. Tato chyba je chybou druhého druhu a její pravděpodobnost se vyjadřuje jako β . Její hodnota se obvykle volí 0,1. Vztah mezi oběma druhy chyb vyplývá z obrázku⁶ (obr. 1), na němž je zobrazena distribuce výsledků měření dvou porovnávaných metod charakterizovaných průměry μ_1 a μ_2 . Vyplývá z něj, že snížením hodnoty α se dosáhne zvýšení hodnoty β . Jediným způsobem, jak snížit velikost obou chyb je zvýšení počtu měření n . To je zřejmé i z dalšího obrázku (obr. 2).

Jednostranným testem lze pak zjistit minimální velikost souboru, nutnou pro dosažení zvolené hodnoty α a β .

$$n = \frac{2(z_\alpha + z_\beta)^2}{D^2} \quad (11)$$

kde z_α a z_β jsou jednotkové normalizované odchylky pro dané hodnoty α a β , a výraz ve jmenovateli se vypočte ze známých hodnot rozptylů obou metod (σ_1^2 a σ_2^2) a zvolené hodnoty δ , která je určena jako významná odchylka. K výpočtu se použije vztahu:

$$D = \frac{\delta}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{2}}} \quad (12)$$

t-Test

Je-li počet párových měření menší než 30, lze při splnění následujících podmínek provést test:

- hodnoty x_i náležejí k populaci s normálním rozdělením. Tuto podmínku lze formulovat i tak, že rozdíly párových hodnot d_i náležejí k populaci s normálním rozdělením,
- rozptyly σ_x^2 a σ_y^2 obou vzorků populace jsou shodné. Tato podmínka se ověří Fisherovým-Snedecorovým F -testem, který spočívá ve výpočtu poměru rozptylů obou vzorků s_x^2 a s_y^2 a porovnání výsledné hodnoty s tabelovanou kritickou hodnotou tohoto kritéria pro zvolenou hladinu významnosti α a příslušný počet stupňů volnosti $\nu = n - 1$. Nulová hypotéza je formulována $H_0 : \sigma_x^2 = \sigma_y^2$, alternativou je hypotéza $H_1 : \sigma_x^2 \neq \sigma_y^2$. Testová statistika:

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d/\sqrt{n}} \quad (13)$$

má pak Studentovo t -rozdělení s $(n - 1)$ stupni volnosti. Testuje se opět platnost nulové hypotézy, která je potvrzena, je-li vypočtená hodnota statistiky menší než tabelovaná teoretická hodnota pro $(n - 1)$ stupňů volnosti.

2.2.2. Neparametrické testy

V reálných podmínkách je podmínka normálního rozdělení výsledků měření, nebo normálního rozdělení chyb měření kteroukoli z metod, často obtížně splnitelná. Existuje pro to několik důvodů:

- heterogenní složení vzorku (matrice),
- měření v okolí meze detekce či stanovitelnosti příslušného analyzátoru,
- zaokrouhlování výsledných hodnot,
- drift nuly či rozsahu aj.

Pokud *a priori* nepřepokládáme normální rozdělení výsledků měření, použijeme metod, které splnění této vstupní podmínky nevyžadují. Tyto metody nevyžadují výpočet parametrů \bar{x} a s , proto se nazývají neparametrické. Jejich výhodou je, že platí vždy a zpravidla se objedou bez složitějších výpočtů. Bohužel jsou méně účinné a vyžadují proto více opakovaných měření pro určitou hodnotu hladiny významnosti v porovnání s metodami parametrickými⁷. Těmto metodám je společné využití pořadí namísto diskrétních hodnot pozorovaných proměnných. Pro posouzení správnosti údajů kontinuálního měření emisí vyhovuje nejlépe Wilcoxonův dvouvýběrový znaménkový test párových hodnot⁸.

3. Ověření účinnosti statistik

Ověření účinnosti uvedených postupů a statistik lze nejlépe dokumentovat na výsledcích paralelního stanovení oxidu dusnatého v emisích reálného plynového kotle metodou nedisperzivní infračervené spektrometrie (metoda 1) a metodou chemiluminiscenční analýzy (metoda 2). Souběžně s oběma automatickými měřicími systémy (AMS) realizujícími hodnocené metody měření byl zapojen i systém, na němž byla uplatněna referenční metoda (metoda R). Princip měření této referenční metody se v tomto případě shodoval s principem měření hodnocenou metodou 2.

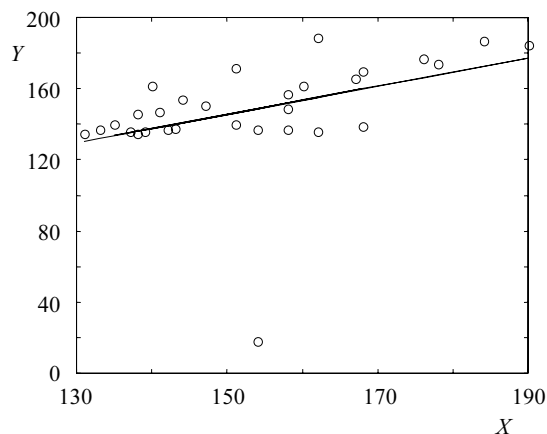
3.1. Výsledky měření

Výsledky získané v průběhu shodného časového intervalu třemi uvedenými metodami jsou uvedeny v tabulce I. Jedná se o třicetiminutové střední hodnoty hmotnostní koncentrace NO, kde každá z uvedených hodnot je aritmetickým průměrem

Tabulka I

Hmotnostní koncentrace NO v emisích sledovaného zdroje přepočtené na suchý plyn a normální podmínky (101,325 kPa, 0 °C)

Časový interval	i	Hmotnostní koncentrace NO [mg.m ⁻³] metoda		
		R	1	2
8:00–8:30	1	131	135	158
8:30–9:00	2	133	137	161
9:00–9:30	3	127	136	179
9:30–10:00	4	138	135	183
10:00–10:30	5	139	136	197
10:30–11:00	6	143	138	197
11:00–11:30	7	158	149	247
11:30–12:00	8	141	147	251
12:00–12:30	9	135	140	221
12:30–13:00	10	144	154	222
13:00–13:30	11	158	157	245
13:30–14:00	12	167	166	254
14:00–14:30	13	178	174	270
14:30–15:00	14	190	185	300
15:00–15:30	15	184	187	295
15:30–16:00	16	176	177	287
16:00–16:30	17	168	170	291
16:30–17:00	18	160	162	287
17:00–17:30	19	154	18	278
17:30–18:00	20	147	151	271
18:00–18:30	21	168	139	294
18:30–19:00	22	162	136	295
19:00–19:30	23	158	137	291
19:30–20:00	24	154	137	284
20:00–20:30	25	151	140	305
20:30–21:00	26	142	137	281
21:00–21:30	27	138	146	291
21:30–22:00	28	140	162	271
22:00–22:30	29	151	172	251
22:30–23:00	30	162	189	241



Obr. 3. Graf lineární regresní závislosti výsledků hodnocené metody 1 na výsledcích referenční metody

30 nezávislých naměřených hodnot hmotnostní koncentrace NO získaných v pravidelných intervalech 1 minuty (cit.⁵). Pro hodnocení byl zvolen soubor obsahující 30 nezávislých výsledků měření ($n = 30$). To je velikost náhodného výběru (vzorku populace), která je všeobecně považována za dostatečně velký vzorek⁷.

V této souvislosti je třeba se zmínit o důležité vlastnosti těchto velkých vzorků. Pro velké vzorky platí, že jejich průměry \bar{x} představují samy o sobě náhodnou proměnnou s normální distribucí kolem střední hodnoty μ a s rozptylem σ^2/n :

$$\bar{x} \approx N\left(\mu, \frac{\sigma^2}{n}\right) \quad (14)$$

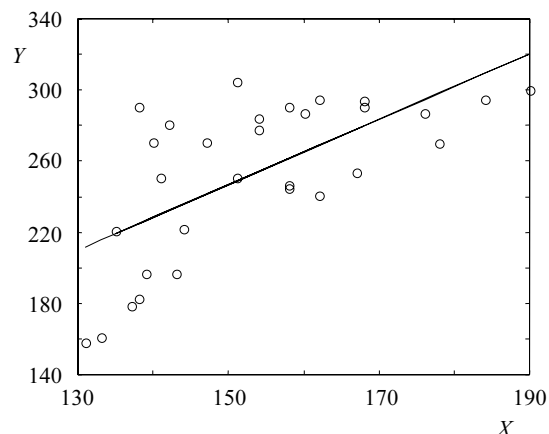
přestože nemusí platit, že hodnoty x_i mají v populaci normální rozdělení. Spodní hranice velikosti vzorku je ohraničena velikostí $n = 10$ (cit.⁹).

Prvním krokem zpracování experimentálních výsledků uvedených v tabulce I v praxi často bývá určení korelačních koeficientů lineární regresní závislosti obou hodnocených metod, kde jako hodnot x bylo použito výsledků dosažených referenční metodou a jako hodnot y výsledků dosažených hodnocenou metodou 1 nebo metodou 2. Lineárně regresní závislost zjištěná pro hodnocenou metodu 1 vůči metodě referenční uvádí obrázek 3 a závislost pro hodnocenou metodu 2 vůči metodě referenční obrázek 4. Charakteristické údaje vypočtených lineárně regresních závislostí jsou uvedeny v tabulce II.

Z výsledků uvedených dále v tabulce II vyplývá, že obě hodnocené metody vykazují velmi malou hodnotu korelačního koeficientu. Pouhým porovnáním jejich velikostí lze dojít k závěru, že hodnocená metoda 2 poskytuje lepší výsledky.

3.2. Hodnocení správnosti

K hodnocení správnosti údajů kontinuálního měření lze přistoupit jen po shromáždění dostatečně velkého náhodného vzorku sledované populace. Správnost těchto údajů lze pak hodnotit pouze statisticky jako těsnost shody mezi výsledkem měření AMS a přijatou referenční metodou. K posouzení této



Obr. 4. Graf lineární regresní závislosti výsledků hodnocené metody 2 na výsledcích referenční metody

Tabulka II

Charakteristika hodnocených metod 1 a 2 provedená na základě lineárně regresních závislostí výsledků hodnocených metod na výsledcích referenční metody – viz rovnice (4)

Charakteristika	Značka	Metoda	
		1	2
Korelační koeficient	r	0,416 0	0,655 5
Průměrik regresní přímky	b_0	25,66	-29,02
Směrnice regresní přímky	b_1	0,799	1,838
Reziduální součet čtverců	S_0	21 879	32 194
Odhad směrodatné odchylky	s	28	33,9
Odhad rozptylu	s^2	781	1 150

shody byl použit soubor statistických metod zahrnujících metodu pro ověřování správnosti údajů měření kvality venkovního ovzduší⁵ (metoda lineární regrese), dvou parametrických testů (z -test a t -test) a konečně jednoho neparametrického testu (Wilcoxonův test). Ověření účinnosti použitých statistických metod a omezující podmínky jejich použití lze ověřit na konkrétním příkladě.

3.2.1. Lineární regrese

Předpokládáme platnost prvních dvou předpokladů uvedených v části 2.1. Pro volbu strategie výpočtu je třeba nejprve určit druh závislosti rozptylu výsledků hodnocené metody na velikosti měřené hodnoty. To lze jednoduše provést vynesením absolutních hodnot reziduí $|r_i|$ proti hodnotám x_i , kde $r_i = y_i - \hat{y}_i$.

U hodnocené metody 1 předpokládáme, že rozptyl na regresní přímce na proměnné veličině, tj. hodnotě x , nezávisí. Výpočtem lze zjistit, že nerovnice (5) a (6) ani v tomto případě, kdy hodnota rozptylu na regresní přímce na proměnné veličině nezávisí, neplatí. To znamená, že koeficienty regresní přímky se významně odlišují od ideálních hodnot. Pro každou z hodnot naměřených hodnocenou metodou 1 lze určit využitím vztahu (7) velikost systematické chyby Δy . Celková hodnota nejistoty

každého z výsledků měření se při velikosti faktoru pokrytí $k = 2$ vypočítá z rovnice (8) (cit. 6). Hodnota nejistoty kolísá pro daný soubor výsledků okolo průměrné hodnoty $57,2 \text{ mg.m}^{-3}$, s maximální hodnotou $61,3 \text{ mg.m}^{-3}$ a minimální hodnotou $55,9 \text{ mg.m}^{-3}$. Podíl nejistoty a průměrné hodnoty obsahu NO stanovené hodnocenou metodou 1, která činí $148,3 \text{ mg.m}^{-3}$, nabývá relativní hodnoty asi 39 %.

U hodnocené metody 2 předpokládáme, že rozptyl na regresní přímce obecně závisí na proměnné veličině, tj. na hodnotě x . Výpočtem lze zjistit, že nerovnice (5) v tomto případě neplatí. To znamená, že alespoň jeden z koeficientů regresní přímky se významně odlišuje od ideální hodnoty. Pro každou z hodnot naměřených hodnocenou metodou 2 lze určit využitím vztahu (7) velikost systematické chyby Δy . Celková hodnota nejistoty každého z výsledků měření se při velikosti faktoru pokrytí $k = 2$ vypočítá z rovnice (8). Hodnota nejistoty kolísá pro daný soubor výsledků kolem průměrné hodnoty $210,1 \text{ mg.m}^{-3}$ s maximální hodnotou $266,5 \text{ mg.m}^{-3}$ a minimální hodnotou $175,8 \text{ mg.m}^{-3}$. Podíl nejistoty a průměrné hodnoty obsahu NO stanovené hodnocenou metodou 1, která činí $253,3 \text{ mg.m}^{-3}$, nabývá relativní hodnoty asi 83 %.

3.2.2. Parametrické a neparametrické testy

Parametrické i neparametrické testy shodně pracují s rozdílem párových hodnot, tzn. že vycházejí z vektoru odchylek výsledků párových měření d_i charakterizovaných průměrem \bar{d} a rozptylem s_d^2 . Tyto hodnoty získané výpočtem z hodnot uvedených v tab. II jsou přehledně uvedeny v tab. III. Volba vhodného parametrického testu závisí na velikosti souboru výsledků. Vzhledem k velikosti testovaného souboru $n = 30$ lze použít jak testu pro velké soubory ($n \geq 30$), tzn. t -test, tak testu pro malé soubory ($10 < n < 30$). V této souvislosti je zajímavé zjistit, zda uvedený rozsah vyhovuje podle rovnice (11) a (12) podmínce nutné velikosti souboru pro dosažení zvolených hladin významnosti $\alpha = 0,05$ a $\beta = 0,1$.

Tabulka III

Tabulka odchylek d_i vypočtených z naměřených údajů

Pořadí i	d_i metoda		Pořadí i	d_i metoda	
	1	2		1	2
1	-4	-27	16	-1	-111
2	-4	-28	17	-2	-123
3	1	-42	18	-2	-127
4	3	-45	19	136	-124
5	3	-58	20	-4	-124
6	5	-54	21	29	-126
7	9	-89	22	26	-133
8	-6	-110	23	21	-133
9	-5	-86	24	17	-130
10	-10	-78	25	11	-154
11	1	-87	26	5	-139
12	1	-87	27	-8	-153
13	4	92	28	-22	-131
14	5	-110	29	-21	-100
15	-3	-111	30	-27	-79

Vezmeme-li jako základ pro výpočet významné odchylky δ hodnotu 12 % velikosti průměru souboru výsledků referenční metody $\bar{x} = 153,6$, která činí 18,5, lze vypočítat, že při velikosti rozptylů obou metod $\sigma_R^2 = 247,5$ a $\sigma_I^2 = 912,3$ a hodnotách jednotkové normalizované odchylky $z_\alpha = 1,645$ a $z_\beta = 1,282$ pro dané hodnoty α a β činí potřebná velikost vzorku právě $n = 30$.

z-Test

Oboustranným z -testem testujeme nulovou hypotézu $H_0 : \mu_d = 0$. Výpočtem statistiky z rovnice (9) získáme pro parametry charakterizující obě hodnocené metody výsledky uvedené v tab. IV. Vyplyvá z nich, že odchylky zjištěné paralelním měřením referenční metodou a hodnocenou metodou 1 jsou způsobeny jen náhodnými chybami. Měření hodnocenou metodou 2 je zatíženo chybami systematickými.

t-Test

Oboustranným t -testem testujeme nulovou hypotézu $H_0 : \mu_d = 0$. Výpočtem statistiky t (rovnice (13)) získáme pro parametry charakterizující obě hodnocené metody výsledky uvedené v tab. V. Vyplyvá z nich, že odchylky zjištěné paralelním měřením referenční metodou a hodnocenou metodou 1 jsou způsobeny jen náhodnými chybami. Měření hodnocenou metodou 2 je zatíženo chybami systematickými.

Tabulka IV

Výsledky z -testu získané pro obě hodnocené metody získané pro hladiny významnosti $\alpha = 0,05$ a $\beta = 0,1$

Parametr	Značka	Metoda	
		1	2
Průměr odchylek	\bar{d}	5,27	-99,7
Směrodatná odchylka	s	27,65	35,8
Počet párových měření	n	30	30
Statistika	$ z $	1,044	15,24
Teoretická hodnota statistiky z ($\alpha = 0,05, \beta = 0,1$)	z_t	1,96	1,96

Tabulka V

Výsledky t -testu získané pro obě hodnocené metody získané pro hladiny významnosti $\alpha = 0,05$ a $\beta = 0,1$

Parametr	Značka	Metoda	
		1	2
Průměr odchylek	\bar{d}	5,27	-99,7
Směrodatná odchylka	s	27,65	35,8
Počet párových měření	n	30	30
Statistika	$ t $	1,044	15,24
Počet stupňů volnosti	v	29	29
Teoretická hodnota statistiky t ($\alpha = 0,05, \beta = 0,1$)	T_t	2,045	2,045

Neparametrický test

Podobně jako parametrické testy párových proměnných i neparametrické testy vycházejí z hodnot odchylek výsledků referenční a hodnocené metody. Nejvhodnějším testem shody je Wilcoxonův dvouvýběrový znaménkový test. Tímto Wilcoxonovým T -testem testujeme nulovou hypotézu $H_0: \mu_d = 0$. Platí-li tato hypotéza, lze očekávat, že součet pořadí pozitivních odchylek (T_+) se bude blížit součtu pořadí negativních odchylek (T_-). Z rovnice:

$$T = \min(T_+, T_-) \quad (15)$$

se vypočte hodnota T kritéria a porovná s kritickou hodnotou tohoto kritéria pro danou velikost vzorku n a zvolenou hladinu významnosti α . Z vypočtených hodnot odchylek d_i uvedených v tabulce VII získáme pro obě hodnocené metody hodnoty součtu pořadí dvouvýběrového znaménkového Wilcoxonova T -testu. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tab. VI.

Tabulka VI

Hodnoty součtu pořadí dvouvýběrového znaménkového Wilcoxonova T -testu

Hodnota součtu pořadí	Metoda	
	1	2
T_+	253,75	0
T_-	206,25	465
T	206,25	0

Je-li vypočtená hodnota T kritéria rovna nebo je menší než tabelovaná kritická hodnota T_{krit} , je nulová hypotéza odmítnuta. Pro $n = 30$ a $\alpha = 0,05$ platí $T_{krit} = 137$. Z údajů uvedených v tab. VI vyplývá, že u hodnocené metody 1 je nulová hypotéza přijata, zatímco u hodnocené metody 2 je odmítnuta. Soubory výsledků referenční metody a hodnocené metody 1 tedy představují dva náhodné výběry z téže populace.

4. Závěr

Správnost údajů kontinuálního měření nelze provést na základě hodnocení velikosti korelačního koeficientu charakterizujícím závislost výsledků hodnocené i referenční metody.

Analýza regresní závislosti výsledků hodnocené metody jako funkce výsledků metody referenční vychází z předpokladů, že mezi uvedenými soubory naměřených výsledků existuje lineární nebo jiná matematicky známá závislost a chyba měření hodnocené metody má normální rozdělení. Tyto předpoklady však v daném případě nemusí platit, zvláště je-li hodnocená metoda zatížena systematickou chybou.

Poměrně jednodušší postup spočívá v použití parametrických testů. Je založen na předpokladu, že výsledky hodnocené metody jsou zatíženy pouze náhodnými chybami. Pro velké soubory párových hodnot ($n \geq 30$) mohou mít výsledky referenční metody jakékoli rozdělení. Pomocí z -testu lze ověřit platnost výchozího předpokladu o náhodném charakteru chyb

výsledků hodnocené metody. Je-li k dispozici malý soubor těchto párových hodnot, tj. $10 < n < 30$, musí být splněny další výchozí předpoklady. Výsledky referenční metody musí mít normální rozdělení a rozptýly obou souborů hodnot, tzn. výsledků hodnocené a referenční metody, musí být shodné. Platnost výchozího předpokladu o náhodném charakteru chyb výsledků hodnocené metody lze v tomto případě ověřit t -testem.

Alternativou parametrických testů jsou neparametrické testy, jejichž cílem je určení, zda pozorované odchylky výsledků hodnocené a referenční metody jsou významné či nikoliv. Nejvhodnější z nich, Wilcoxonův dvouvýběrový znaménkový test, zcela opomíjí předpoklad normálního rozdělení výsledků podobně jako parametrický z -test. Pro soubory párových hodnot v širokém rozmezí velikostí ($n > 10$) lze tímto testem ověřit platnost výchozího předpokladu o náhodném charakteru chyb výsledků hodnocené metody.

Postup ověření správnosti údajů kontinuálního měření by měl sestávat z posloupnosti několika kroků. Nejprve by měla být posouzena závislost $y_i = f(x_i)$ s cílem přibližně (kvalitativně) určit význam jednotlivých druhů chyb. Dalším nezbytným krokem musí být exaktní řešení problému. To spočívá v použití Wilcoxonova dvouvýběrového znaménkového testu. Tento neparametrický test je pro účely ověřování správnosti údajů kontinuálního měření nejvýhodnější.

Hodnocení správnosti údajů kontinuálního měření je po teoretické i praktické stránce řešitelným problémem. Otázkou zůstává realizace v praxi. Na základě našich zkušeností v této oblasti lze jednoznačně konstatovat, že pro tento úkol je třeba odborné způsobilosti nejen ve smyslu zákona¹, ale i odborné způsobilosti vycházející z teoretického a technického zázemí. Toto zázemí mohou v České republice poskytnout jen autorizované laboratoře při vědeckých institucích jako jsou vysoké školy, ústavy Akademie věd ČR nebo autorizované laboratoře, které vznikly z těchto institucí a pokračují ve výzkumu v oblasti ochrany ovzduší, tzn. mají k řešení diskutovaného problému potřebné personální předpoklady.

LITERATURA

1. Zákon č. 309 ze dne 9.7.1991 o ochraně ovzduší před znečišťujícími látkami (zákon o ovzduší). Sbírka zákonů č. 309/1991.
2. Vyhláška MŽP č. 270 ze dne 7.10.1993 o způsobu zjišťování emisí a o technických prostředcích pro jejich měření u velkých a středních zdrojů znečišťování. Sbírka zákonů č. 270/1993.
3. Vyhláška MŽP č. 117 ze dne 12.5.1997, kterou se stanovují emisní limity a další podmínky provozování stacionárních zdrojů znečišťování a ochrany ovzduší. Sbírka zákonů č. 117/1997.
4. Horwitz W., Kamps L. R., Boyer K. W.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 62, 1344 (1980).
5. ISO 13 752: Air Quality – Assessment of Uncertainty of a Measurement Method under Field Conditions Using a Second Method as Reference. International Organization for Standardization, Geneve 1998.
6. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. International Organization for Standardization, Geneve 1993.

7. Massart D. L., Vandeginste B. G. M., Deming S. N., Michotte Y., Kaufman L.: *Chemometrics*. Elsevier, Amsterdam 1988.
8. Siegel S.: *Nonparametric Statistics for the Behavioral Sciences*, str. 178. McGraw-Hill, New York 1956.
9. IUPAC: *Compendium of Analytical Nomenclature*. Pergamon Press, Oxford 1978.

F. Skácel, V. Tekáč, and T. Bičák (*Department of Gas Technology, Coking Chemistry and Air Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Assessment of Uncertainty of an Automated System Monitoring Emissions of a Stationary Source Using a Second Method as Reference**

The measurement uncertainties of an automated system monitoring emissions of a stationary source are evaluated in

practice using various methods. The most common is calculation of correlation coefficients for two obtained sets of results, i.e., for the evaluated and reference methods. This solution often brings erroneous findings. Another approach consists in the use of linear regression methods. It is assumed that there is a linear relation between the measured pairs resulting from the evaluated and reference methods. The uncertainty of a monitored value is derived from the regression function and the variance function. Another method should be found in the case when the assumption is not valid or when the standard deviation of the reference sample is not negligible. A procedure for large samples and for any distribution of results of the reference method is the use of parametric *z*-test or *t*-test for small samples and normally distributed results of the reference method. An alternative method is the non-parametric Wilcoxon matched-pair signed-rank test. All the mentioned procedures were tested on sets of experimental results.

Ústav anorganické chemie VŠCHT Praha

přijme

vědecko-výzkumného pracovníka

s perspektivou zapojení do výuky

Nabízíme: zajímavou vědeckou práci v oblasti chemie pevných látek nebo chemie koordinačních sloučenin, možnost zahraniční spolupráce, práce s mladými lidmi, možnost případného doktorského studia.

Požadujeme: vzdělání chemického zaměření, předpoklady pro vědeckou a pedagogickou práci

Předpokládaný nástup: konec roku 2000, začátek 2001

Bližší informace: Ústav anorganické chemie VŠCHT Praha
doc. Ing. V. Flemr, CSc., tel. 2435 4129
doc. Ing. O. Smrčková, CSc., tel. 2435 4051