

Přehledný referát

PLÁNOVÁNÍ EXPERIMENTŮ

JAROSLAV FIALA, JARMILA FIALOVÁ

Ústřední výzkumný ústav ŠKODA, 316 00 Pízeň

ÚVOD

Plánováním experimentů se rozumí řízení (navrhování, uspořádání) pokusů za účelem jejich optimalizace, když mechanismus zkoumaných procesů není dost přesně znám. Optimalizací se sleduje jednak efekt hospodárnosti experimentů (ať již z hlediska času, rozsahu prací či nákladů), jednak to, aby závěry formulované na základě výsledků těchto pokusů byly dostatečně spolehlivé. Algoritmus řízení experimentu (plán) se konstruuje s přihlédnutím k cíli zkoumání a počátečním informacím o mechanismu pozorovaného jevu.

Plány jsou dvojího druhu: apriorní (finitní, formulované jednoznačně před zahájením pokusů) a postupné (adaptivní, iterační, rekurzivní). Historicky se jako první zformulovala koncepce apriorních plánů: zakladatelem této disciplíny byl anglický statistik Sir Ronald A. Fisher (1900—1962) a za oficiální datum jejího vzniku se pokládá rok 1935, kdy vyšla Fisherova monografie „The Design of Experiments“ [1]. Při postupných plánech se experimenty rozčlení podle předem stanoveného algoritmu na menší série pokusů a po skončení každé jednotlivé dílčí série experimentů se rozhoduje o dalším postupu: svým pojetím (zpětnovazební regulace) patří řízení experimentů podle koncepce postupného plánu do kybernetiky.

Abychom zařadili předmět disciplíny „plánování experimentů“ do kontextu jiných metodik (oborů), vyjdeme z obecného matematického modelu základního problému (přírodních) věd:

$$f(\mathbf{x}) = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \stackrel{\perp}{=} \min;$$

hledá se zákonitost (funkce f), tedy vztah, který platí mezi veličinami x_1, x_2, \dots, x_k , jež jsou dostupné pozorování. Jediná možná cesta řešení tohoto problému vede přes rozvoj hledané, neznámé funkce $f(\mathbf{x})$ a její vyjádření superpozicí nějakých známých funkcí $f_i(\mathbf{x})$ na vyhledání koeficientů $p_1, p_2, \dots, p_m, \dots$ tohoto rozvoje

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^m p_i f_i(\mathbf{x}) = g(x_1, x_2, \dots, x_k; p_1, p_2, \dots, p_m) = \\ &= g(\mathbf{x}; \mathbf{p}) \stackrel{\perp}{=} \min; \end{aligned}$$

tedy hledají se hodnoty parametrů p_1, p_2, \dots, p_m , které minimalizují hodnotu výrazu

$$g(x_1, x_2, \dots, x_k; p_1, p_2, \dots, p_m),$$

přičemž g je známá funkce. Proveďte se řada měření veličin x_1, x_2, \dots, x_k a hledané hodnoty parametrů p_1, p_2, \dots, p_m se určí ze soustavy rovnic (vztahů)

$$\begin{aligned} g(x_{11}, x_{21}, \dots, x_{k1}; p_1, p_2, \dots, p_m) &\stackrel{\perp}{=} \min \\ g(x_{12}, x_{22}, \dots, x_{k2}; p_1, p_2, \dots, p_m) &\stackrel{\perp}{=} \min \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ g(x_{1n}, x_{2n}, \dots, x_{kn}; p_1, p_2, \dots, p_m) &\stackrel{\perp}{=} \min \end{aligned} \quad (1)$$

kde x_{ij} je hodnota i -té měřené veličiny získaná při j -tém měření ($i = 1, 2, \dots, k; j = 1, 2, \dots, n$). Řešení problému (1) při daných hodnotách $x_{11}, x_{21}, \dots, x_{kn}$ určených experimentem je předmětem regresní analýzy resp. vyrovnávacího počtu. Předmětem plánování experimentů je optimalizace výběru měřených hodnot $x_{11}, x_{21}, \dots, x_{kn}$, tedy v zásadě rozhodování o tom, „v kterých bodech se má měřit“. Přitom optimalizací se myslí pokaždé něco jiného, podle toho, jaký konkrétní problém se řeší.

Různé přístupy k plánování experimentů a metody, jichž se přitom používá, jsou popisovány v jednotlivých kapitolách tohoto článku.

HLEDÁNÍ OPTIMÁLNÍ ODEZVY

Cílem experimentů bývá často nalezení podmínek maximální odezvy zkoumaného systému (maximální výtěžnosti dané reakce). Volíme hodnotu veličiny x v oboru $x \in \langle a, b \rangle$ a měříme odezvu $y = y(x)$. Přitom můžeme postupovat po krocích:

$$x_1 = a; x_2 = a + \Delta; x_3 = a + 2\Delta; \dots; x_n = a + (n - 1)\Delta = b. \quad (2)$$

Má-li závislost $y = y(x)$ v intervalu $x \in \langle a, b \rangle$ jediné maximum, vyžaduje určení jeho polohy s předepsanou chybou Δ až

$$n_1 = \frac{b - a}{\Delta} \quad (3)$$

měření.

Počet nezbytných měření (a náklady s tím spojené) lze podstatně zmenšit, když hodnoty x , pro které měříme odezvu $y = y(x)$, volíme například podle následujícího plánu [2, 3]:

$$\begin{aligned} x_1 = \alpha_1 = a; x_2 = \beta_1 = b; x_3 = \alpha_2; \\ x_4 = \beta_2; \dots; x_{2n-1} = \alpha_n; x_{2n} = \beta_n, \end{aligned} \quad (4)$$

kde pro $i = 1, 2, \dots, n - 1$ vypočteme hodnoty A_i a B_i

$$A_i = \beta_i - 0,618 (\beta_i - \alpha_i); B_i = \alpha_i + 0,618 (\beta_i - \alpha_i)$$

a stanovíme

$$\begin{aligned} \alpha_{i+1} &= \begin{cases} A_i & \dots \text{ je-li } y(A_i) < y(B_i), \\ \alpha_i & \dots \text{ je-li } y(A_i) \geq y(B_i), \end{cases} \\ \beta_{i+1} &= \begin{cases} \beta_i & \dots \text{ je-li } y(A_i) < y(B_i), \\ B_i & \dots \text{ je-li } y(A_i) \geq y(B_i). \end{cases} \end{aligned}$$

Místo výrazu (3) dostáváme v tom případě pro počet n_2 měření, která je nutno vykonat, vztah

$$n_2 = f\left(\frac{b - a}{\Delta}\right) \quad (5)$$

(tab. I), takže máme-li např. určit polohu maxima funkce $y = y(x)$ s chybou Δ nepřevyšující

$$\frac{b - a}{5473} \doteq 2 \cdot 10^{-4}(b - a)$$

musíme provést až 5473 měření postupujeme-li podle (2), zatímco při plánu (4) stačí k dosažení téže přesnosti pouhých 20 měření.

Tabulka I

Počet měření n_1 resp. n_2 nezbytných pro určení polohy extrému unimodální závislosti na intervalu $\langle a, b \rangle$ s předepsanou chybou Δ , postupujeme-li při experimentu podle plánu (2), resp. podle plánu (4)

$n_1 = \frac{b-a}{\Delta}$	1	2	3	4	7	11	17	28	45	72
$n_2 = f\left(\frac{b-a}{\Delta}\right)$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

$n_1 = \frac{b-a}{\Delta}$	117	189	305	494	799	1 292	2 091	3 383	5 473
$n_2 = f\left(\frac{b-a}{\Delta}\right)$	12	13	14	15	16	17	18	19	20

Při hledání maxima (minima) veličin, jež závisí na větším počtu proměnných, se dobře osvědčuje tzv. simplexová metoda [3—5]: Změříme hodnoty maximalizované veličiny

$$y = y(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

ve vrcholech pravidelného simplexu (geometrický útvar definovaný $k + 1$ body, jež jsou od sebe po dvojicích stejně vzdáleny: dvojrozměrný pravidelný simplex je rovnostranný trojúhelník, třírozměrný pravidelný simplex je pravidelný čtyřstěn) a vrchol s nejmenší hodnotou y promítneme přes těžiště simplexu tak daleko, aby jeho průmět se zbývajícími vrcholy tvořil opět pravidelný simplex. V novém simplexu znovu vyhledáme vrchol s nejnižší hodnotou maximalizované veličiny, promítneme jej přes těžiště nového simplexu atd. Tímto způsobem se rychle přiblížíme k hledanému maximu, což se projeví tak, že hodnoty veličiny y ve vrcholech posledního simplexu se od sebe nebudou příliš lišit. Počet nezbytných měření je při simplexovém plánování experimentu (obr. 1a) podstatně nižší, než kdybychom proměřovali krok po kroku hodnoty maximalizované funkce v celém oboru nezávisle proměnných (obr. 1b).

Zrychlení simplexového algoritmu se dosáhne modifikací [6, 7] podle obr. 2: Je-li ve výchozím simplexu ABC $y(A) < y(B) < y(C)$, pak nový simplex (obecně už ne pravidelný) bude:

$$BCE \dots \text{je-li } y(C) < y(D);$$

$$BCD \dots \text{je-li } y(B) < y(D) < y(C);$$

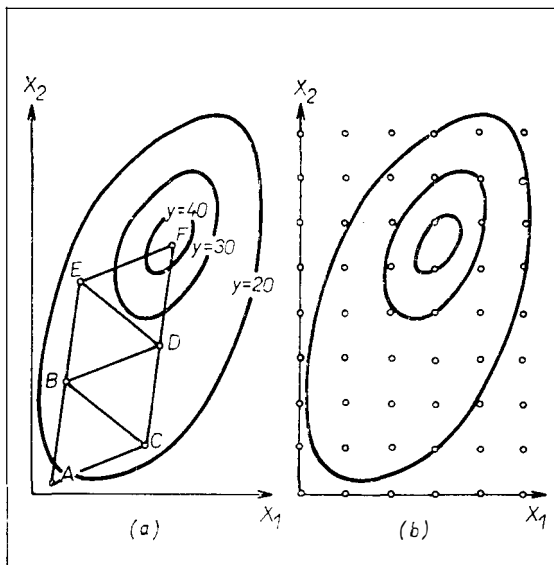
$$BCF \dots \text{je-li } y(A) < y(D) < y(B);$$

$$BCG \dots \text{je-li } y(D) < y(A).$$

Přitom $\overline{SD} = \overline{SA}$ a

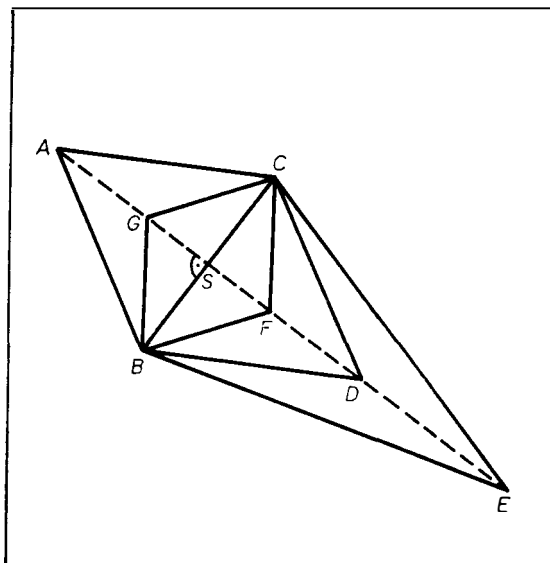
$$\beta = \frac{\overline{SG}}{\overline{SA}} = \frac{\overline{SF}}{\overline{SA}} < 1; \gamma = \frac{\overline{SE}}{\overline{SA}} > 1$$

jsou volitelné parametry.



Obr. 1. Plánování experimentu, jehož cílem je vyhledání maxima výtěžnosti reakce y , která závisí na teplotě (x_1) a pH (x_2):

a) simplexový postup; b) konvenční postup — proměření celého souboru proměnlivosti parametrů x_1 a x_2 v síti bodů. Body $[x_1, x_2]$, v nichž se provádí měření veličiny $y = y(x_1, x_2)$, jsou označeny kroužky a v případě simplexového postupu ještě písmeny A, B, ..., F podle pořadí, v němž jsou měření prováděna.



Obr. 2. Transformace simplexu ABC.

VOLBA MĚŘENÝCH BODŮ

Při sekvenčním měření spekter různého druhu (viditelných, infračervených, Ramanových, rentgenových — emisních i absorpčních, Mössbauerových atd.) určuje se hodnota detegovaného signálu I v závislosti na vlnové délce (energii) λ , která se mění spojitě nebo po krocích. Čím rychleji měníme λ (čím delší jsou kroky $\Delta\lambda$, resp. čím kratší je doba měření I pro jedno nastavení λ), tím dříve je měření hotovo, a tím nižší je kvalita (rozlišovací schopnost, citlivost, přesnost) změřeného spektra. Proto musíme při volbě postupu (plánování) experimentu brát v úvahu nároky na kvalitu měřeného spektra i hodinové provozní náklady spektrografu. Kromě toho záleží na individuálním charakteru daného konkrétního spektra. Někdy je výhodné provést měření nadvakrát: první měření je rychlé a poskytne přehlednou informaci o rozdělení linií ve spektru; druhé měření pak omezíme jenom na ty oblasti spektra, kde je vysoká hustota linií, překrývající se linie resp. linie, na jejichž přesné poloze, výšce či tvaru nejvíce záleží — a tyto oblasti proměříme důkladně (λ měníme pomalu) [8].

Při studiu polykomponentních soustav se měří sledovaná vlastnost (y) v závislosti na složení, to jest na koncentracích (x_1, x_2, \dots, x_k) jednotlivých komponent soustavy. Obvykle se tato závislost (diagram „složení—vlastnost“)

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (6)$$

stanovuje v síti bodů, které hustě vyplňují zkoumaný obor koncentrací, což vyžaduje velký počet měření. Tak například v práci [9] byla zjišťována závislost žáruvzdornosti y určité chromikové slitiny na složení směsi kysličníků Al_2O_3 (koncentrace x_1), Cr_2O_3 (koncentrace x_2) a SiO_2 (koncentrace x_3), jíž se sytil povrch slitiny (obr. 3a). Aby se určila žáruvzdornost pro všechny směsi obsahující 0%, 10%, 20%, ..., 90% a 100% každé složky, bylo by třeba provést 66 měření (na obr. 3b jsou označena příslušná složení kroužky).

Velké úspory počtu nezbytných měření se dosáhne, když zkoumanou závislost (6) aproximujeme empirickým polynomem, např.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3. \quad (7)$$

Hodnoty koeficientů b_i se určí metodami regresní analýzy [10—12], k čemuž stačí poměrně malý počet měření — v případě polynomu (7) alespoň osm měření $\{x_1(1), x_2(1), x_3(1), y(1)\}$, $\{x_1(2), x_2(2), x_3(2), y(2)\}$, ..., $\{x_1(8), x_2(8), x_3(8), y(8)\}$. Je-li vážený součet čtverců

$$S = \sum_{i=1}^8 w_i F_i^2$$

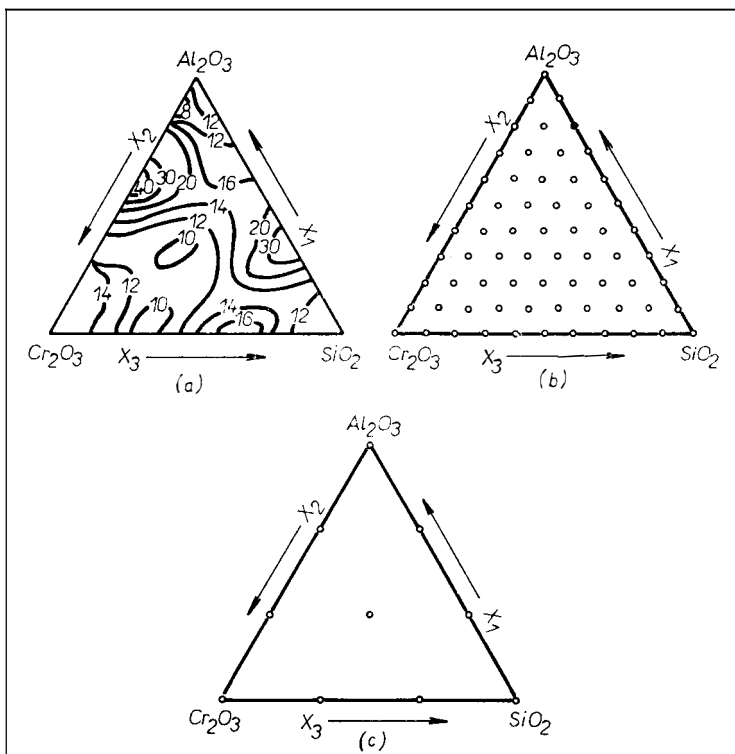
reziduí

$$F_i = y(i) - b_0 - b_1x_1(i) - b_2x_2(i) - \dots - b_{23}x_2(i)x_3(i)$$

menší než 95%ní kvantil Pearsonova rozdělení χ^2 s $\nu = n - r$ stupni volnosti [13] (n je počet měření, r je počet odhadovaných regresních koeficientů, takže v našem konkrétním případě $\nu = 8 - 7 = 1$), pokládáme aproximaci (7) za adekvátní na hladině významnosti 5% [14—16]. (Jako váhová funkce se používá veličina

$$w = \left\{ \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)^2 \sigma_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)^2 \sigma_{x_2}^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_3} \right)^2 \sigma_{x_3}^2 \right\}^{-1},$$

kde σ_y^2 , $\sigma_{x_1}^2$, $\sigma_{x_2}^2$ a $\sigma_{x_3}^2$ jsou odhady rozptylů měřených veličin y , x_1 , x_2 a x_3 . Aproximační polynom se v tom případě zpravidla dobře shoduje se skutečně na-



Obr. 3. Závislost žáruvzdornosti [gm^{-2}] chromnikové slitiny na složení sytící směsi kyslíčků (a); kroužky označují složení směsí, pro které se měří žáruvzdornost při konvenčním plánování experimentu (b) a při aproximaci závislosti empirickým polynomem (c).

měřenými hodnotami v celém koncentračním oboru. Není-li aproximace (7) uspokojivá, proměříme větší množství směsí, zvýšíme stupeň empirického polynomu anebo rozčleníme oblast měřených veličin na menší podoblasti a v nich aproximujeme zkoumanou závislost polynomem původního tvaru (7), jehož koeficienty budou však pro každou podoblast obecně jiné. Kterýmkoli z těchto opatření se sice počet nezbytných měření zvýší, obvykle však zůstane podstatně nižší než při konvenčním plánování (obr. 3c).

K tomu, aby byla aproximace určované závislosti co nejlepší, lze přispět vhodným výběrem proměřovaných bodů. Rozdíly mezi jednotlivými způsoby výběru, jak jsou doporučovány ve speciální literatuře [17—22], nebývají však pro praxi příliš významné; podstatné je radikální snížení počtu měření při přechodu od stanovování sledované závislosti v husté síti bodů k určování malého počtu koeficientů aproximačního polynomu.

URČOVÁNÍ ROZSAHU EXPERIMENTU

Hlavním problémem při návrhu komparativních experimentů je správně odhadnout počet měření (rozsah výběru). Chceme-li například porovnat dva způsoby zpracování A a B (třeba dvě výrobní technologie) pokud se týče jejich vlivu na

určitou měřitelnou veličinu x (obr. 4) a přesvědčivě dokumentovat jejich rozdílnost, musíme proměřit alespoň tolik vzorků zpracovaných oběma způsoby (n), aby rozptyl výběrových průměrných hodnot \bar{x}_A a \bar{x}_B při těch dvou způsobech zpracování nepřevyšoval jejich rozdíl.

Konkrétně, nemá-li například variační koeficient výběrového průměru měření c převyšovat 10% poměrného rozdílu

$$\alpha = \frac{2|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\bar{x}_A + \bar{x}_B},$$

musí být [23]

$$n \geq 2 \cdot \left(\frac{K}{c}\right)^2, \tag{8}$$

kde K je výběrový variační koeficient měřené veličiny x a

$$c = \frac{1}{10} \cdot \alpha = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{5(\bar{x}_A + \bar{x}_B)}. \tag{9}$$

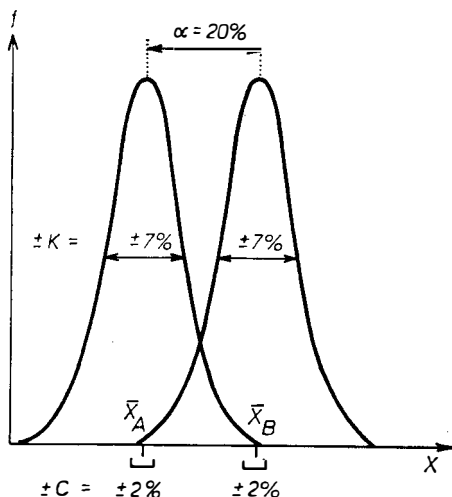
Pro výpočet n podle vzorců (8) a (9) potřebujeme znát hodnoty K a α , popř. \bar{x}_A a \bar{x}_B , které odhadneme na základě předběžného experimentu malého rozsahu m pomocí vzorců

$$\bar{x}_A = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m f_{Ai} \cdot x_i,$$

$$\bar{x}_B = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m f_{Bi} \cdot x_i,$$

$$K = \frac{1}{2\bar{x}_A} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m f_{Ai}(x_i - \bar{x}_A)^2}{m-1}} + \frac{1}{2\bar{x}_B} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m f_{Bi}(x_i - \bar{x}_B)^2}{m-1}}.$$

(f_{Ai} resp. f_{Bi} je četnost výskytu měřené hodnoty x_i při zpracování A resp. B).



Obr. 4. Rozsah komparativního experimentu; x je hodnota sledované veličiny, f_A a f_B jsou četnosti hodnot naměřených při zpracování A a B , \bar{x}_A a \bar{x}_B jsou příslušné výběrové průměry.

Tak v případě ilustrovaném na obr. 4 bylo předběžným experimentem zjištěno, že při zpracování B se dostává hodnota x asi 20% ($= \alpha$) vyšší než při zpracování A a dále, že výběrový variační koeficient měření x je při obojím zpracování asi 7% ($= K$). Počet měření n (rozsah experimentu) nezbytný k tomu, abychom v tomto případě mohli rozdílnost zpracování A a B přesvědčivě dokumentovat (aby variační koeficient výběrového průměru měření c nepřevyšoval

$$\frac{1}{10} \cdot \alpha = \frac{1}{10} \cdot 20 = 2\%,$$

určíme podle vzorce (8):

$$n \geq 2 \cdot \left(\frac{7}{2}\right)^2 = 24,5.$$

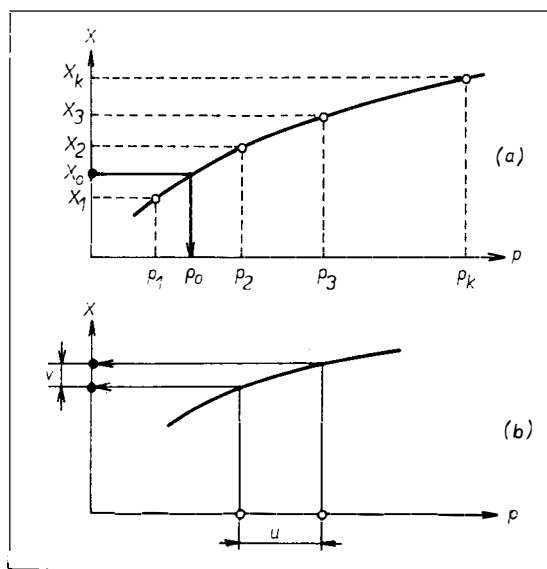
VYUŽITÍ POČÍTAČOVÉ SIMULACE

Přírodní zákon vyjadřující vztah

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = 0$$

mezi měřenými veličinami \mathbf{x} a hledanými parametry \mathbf{p} zkoumaných systémů či procesů, bývá někdy „nesymetrický“ v tom smyslu, že stanovení \mathbf{p} na základě změřených hodnot \mathbf{x} (tedy analýza naměřených dat)

$$\mathbf{p} = \Phi(\mathbf{x})$$



Obr. 5. Využití počítačové simulace při plánování experimentů.

- (a) Náhraza přímé analýzy simulací odezvy: $\circ \dots$ odezva simulovaná pro hodnoty p_1, p_2, \dots, p_k parametru p ; $\bullet \dots$ naměřená data x_0 a jejich interpretace p_0 pomocí křivky simulované odezvy.
 (b) Odhad požadované přesnosti měření na základě simulace odezvy: má-li se dosáhnout rozlišení určovaných parametrů u , nesmí chyba měření přesáhnout v .

je mnohem obtížnější (nákladnější) než výpočet \mathbf{x} pro daná \mathbf{p} (tedy počítačová syntéza, simulace odezvy daného systému či procesu [24, 25])

$$\mathbf{x} = \Psi(\mathbf{p}).$$

V takovém případě se může vyplatit nasimulovat počítačem odezvu $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_k$ pro celou řadu hodnot $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_k$ a přiřazovat pak skutečně naměřeným hodnotám (\mathbf{x}_0) hledané parametry (\mathbf{p}_0) na základě porovnání \mathbf{x}_0 se simulovaným spektrem odezvy $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_k\}$ (obr. 5a). Je-li cena jedné analýzy r ,— Kčs a cena jedné simulace s ,— Kčs, pak se náklady investované do počítačové simulace odezvy navrátí po provedení

$$n = \frac{s}{r} \cdot k$$

stanovení.

Tak třeba při určování struktury látek pomocí rtg difrakce se strukturální parametry (rozměry základní buňky a polohové souřadnice atomů) stanovují na základě proměřené směrové distribuce intenzity difraktovaného záření. Takové stanovení je velice obtížné, a proto si při strukturální analýze často pomáháme porovnáním naměřeného difraktogramu s difraktogramy simulovanými počítačem pro různé hypotetické modely řešené struktury [26] (počítačová simulace difraktogramu je totiž mnohem lacinější než strukturální analýza).

Pomocí simulace můžeme také určovat, jak přesně se musí měřit, abychom dosáhli požadované přesnosti anebo rozlišení vypočtených parametrů (obr. 5b). Na základě toho lze potom plánovat uspořádání experimentu nebo volit vhodnou měřicí metodu.

DIAGNOSTIKA CHYB MĚŘENÍ

V analytické chemii se používají metody a postupy, jež v sobě mohou obsahovat mnoho různých zdrojů chyb. Je-li celkový rozptyl výsledků stanovení v daném konkrétním případě příliš velký, musíme příčinu chyb identifikovat a vhodným uspořádáním experimentu potlačit. Statistická technika používaná k diagnostice chyb se nazývá analýza rozptylu [1, 17, 23, 27—32]. Při analýze rozptylu je tedy hlavním úkolem testovat, zda určitý faktor zkoumaného jevu významně přispívá k jeho celkové neurčitosti (významně, to znamená více než všechny ostatní faktory v průměru) a kvantitativně tento příspěvek odhadnout. Prostředkem analýzy rozptylu je sestavení (naplánování) vhodného experimentu a způsob jeho vyhodnocení, jež umožní co nejefektivněji rozpoznat a kvantitativně určit vliv daného faktoru zkoumaného jevu.

Postup při analýze rozptylu budeme ilustrovat příkladem z práce [33], v níž byl testován vliv vzorkovací kyvety na chyby stanovení obsahu olova atomovou absorpční spektrofotometrií: Všech deset kyvet, jež se v laboratoři používaly, bylo postupně plněno standardním roztokem a s každou kyvetou se provedlo celkem devět měření. Hodnoty (extinkce) x_{ij} nalezené při j -tém měření s i -tou kyvetou jsou uvedeny v tabulce II. Průměrné hodnoty

$$\bar{x}_i = \frac{1}{9} \cdot \sum_{j=1}^9 x_{ij}$$

naměřené s jednotlivými kyvetami ($i = 1, 2, \dots, 10$) jsou rozptýleny kolem celkového průměru všech měření

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{90} \cdot \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1}^9 x_{ij}$$

vlivem rozdílnosti jednotlivých vzorkovacích kyvet a podílejí se na celkovém rozptylu všech naměřených hodnot

$$Q = \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1}^9 (x_{ij} - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1}^9 (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 + \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1}^9 (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

příspěvkem

$$Q_1 = \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1}^9 (\bar{x}_i - \bar{x})^2.$$

Tabulka II

Výsledky opakovaného měření extinkce standardního roztoku atomovou absorpční spektrofotometrií při použití různých vzorkovacích kyvet [33]

Číslo měření (j)	Číslo kyvet (i)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	3,104	3,126	3,084	3,060	3,196	3,120	2,886	2,982	3,252	3,009
2	3,055	2,823	2,953	2,983	2,785	3,077	2,794	3,110	2,937	3,016
3	2,908	2,758	2,896	2,940	2,902	2,926	2,719	2,933	2,933	3,020
4	3,053	2,809	2,811	2,782	2,958	2,944	2,677	2,909	2,944	2,972
5	2,893	2,667	2,915	2,844	2,935	3,031	2,752	2,984	2,781	3,036
6	2,864	2,888	2,896	3,010	2,825	2,899	2,889	2,943	3,073	2,880
7	2,919	2,831	2,823	2,857	2,863	2,928	3,034	2,736	2,944	3,013
8	2,760	2,843	2,919	2,974	2,894	2,770	2,846	2,836	2,859	2,901
9	2,992	3,019	3,031	2,952	2,890	2,880	2,850	2,855	2,975	2,971

Počet stupňů volnosti ν_1 odpovídající vlivu vzorkovací kyvet je roven počtu kyvet zmenšenému o jedničku

$$\nu_1 = 10 - 1 = 9,$$

takže střední rozptyl vlivem rozdílnosti kyvet je

$$s_1 = \frac{Q_1}{\nu_1} = 0,0214.$$

Ostatní faktory tvoří reziduální rozptyl (rozptyl hodnot naměřených při použití téže kyvet)

$$Q_2 = \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1}^9 (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = Q - Q_1$$

a příslušný počet stupňů volnosti ν_2 je roven součinu počtu kyvet a počtu měření provedených s jednou kyvetou zmenšenému o jedničku

$$\nu_2 = 10 \cdot (9 - 1) = 80,$$

takže střední rozptyl vlivem ostatních faktorů je

$$s_2 = \frac{Q_2}{\nu_2} = 0,0117.$$

Střední rozptyl způsobený kyvetami je sice poněkud větší než střední rozptyl vlivem ostatních faktorů měření

$$g = \frac{S_1}{S_2} = \frac{0,0214}{0,0117} = 1,827,$$

ale nikoli významně

$$g = 1,827 < 1,999 = F_{0,95}(\nu_1, \nu_2)$$

(95% kvantil Snedecorova rozdělení F s ν_1 a ν_2 stupni volnosti [13]). Vzorkovací kyvety tedy nemají statisticky signifikantní vliv na chyby testované metody stanovení obsahu olova.

MULTIPLEXNÍ USPOŘÁDÁNÍ POKUSŮ

Chceme-li zvýšit přesnost stanovení zkoumané veličiny x , měření opakujeme a veličinu pak odhadneme průměrem

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

naměřených hodnot (x_1, x_2, \dots, x_n); rozptyl průměru je totiž n -krát menší než rozptyl σ^2 veličiny x

$$\text{var}(\bar{x}) = \frac{\sigma^2}{n}.$$

Stanovujeme-li takto danou veličinu u m vzorků, počet nezbytných měření bude $n \cdot m$. Máme-li například stanovit termoelektrické napětí x, y, z, t čtyř termočlánků při dané teplotě a je-li rozptyl naměřené hodnoty napětí σ^2 , musíme provést čtyřicet měření

$$\begin{array}{cccc} x_1 & y_1 & z_1 & t_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 & t_2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{10} & y_{10} & z_{10} & t_{10} \end{array} \quad (10)$$

abychom odhadli termoelektrické napětí daných článků pomocí průměrů

$$\bar{x} = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} x_i; \bar{y} = \frac{1}{10} \cdot \sum_{i=1}^{10} y_i; \bar{z} = \frac{1}{10} \cdot \sum_{i=1}^{10} z_i; \bar{t} = \frac{1}{10} \cdot \sum_{i=1}^{10} t_i,$$

které mají rozptyl

$$\text{var}(\bar{x}) = \text{var}(\bar{y}) = \text{var}(\bar{z}) = \text{var}(\bar{t}) = \frac{\sigma^2}{10}.$$

Účinnost měření můžeme podstatně zvýšit při multiplexním uspořádání experimentu, tj. když místo toho, abychom měřili napětí každého termočlánku zvlášť, všechny čtyři termočlánky spojíme a změříme napětí celé soustavy termočlánků;

vzájemná polarita jednotlivých termočlánků může být buď souhlasná, nebo opačná a tak dostáváme různé možné kombinace, např.:

$$\begin{aligned} x + y + z + t &= k \\ x - y + z - t &= l \\ x - y - z + t &= p \\ x + y - z - t &= q \end{aligned} \tag{11}$$

(l je napětí soustavy čtyř termočlánků, z nichž první a třetí jsou polarizovány souhlasně a druhý a čtvrtý opačně atd). Z naměřených hodnot k , l , p a q vypočteme napětí jednotlivých termočlánků pomocí vztahů

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{4} (k + l + p + q) \\ y &= \frac{1}{4} (k - l - p + q) \\ z &= \frac{1}{4} (k + l - p - q) \\ t &= \frac{1}{4} (k - l + p - q). \end{aligned}$$

Provedeme-li měření každé z veličin k , l , p a q třikrát, můžeme hledané hodnoty odhadnout pomocí průměrů

$$\bar{k} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 k_i; \bar{l} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 l_i; \bar{p} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 p_i; \bar{q} = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 q_i$$

naměřených hodnot

$$\begin{array}{cccc} k_1 & l_1 & p_1 & q_1 \\ k_2 & l_2 & p_2 & q_2 \\ k_3 & l_3 & p_3 & q_3 \end{array} \tag{12}$$

ze vztahů

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{1}{4} (\bar{k} + \bar{l} + \bar{p} + \bar{q}) \\ \bar{y} &= \frac{1}{4} (\bar{k} - \bar{l} - \bar{p} + \bar{q}) \\ \bar{z} &= \frac{1}{4} (\bar{k} + \bar{l} - \bar{p} - \bar{q}) \\ \bar{t} &= \frac{1}{4} (\bar{k} - \bar{l} + \bar{p} - \bar{q}). \end{aligned}$$

Protože rozptyl naměřených hodnot

$$\text{var}(k) = \text{var}(l) = \text{var}(p) = \text{var}(q) = \sigma^2,$$

bude rozptyl průměrů

$$\text{var}(\bar{k}) = \text{var}(\bar{l}) = \text{var}(\bar{p}) = \text{var}(\bar{q}) = \frac{\sigma^2}{3}$$

a

$$\begin{aligned} \text{var}(\bar{x}) &= \text{var}(\bar{y}) = \text{var}(\bar{z}) = \text{var}(\bar{t}) = \\ &= \frac{1}{16} \left(\frac{\sigma^2}{3} + \frac{\sigma^2}{3} + \frac{\sigma^2}{3} + \frac{\sigma^2}{3} \right) = \frac{\sigma^2}{12} \end{aligned}$$

Při multiplexním plánování experimentu lze tedy na základě dvanácti měření (12) dosáhnout větší přesnosti stanovení (rozptyl $\sigma^2/12$) než při konvenčním postupu (rozptyl $\sigma^2/10$) na základě čtyřiceti měření (10).

Výhody multiplexního uspořádání pokusů si poprvé všiml Yates [34], který ukázal, že současným vážením několika předmětů (které klademe na levou i pravou misku vah) lze stanovit jejich hmotnost s větší přesností, než když je vážíme jednotlivě; multiplexní plány experimentů se proto také někdy označují jako váhové pokusy [35]. Způsob, jakým při váhových pokusech sdružujeme jednotlivá měření, je vyjádřen maticí soustavy (11). Volba této matice určuje účinnost experimentu (zvýšení přesnosti stanovení v porovnání s konvenčním postupem, při kterém měříme každou veličinu zvlášť). Nejúčinnější jsou pokusy s Hadamardovými maticemi [36], což jsou čtvercové matice s prvky +1 nebo -1, jejichž řádky jsou po dvojicích vzájemně ortogonální [37].

Multiplexního uspořádání se využívá při optimalizaci přenosu informací (simultánní vedení několika nezávislých signálů jedním komunikačním kanálem) [38], v zobrazovacích systémech [39] a v Hadamardově a Fourierově transformační spektroskopii [40—45].

ZÁVĚR

Racionální plánování experimentů zvyšuje efektivnost badatelské a výzkumné činnosti. Přehled jednotlivých postupů a metod, které lze k tomuto účelu využít, je v předpokládaném článku sestaven tak, aby byl co nejuplněnější. Nebylo ovšem možno zabíhat do podrobností, a proto se výklad omezil pouze na objasnění hlavních myšlenek, zájemci o aktivní využití té které metody se odkazují na citovanou literaturu.

Literatura

- [1] Fisher R. E.: *The Design of Experiments*, Oliver and Boyd, Edinburgh 1935.
- [2] Bellmann R. E., Dreyfus S. E.: *Applied Dynamic Programming*, Princeton University Press, Princeton 1962.
- [3] Maňas M.: *Optimalizační metody*, SNTL, Praha 1979.
- [4] Deming S. N., Morgan S. L.: *Anal. Chem.* **45**, 278 A (1973).
- [5] Morgan S. L., Deming S. N.: *Anal. Chem.* **46**, 1 170 (1974).
- [6] Nelder J. A., Mead R.: *Computer Journal* **7**, 308 (1965).
- [7] O'Neill R.: *Applied Statistics* **20**, 338 (1971).
- [8] Dyson D. J., Tuft D., Cousins J. R.: *Journal of Physics E* **10**, 222 (1977).
- [9] Novik F. C., Koževnikov I. Ju., Protasevič G. F., Slotin Ju. S.: *Zavodskaja laboratorija* **48**, č. 3, 41 (1982).
- [10] Williams E. J.: *Regression Analysis*, John Wiley and Sons, New York 1959.
- [11] Sadler D. R.: *Numerical Methods for Nonlinear Regression*, University of Queensland Press, St. Lucia 1975.
- [12] Eckschlager K., Horsák T., Kodejš Z.: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*, SNTL, Praha 1980.
- [13] Likeš J., Laga J.: *Základní statistické tabulky*, SNTL, Praha 1978.
- [14] Guest P. G.: *Numerical Methods of Curve Fitting*, Cambridge University Press, Cambridge 1961.

- [15] Draper N. R., Smith H.: *Applied Regression Analysis*, John Wiley and Sons, New York 1966.
- [16] Brandt S.: *Statistical and Computational Methods in Data Analysis*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1976.
- [17] Cochran W. G., Cox G. M.: *Experimental Designs*, Wiley, New York 1957.
- [18] Nalimov V. V., Černova N. A.: *Statističeskije metody planirovanija ekstremalnogo experimenta*, Nauka, Moskva 1965.
- [19] Adler Ju. P.: *Vveděnije v planirovanije experimenta*, Metallurgija, Moskva 1969.
- [20] Meyers R. H.: *Response Surface Methodology*, Allyn and Bacon, Boston 1971.
- [21] Fedorov V. V.: *Těoriija optimalnogo experimenta*, Nauka, Moskva 1971.
- [22] Chartman K., Leckij E. K., Šefer V.: *Planirovanije experimenta v issledovanii tehnologičeskich processov*, Mir, Moskva 1977.
- [23] Snedecor G. W., Cochran W. G.: *Statistical Methods*, The Iowa State University Press, Ames 1968.
- [24] Potter D.: *Computational Physics*, John Wiley and Sons, London 1973.
- [25] Frazer J. W., Balaban D. J., Wang J. L.: *Anal. Chem.* 55, 904 (1983).
- [26] Lipson H., Cochran W.: *The Determination of Crystal Structures*, G. Bell and Sons, London 1953.
- [27] Likeš J.: *Navrhování průmyslových experimentů*, SNTL, Praha 1968.
- [28] Scheffé H.: *The Analysis of Variance*, Wiley, New York 1959.
- [29] Ostle B.: *Statistics in Research*, The Iowa State College Press, Ames 1954.
- [30] Brownlee K. A.: *Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York 1960.
- [31] Lindman H. R.: *Analysis of Variance in Complex Experimental Designs*, Freeman, San Francisco 1974.
- [32] Johnson N. L., Leone F. C.: *Statistics and Experimental Design*, John Wiley and Sons, New York 1977.
- [33] Hirsch R. F.: *Anal. Chem.* 49, 691 A (1977).
- [34] Yates F.: *Journal of the Royal Statistical Society*, Suppl. 2, 181 (1935).
- [35] Sloane N. J. A., Harwit M.: *Applied Optics* 15, 107 (1976).
- [36] Hotelling H.: *Annals of Mathematical Statistics* 15, 297 (1944).
- [37] Hedayat A., Wallis W. D.: *The Annals of Statistics* 6, 1 184 (1978).
- [38] Fellgett P.: *Journal de Physique et le Radium* 19, 187 (1958).
- [39] Swift R. D., Wattson R. B., Decker J. A., Paganetti R., Harwit M.: *Applied Optics* 15, 1 595 (1976).
- [40] Marshall A. G., Comisarow M. B.: *Anal. Chem.* 47, 491 A (1975).
- [41] Keir M. J., Dawson J. B., Ellis D. J.: *Spectrochimica Acta* 32 B, 59 (1977).
- [42] Wilkins Ch. L., Gross M. L.: *Anal. Chem.* 53, 1 661 A (1981).
- [43] Busch K. W., Benton L. D.: *Anal. Chem.* 55, 445 A (1983).
- [44] Bell R. J.: *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972.
- [45] Brault J. W.: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 307, 503 (1982).

ROBERT L. KRUSE: DATA STRUCTURES AND PROGRAM DESIGN.
(Struktury dat a tvorba programů), 512 str., Prentice-Hall International 1985.

Na základě osvětlení současných programovacích technik požadovaných pro komplexní aplikace ukazuje kniha, jak psát velké programy tak, aby byly spolehlivé a účinné. Učí principům strukturovaného programování, řešení problémů a testování programů. Zahrnuje poslední výzkum operací s daty a ukazuje, jak analyzovat a srovnávat různé metody uchování dat a práci s nimi, uvádí praktická kritéria pomáhající programátorům zvolit metodu a strukturu dat, které jsou nevhodnější pro různé aplikace. Příklady jsou pečlivě vybírány, přístup k problémům je konkrétní a praktický, algoritmy jsou uvedeny do použitelných programů v jazyce Pascal.

Němec