

Wojciech Hyk  
Zbigniew Stojek

# Analiza statystyczna w laboratorium analitycznym

WYDANIE TRZECIE

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego  
Warszawa 2010

Recenzent: *prof. dr hab. Adam Hulanicki*

Okładkę i strony tytułowe projektował: *Wojciech Hyk*

Skład i łamanie: *Firma Wydawnicza K2*

Druk: *Firma Wydawnicza K2*

© Copyright by Wojciech Hyk and Zbigniew Stojek  
Warszawa 2010

Printed in Poland  
All rights reserved

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, w tym również nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej, zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych, bez pisemnej zgody autorów.

**Wydanie III, rozszerzone**

**ISBN 83-915857-5-1**

# Spis treści

<b>1. Od autorów</b>	<b>5</b>
<b>2. Podstawowe pojęcia w analizie statystycznej</b>	<b>7</b>
2.1 Podstawowe definicje	7
2.1.1 Próbką analityczną	7
2.1.2 Próbką statystyczną, losową	7
2.1.3 Średnia arytmetyczna próbki statystycznej	8
2.1.4 Rozrzut (rozstęp) wyników	8
2.1.5 Wariancja	8
2.1.6 Odchylenie standardowe	9
2.1.7 Względne odchylenie standardowe	9
2.1.8 Współczynnik zmienności	9
2.1.9 Błąd standardowy	10
2.1.10 Niepewność pomiaru	10
2.1.11 Precyzja	10
2.1.12 Dokładność i poprawność	10
2.1.13 Materiał odniesienia	11
2.1.14 Pomiar	11
2.2 Rozkład normalny (Gausa)	12
2.3 Cyfry znaczące	17
2.4 Reguły zaokrąglania liczb	20
2.5 Wynik pomiaru i jego zapis	21
<b>3. Błędy i niepewność pomiaru</b>	<b>22</b>
3.1 Błędy pomiarowe	23
3.2 Szacowanie niepewności pomiaru	25
3.3 Propagacja niepewności	30
3.4 Propagacja niepewności w praktyce laboratoryjnej. Przykłady	35
3.5 Niepewność rozszerzona	44
<b>4. Testy statystyczne</b>	<b>45</b>
4.1 Testy na wykrycie błędu grubego	46
4.1.1 Test Dixona	46
4.1.2 Test Grubbsa	48
4.2 Testy istotności	50
4.2.1 Porównanie wartości średniej próbki z wartością prawdziwą	50
4.2.2 Porównanie wartości średnich dwóch próbek	54
4.2.3 Porównanie wartości parami	56
4.2.4 Testy istotności jedno- i dwustronne	57
4.2.5 Porównanie odchyłeń standardowych: test $F$	59
4.2.6 Podsumowanie	60

<b>5. Regresja liniowa</b>	<b>65</b>
5.1 Regresja liniowa zwykła	65
5.2 Krzywa kalibracyjna. Wyznaczanie stężenia analitu w badanej próbce	68
5.3 Metoda kilkakrotnego dodatku wzorca	72
5.4 Regresja liniowa ważona	74
5.5 Linearyzacja funkcji	79
<b>6. Walidacja metody pomiarowej</b>	<b>84</b>
6.1 Zakres roboczy (analityczny) i charakterystyka krzywej kalibracyjnej	85
6.2 Powtarzalność	87
6.3 Odtwarzalność	90
6.4 Obciążenie	93
6.5 Poprawność	103
6.6 Odporność	104
6.7 Granica wykrywalności i granica oznaczalności	104
6.8 Szacowanie niepewności pomiaru	106
<b>7. Karty kontrolne</b>	<b>115</b>
7.1 Karty Shewharta	115
7.2 Karta CuSum	130
<b>8. E-stat: analiza statystyczna przez Internet</b>	<b>133</b>
8.1 Krótka charakterystyka modułów e-stat	135
8.1.1 Testy statystyczne	135
8.1.2 Regresja liniowa	135
8.1.3 Karty kontrolne	135
8.1.4 Szacowanie niepewności	136
8.1.5 Tablice rozkładów statystycznych	136
8.2 Walidacja metody pomiarowej za pomocą usługi e-stat	136
8.2.1 Konstrukcja i charakterystyka krzywej kalibracyjnej	137
8.2.2 Badanie powtarzalności (precyzji)	143
8.2.3 Badanie obciążenia	147
8.2.4 Szacowanie niepewności	150
<b>9. Wstęp do chemometrii</b>	<b>158</b>
9.1 Przygotowanie danych do obróbki chemometrycznej	159
9.1.1 Transformacje zmiennych	159
9.2 Analiza podobieństwa	161
9.3 Metoda głównych składowych	162
9.4 Optymalizacja – metoda simpleksu	163
9.5 Rozpoznawanie obrazów	164
9.6 Sposób pomiaru ilości informacji uzyskanej w procesie analitycznym	167
<b>10. Tablice</b>	<b>170</b>
<b>Literatura uzupełniająca</b>	<b>173</b>
<b>Skorowidz</b>	<b>174</b>

# 1. Od autorów

Niniejszy skrypt jest trzecim wydaniem naszej książki, która ukazała się w 2000 r. pod tym samym tytułem. Skierowany jest głównie do studentów i doktorantów specjalizujących się w chemii analitycznej oraz innych osób, które zawodowo wykonują analizy chemiczne. Dlatego też szereg przykładów umieszczonych w skrypcie jest ściśle związanych z praktyką laboratoriów analitycznych. Skrypt zawiera również zagadnienia takie jak rodzaje błędów eksperymentalnych i ich charakterystyka, propagacja błędów losowych, szacowanie niepewności uzyskanego wyniku czy regresja liniowa, które mają szersze znaczenie i dotyczą wszystkich pomiarów wykonywanych w laboratoriach naukowych.

Odpowiednie wykonanie statystycznej analizy uzyskanych wyników pomiarowych prowadzi do zwiększenia ilości informacji podawanej bezpośrednio czytelnikowi i w związku z tym podnosi jakość każdego sprawozdania. Jakość wyniku eksperymentalnego zawsze była istotna, ale w ostatnich latach stała się szczególnie ważna, zwłaszcza w chemii analitycznej. Zamawiający usługi analityczne ma prawo oczekiwać, że wyniki analiz uzyskane w laboratorium są poprawne oraz wiarygodne, gdyż decyzje są zwykle podejmowane na podstawie dostarczonego sprawozdania. Błędne decyzje podjęte w oparciu o błędne lub nieprawidłowo przedstawione rezultaty mogą między innymi doprowadzić do strat finansowych w przemyśle chemicznym, do nieprawidłowości w wymierzaniu opłat celnych, do niepotrzebnych skażeń środowiska i zagrożeń dla zdrowia ludzi oraz do niewłaściwych werdyktów w procesach sądowych.

Materiał zawarty w skrypcie powinien być pomocny osobom mniej doświadczonym w prowadzeniu statystycznej analizy wyników pomiarowych. Z drugiej strony, bardziej zaawansowany czytelnik odnajdzie w nim między innymi rozdziały szczegółowo traktujące o sposobach sterowania jakością badań w rutynowej pracy laboratoryjnej lub traktujące o bardziej zaawansowanych technikach chemometrycznych niezwykle przydatnych w przypadku bardzo dużych zbiorów danych eksperymentalnych. Zagadnienia te wychodzą naprzeciw nowym wyzwaniom chemii analitycznej.

Skrypt jest również potrzebnym uzupełnieniem opracowanej usługi internetowej o nazwie e-stat, pozwalającej prowadzić, często bardzo złożone, obliczenia statystyczne przez Internet. Usługa e-stat dostępna jest na stronie [www.e-stat.pl](http://www.e-stat.pl). Krótka charakterystyka oraz możliwości usługi e-stat przedstawiono w jednym z rozdziałów.

Wydanie trzecie zostało znacząco rozszerzone oraz uzupełnione o nowe treści zawierające zagadnienia związane z procesem kontroli jakości wyników pomiarów analitycznych. Ważnym ogniwem tego procesu jest walidacja metody pomiarowej, której elementy szczegółowo omówiono w jednym z rozdziałów. Dodatkowe przykłady oraz schemat walidacji ogólnej procedury analitycznej, wykorzystujący usługę e-stat, wzbogacają wprowadzony materiał nadając mu większą użyteczność i przejrzystość.