

Wojciech Hyk
Zbigniew Stojek

Analiza statystyczna

w laboratorium badawczym



 PWN

Analiza statystyczna

w laboratorium badawczym

Wojciech **Hyk**
Zbigniew **Stojek**

Analiza statystyczna w laboratorium badawczym

Projekt okładki i stron tytułowych **Lidia Michalak**

Ilustracja na okładce **123RF/Autsawin Uttisin**

Wydawca **Katarzyna Włodarczyk-Gil**

Koordynator ds. redakcji **Renata Ziółkowska**

Redakcja **Mieczysława Kompanowska**

Produkcja **Mariola Grzywacka**

Skład i łamanie **Pracownia Obrazu – Anna Sandecka-Ląkocy**

Książka, którą nabyłeś, jest dziełem twórcy i wydawcy. Prosimy, abyś przestrzegał praw, jakie im przysługują. Jej zawartość możesz udostępnić nieodpłatnie osobom bliskim lub osobiście znanym. Ale nie publikuj jej w internecie. Jeśli cytujesz jej fragmenty, nie zmieniaj ich treści i koniecznie zaznacz, czyje to dzieło. A kopiując jej część, rób to jedynie na użytek osobisty.

Szanujmy cudzą własność i prawo.

Więcej na www.legalnakultura.pl

Polska Izba Książki

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA
Warszawa 2016, 2019

ISBN 978-83-01-20824-0

Wydanie II, zmienione
Warszawa 2019

Wydawnictwo Naukowe PWN SA
02-460 Warszawa, ul. Gottlieba Daimlera 2
tel. 22 69 54 321, faks 22 69 54 288
infolinia 801 33 33 88
e-mail: pwn@pwn.com.pl; reklama@pwn.pl
www.pwn.pl

Druk i oprawa: TOTEM.COM.PL

Spis treści

Od autorów	9
1. Podstawowe pojęcia w analizie statystycznej	11
1.1. Podstawowe definicje	11
1.1.1. Próbką analityczną	11
1.1.2. Próbką statystyczną, losową	11
1.1.3. Średnia arytmetyczna próbki statystycznej	12
1.1.4. Rozrzut (rozstęp) wyników	12
1.1.5. Wariancja	12
1.1.6. Odchylenie standardowe	13
1.1.7. Względne odchylenie standardowe	13
1.1.8. Współczynnik zmienności	14
1.1.9. Błąd standardowy	14
1.1.10. Niepewność pomiaru	14
1.1.11. Precyzja	14
1.1.12. Dokładność i poprawność	14
1.1.13. Materiał odniesienia	15
1.1.14. Pomiar	15
1.2. Rozkład normalny (Gaussa)	16
1.3. Cyfry znaczące	27
1.4. Reguły zaokrąglania liczb	29
1.5. Wynik pomiaru i jego zapis	30
2. Błędy i niepewność pomiaru	32
2.1. Błędy pomiarowe	33
2.2. Szacowanie niepewności pomiaru	35
2.3. Propagacja niepewności	39
2.4. Propagacja niepewności w praktyce laboratoryjnej. Przykłady	45
2.5. Niepewność rozszerzona	53
3. Testy statystyczne	55
3.1. Testy na wykrycie błędu grubego	55
3.1.1. Test Dixona	56
3.1.2. Test Grubbsa	58

3.2. Testy istotności	60
3.2.1. Porównanie wartości średniej próbki z wartością prawdziwą	60
3.2.2. Porównanie wartości średnich dwóch serii	63
3.2.3. Porównanie wartości parami	66
3.2.4. Testy istotności jedno- i dwustronne	68
3.2.5. Porównanie odchyłeń standardowych: test F	70
3.2.6. Podsumowanie	71
3.3. Jednoczynnikowa analiza wariancji (ANOVA)	73
4. Regresja liniowa	82
4.1. Regresja liniowa zwykła	82
4.2. Krzywa kalibracyjna. Wyznaczanie stężenia analitu w badanej próbce	86
4.3. Metoda kilkakrotnego dodatku wzorca	90
4.4. Regresja liniowa ważona (Y)	92
4.5. Regresja liniowa ważona (X,Y) z uwzględnieniem niepewności obu zmiennych	97
4.6. Regresja funkcji liniowej – podsumowanie	111
4.7. Linearyzacja funkcji	114
5. Walidacja metody pomiarowej	118
5.1. Zakres roboczy (analityczny) i charakterystyka krzywej kalibracyjnej	119
5.2. Powtarzalność	122
5.3. Odtwarzalność	125
5.4. Obciążenie	129
5.5. Poprawność	140
5.6. Odporność	140
5.7. Granica wykrywalności i granica oznaczalności	141
5.8. Szacowanie niepewności pomiaru	143
5.9. Studia przypadków	143
5.9.1. Paliwa stałe – wyznaczanie parametrów fizykochemicznych	144
5.9.2. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dichromianową w próbkach wodnych	174
5.9.3. Wagowe oznaczanie włókna surowego w paszach pochodzenia roślinnego	190
6. Karty kontrolne	199
6.1. Karty Shewharta	199
6.2. Karta CuSum	214
7. e-stat: analiza statystyczna przez internet	216
7.1. Krótka charakterystyka modułów e-stat	217
7.1.1. Testy statystyczne	217
7.1.2. Regresja liniowa	218
7.1.3. Błąd losowy	219

7.1.4. Błąd systematyczny	220
7.1.5. Karty kontrolne	221
7.1.6. Szacowanie niepewności	221
7.1.7. Tablice rozkładów statystycznych.	222
7.2. Walidacja metody pomiarowej oraz konstrukcja budżetu niepewności za pomocą usługi <i>e-stat</i>	222
7.2.1. Konstrukcja i charakterystyka krzywej kalibracyjnej.	223
7.2.2. Badanie precyzji w warunkach powtarzalności	233
7.2.3. Badanie obciążenia	237
7.2.4. Szacowanie niepewności	244
8. Wstęp do chemometrii	251
8.1. Przygotowanie danych do obróbki chemometrycznej	252
8.1.1. Transformacje zmiennych	252
8.2. Analiza podobieństwa	253
8.3. Metoda głównych składowych.	255
8.4. Optymalizacja – metoda simpleksu	255
8.5. Rozpoznawanie obrazów	258
8.6. Sposób pomiaru ilości informacji uzyskanej w procesie analitycznym	260
9. Tablice	262
Literatura	266
Skorowidz	268

Od autorów

Niniejszy podręcznik jest nową, znacznie rozszerzoną, odsłoną naszego skryptu *Analiza statystyczna w laboratorium analitycznym*. Książka tym razem ukazuje się pod nieco skróconym tytułem. Wskazuje on, że zapewnienie jakości pomiarów, do którego wykorzystuje się wiele metod statystycznych, jest przypisane nie tylko analityce, ale każdej dziedzinie nauki, w której pomiary służą do poznania i kontrolowania otaczającej nas rzeczywistości. Zagadnienia, takie jak: błędy eksperymentalne i ich charakterystyka, propagacja niepewności i szacowanie niepewności uzyskanego wyniku, testowanie hipotez statystycznych, czy regresja liniowa, mają uniwersalne znaczenie i mogą dotyczyć pomiarów wykonywanych w laboratoriach naukowych o różnych profilach działalności badawczej.

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 na ich podstawie zwykle podejmuje pewne decyzje. Błędne decyzje podjęte na podstawie błędnych lub nieprawidłowo przedstawionych rezultatów badań mogą doprowadzić do strat finansowych w przemyśle chemicznym, nieprawidłowości w wymierzaniu opłat celnych, niepotrzebnych skażeń środowiska i zagrożeń dla zdrowia ludzi, czy do niewłaściwych werdyktów w procesach sądowych.

Materiał zawarty w podręczniku powinien być pomocny osobom mniej doświadczonym w zakresie prowadzenia statystycznej analizy wyników pomiarowych. Osobom bardziej doświadczonym wskaże rozwiązania w zakresie sterowania jakością badań w rutynowej pracy laboratoryjnej lub w technikach chemometrycznych niezwykle przydatnych do opracowywania bardzo dużych zbiorów danych eksperymentalnych. Zagadnienia te wychodzą naprzeciw nowym wyzwaniom w naukach eksperymentalnych.

W stosunku do poprzedniej wersji książka została wzbogacona o nowe treści dotyczące kontroli jakości wyników pomiarów zilustrowane bardzo rozbudowanymi studiami przypadków dla wybranych metod stosowanych jako rutynowe w różnorodnych laboratoriach usługowo-badawczych. Kilka rozdziałów książki (m.in. poświęconych omówieniu własności rozkładów opartych na rozkładzie normalnym, regresji liniowej uwzględniającej niepewności dwóch zmiennych, czy prowadzenia linii kart kontrolnych) zostało wzbogaconych o treści odzwierciedlające aktualny stan wiedzy i postęp w dziedzinie kontroli jakości pomiarów oraz rozwoju narzędzi statystycznych. Książka jest zatem nie tylko komentarzem lub autorską interpretacją wiedzy zawartej w innych opracowaniach książkowych, ale włącza do rozważań efekty badań wielu grup badawczych, w tym naszej, udokumentowane publikacjami w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Cenne, w naszej opinii, jest przede wszystkim ukazanie sposobu wykorzystania nowych narzędzi do rozwiązywania problemów pojawiających się obecnie w laboratoriach badawczych.

Obróbka statystyczna danych eksperymentalnych bardzo często wymaga zaangażowania specjalistycznych programów komputerowych pozwalających zautomatyzować ten proces. Zbyt ogólny zakres możliwości tego typu programów staje się przeszkodą do ich wdrożenia w działania rutynowej kontroli jakości pomiarów w laboratorium. Odpowiedzią na takie zapotrzebowanie jest opracowana usługa *e-stat* – analiza statystyczna online. Usługa ta jest dedykowana procesowi sterowania kontrolą jakości pomiarów w laboratorium oraz wykorzystuje współczesne media przesyłania informacji. Pozwala prowadzić, często bardzo złożone, obliczenia statystyczne przez internet (w chmurze). Usługa *e-stat* dostępna jest pod adresem www.e-stat.pl. Krótka charakterystyka oraz możliwości tej platformy obliczeniowej zostały przedstawione w jednym z rozdziałów. Dodatkowe przykłady oraz schemat walidacji ogólnej procedury analitycznej wraz z konstrukcją budżetu niepewności, wykorzystujące usługę *e-stat*, wzbogacają wprowadzony materiał, nadając mu większą użyteczność i przejrzystość.

dr hab. Wojciech Hyk i prof. dr hab. Zbigniew Stojek
– pracownicy Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.
W pracy dydaktycznej zajmują się m.in. zagadnieniami
związanymi z analizą statystyczną oraz kontrolą jakości
wyników pomiarów analitycznych.

1.1. Podstawowe definicje

1.1.1. Próbka analityczna

Próbką analityczną (*analytical sample, test sample*) jest reprezentatywna pod względem składu i właściwości porcja materiału przeznaczona do przeprowadzenia analiz (pomiarów). Wyodrębnienie próbki analitycznej z materiału poddawanego badaniom przebiega wieloetapowo. Próbka analityczna stanowi ujednocioną część lub całość **próbki laboratoryjnej** (*laboratory sample*), która, z kolei, jest pobierana z próbki zbiorczej. **Próbka zbiorcza** (*combined sample, bulk sample*) jest otrzymywana przez łączenie i mieszanie próbek pierwotnych. **Próbka pierwotna** (*primary sample, gross sample*) stanowi natomiast niewielką i równą ilość materiału (produktu) pobraną w określonych punktach pobierania próbek lub ze strumienia produktu w określonym czasie.

W dalszej części tekstu określenie „próbka” będzie się odnosić do próbki analitycznej.

1.1.2. Próbka statystyczna, losowa

Próbka statystyczna lub losowa (*random sample*) to ograniczony zbiór obserwacji dokonany na pewnej hipotetycznej lub realnej zbiorowości zwanej **populacją** (*population*). Ważne jest, że obserwacje są niezależne i wszystkie mają jednakową szansę wystąpienia. Przy losowym wyborze danych z populacji, wartości w pobliżu średniej populacji powinny pojawiać się częściej. Losowo otrzymana próbka może więc dostarczyć informacji na temat średniej wartości populacji (*population mean*).

W laboratorium analitycznym próbką statystyczną będzie zbiór wyników wielokrotnie powtórzonych pomiarów wykonanych dla wybranej próbki analitycznej lub zbiór wyników pomiarów otrzymanych dla szeregu analogicznych próbek analitycznych. Zbiór ten nazywany jest zwyczajowo **serią pomiarową**. Liczba obserwacji

w próbce (liczność serii, liczba powtórzonych pomiarów w serii) jest oznaczana literą n .

1.1.3. Średnia arytmetyczna próbki statystycznej

Średnia arytmetyczna (*arithmetic mean*) jest miarą wartości środkowej (położenia) w próbce statystycznej, o ile próbka ta jest opisywana rozkładem normalnym (Gausa). Oznaczana jako \bar{x} , jest sumą wszystkich uzyskanych wyników pomiarów podzieloną przez liczbę pomiarów (obserwacji)

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.1)$$

Na podstawie średniej wartości próbki statystycznej wnioskujemy o wartości średniej populacji. W związku z powszechnym występowaniem błędów losowych średnia wartość próbki statystycznej praktycznie nie może być równa wartości średniej populacji.

Wartość średnia populacji jest oznaczana symbolem μ i jest utożsamiana zwykle z **wartością prawdziwą** (*true mean*). Ta ostatnia jest pojęciem teoretycznym i na ogół nie jest znana. W badaniach analitycznych wartość prawdziwą (oczekiwaną) najlepiej przybliża tzw. **wartość rzeczywista** (*true value*) uzyskiwana dla danej próbki na podstawie dużej liczby pomiarów przeprowadzonych przez określoną liczbę laboratoriów przy zastosowaniu różnych procedur analitycznych.

1.1.4. Rozrzut (rozstęp) wyników

Rozrzut wyników (*range, spread*) jest różnicą między największą i najmniejszą wartością w zbiorze n wyników

$$r = \max(x_1, \dots, x_n) - \min(x_1, \dots, x_n) \quad (1.2)$$

Parametr ten jest używany jako miara rozproszenia wyników zwłaszcza dla próbek statystycznych o niewielkiej liczności.

1.1.5. Wariancja

Wariancja (*variance*) jest miarą rozproszenia wyników. Dla wyników podlegających rozkładowi normalnemu, parametr ten definiują następujące wyrażenia:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n} \quad (1.3)$$

dla populacji (wartość μ jest znana) oraz

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (1.4)$$

dla próbki statystycznej.

W wyrażeniu dla populacji suma kwadratów odchyłeń poszczególnych wyników od średniej arytmetycznej zbiorowości jest dzielona przez n , a w wyrażeniu dla próbki statystycznej przez $n - 1$, czyli przez liczbę stopni swobody (*number of degrees of freedom*). Wynika to z tego, że obliczając wariancję próbki statystycznej chcemy poznać wariancję populacji. Można wykazać teoretycznie i eksperymentalnie, że wariancja próbki statystycznej podzielona przez $n - 1$ jest bliższa wariancji populacji. Warto zwrócić uwagę na fakt, że ze wzrostem n różnica między dwiema wielkościami musi zanikać, a parametr s^2 staje się coraz lepszym estymatorem σ^2 .

1.1.6. Odchylenie standardowe

Odchylenie standardowe (*standard deviation*) jest równe pierwiastkowi kwadratowemu z wariancji. Ponieważ ma tę samą jednostkę co wielkość mierzona, znacznie częściej występuje we wzorach i jest wygodniejszą formą miary rozproszenia wyników wokół średniej wartości. Odpowiednie wyrażenia w wersji dla populacji oraz próbki statystycznej mają następującą postać:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (1.5)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1.6)$$

1.1.7. Względne odchylenie standardowe

Względne odchylenie standardowe próbki (*relative standard deviation*) oznaczane jako s_r lub *RSD* otrzymuje się przez podzielenie odchylenia standardowego próbki przez jej wartość średnią $\left(\frac{s}{\bar{x}}\right)$. W przypadku populacji dzielimy odpowiednio σ przez μ .

1.1.8. Współczynnik zmienności

Współczynnik zmienności CV (*coefficient of variation*) to względne odchylenie standardowe wyrażone w procentach. Powstaje przez pomnożenie względnego odchylenia standardowego przez 100%.

1.1.9. Błąd standardowy

Błąd standardowy dla próbki statystycznej (odchylenie standardowe średniej, *standard error*) jest równy ilorazowi odchylenia standardowego próbki i pierwiastka kwadratowego z liczby pomiarów $\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)$. Warto zwrócić uwagę, że wyrażenie $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ jest odchyleniem standardowym wartości średnich obliczonych dla serii n -rozmiarowych, wziętych z populacji o odchyleniu standardowym σ .

1.1.10. Niepewność pomiaru

Słowo „niepewność” oznacza wątpliwość i stąd w szerokim znaczeniu „niepewność pomiaru” (*uncertainty in measurement*) oznacza wątpliwość co do wartości wyniku pomiaru [21]. Niepewność wyniku pomiaru jest związana z faktem, że dokładna znajomość wartości wielkości mierzonej jest nieosiągalna. Wynik pomiaru nawet po korekcie rozpoznanych błędów systematycznych pozostaje wciąż jedynie estymatorem (przybliżeniem) prawdziwej wartości wielkości mierzonej. Wynika to z niemożności wyeliminowania błędów losowych oraz z niedoskonałej korekty błędów systematycznych.

Szerokie omówienie zagadnień związanych z szacowaniem niepewności pomiaru znajduje się w rozdziale 2.

1.1.11. Precyzja

Precyzja (*precision*) określa stopień zgodności między niezależnymi wynikami pomiaru określonej próbki. Im bliżej względem siebie położone są uzyskane wyniki pomiarów, tym większa jest precyzja pomiarów (oznaczeń). Miarą precyzji jest odchylenie standardowe dla danej serii pomiarowej. Im mniejsza wartość odchylenia standardowego, tym bardziej precyzyjne są wyniki analityczne.

Z precyzją pomiarów wiążą się pojęcia powtarzalności i odtwarzalności pomiarów, szczegółowo omówione w podrozdziałach 5.2 oraz 5.3.

1.1.12. Dokładność i poprawność

Zgodnie z obowiązującą nomenklaturą metrologiczną dokładność (*accuracy*) określa stopień zgodności między pojedynczym rezultatem pomiaru a wartością rzeczywistą.