

# Spis treści

<b>Przedmowa</b> .....	<b>9</b>
<b>1. Wstęp</b> .....	<b>11</b>
Literatura .....	16
<b>2. Podstawowe pojęcia statystyki</b> .....	<b>17</b>
2.1. Wprowadzenie .....	17
2.2. Rozkłady zmiennych losowych .....	17
2.2.1. Charakterystyka rozkładów .....	17
2.2.2. Rozkład normalny .....	18
2.2.3. Rozkład jednostajny .....	18
2.2.4. Rozkład trójkątny .....	19
2.3. Miary położenia .....	19
2.4. Miary rozproszenia .....	22
2.5. Miary asymetrii .....	24
2.6. Miary skupienia .....	25
2.7. Weryfikacja hipotez statystycznych .....	25
2.8. Testy statystyczne .....	27
2.8.1. Test $Q$ -Dixona .....	27
2.8.2. Test chi-kwadrat .....	28
2.8.3. Test $F$ -Snedecora .....	29
2.8.4. Test Hartleya .....	29
2.8.5. Test Bartletta .....	30
2.8.6. Test Morgana .....	31
2.8.7. Test $t$ -Studenta .....	32
2.8.8. Test Cochran–Coxa .....	34
2.8.9. Test Aspina–Welcha .....	35
2.8.10. Test Kołmogorowa–Smirnowa .....	35
2.8.11. Test Cochrana .....	36

2.8.12. Test Grubbsa .....	37
2.8.13. Test Hampela .....	37
2.8.14. Wskaźnik $Z$ .....	38
2.8.15. Wskaźnik $E_n$ .....	39
2.8.16. Test Mandela .....	39
2.9. Karty kontrolne .....	41
2.9.1. Karty Shewharta .....	41
2.9.2. Sposób przygotowania karty Shewharta .....	50
2.10. Regresja liniowa .....	52
2.11. Cyfry znaczące. Reguły zaokrąglania liczb .....	54
Literatura .....	56
<b>3. Jakość wyników analitycznych .....</b>	<b>57</b>
3.1. Wprowadzenie .....	57
3.2. Podstawy teoretyczne metody <i>IDMS</i> .....	60
3.3. System zapewnienia jakości .....	65
3.4. Podsumowanie .....	69
Literatura .....	70
<b>4. Spójność pomiarowa .....</b>	<b>73</b>
4.1. Wprowadzenie .....	73
4.2. Krótka historia pomiarów .....	75
4.3. Struktura metrologiczna .....	76
4.4. Wymagania normatywne w zakresie spójności pomiarowej .....	80
Literatura .....	89
<b>5. Niepewność .....</b>	<b>91</b>
5.1. Wprowadzenie .....	91
5.2. Sposób postępowania przy szacowaniu niepewności pomiaru .....	93
5.3. Niepewność a przedział ufności .....	96
5.4. Niepewność etapu kalibracji .....	97
5.5. Przykłady szacowania niepewności .....	100
5.5.1. Sporządzanie roztworu wzorcowego przez rozcieńczenie roztworu podstawowego .....	100
5.5.2. Nastawianie miana kwasu solnego na bezwodny węgiel sodu .....	102
5.5.3. Oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu dennego .....	108
5.5.4. Wyznaczenie wartości niepewności związanej z etapem kalibracji .....	114
Literatura .....	115
<b>6. Materiały odniesienia .....</b>	<b>117</b>
6.1. Wprowadzenie .....	117
6.2. Wiadomości ogólne .....	119
6.3. Parametry charakteryzujące materiał odniesienia .....	126
6.3.1. Informacje ogólne .....	126
6.3.2. Podobieństwo do próbek rzeczywistych .....	126

6.3.3.	Jednorodność .....	127
6.3.4.	Trwałość .....	128
6.3.5.	Certyfikacja materiałów odniesienia .....	131
6.4.	Kalibracja .....	132
6.4.1.	Informacje wstępne .....	132
6.4.2.	Klasyfikacja technik kalibracyjnych .....	133
6.5.	Przykłady materiałów odniesienia .....	140
6.5.1.	Matryce gazowe .....	140
6.5.2.	Matryce wodne .....	173
6.5.3.	Matryce stałe .....	176
6.6.	Podsumowanie .....	178
	Literatura .....	178
<b>7.</b>	<b>Badania międzylaboratoryjne .....</b>	<b>185</b>
7.1.	Wprowadzenie .....	185
7.2.	Klasyfikacja badań międzylaboratoryjnych .....	186
7.3.	Wykorzystanie badań bieguści oraz porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów .....	192
7.4.	Charakterystyka i organizacja badań międzylaboratoryjnych .....	195
7.5.	Analiza statystyczna w badaniach międzylaboratoryjnych .....	198
7.6.	Przykłady obliczeń przy opracowywaniu wyników badań międzylaboratoryjnych .....	204
7.6.1.	Przykład opracowania statystycznego wyników pochodzących z badań normalizacyjnych .....	204
7.6.2.	Zastosowanie testu Hampela .....	205
7.6.3.	Obliczenie wartości parametru $Z$ .....	208
7.6.4.	Badanie bieguści laboratoriów w zakresie oznaczania zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu rzeczno-ego – WCH PG PCB1 ..1 .....	209
7.6.5.	Przykład opracowania zbiorów wyników z wykorzystaniem testów statystycznych Mandela typu $h$ i $k$ .....	217
7.7.	Podsumowanie .....	222
	Literatura .....	223
<b>8.</b>	<b>Walidacja procedur analitycznych .....</b>	<b>225</b>
8.1.	Wiadomości ogólne .....	225
8.2.	Precyzja, powtarzalność, precyzja pośrednia, odtwarzalność .....	228
8.2.1.	Charakterystyka .....	228
8.2.2.	Przykłady obliczania precyzji .....	230
8.3.	Dokładność i poprawność .....	232
8.3.1.	Charakterystyka .....	232
8.3.2.	Błędy pomiarowe. Przykłady .....	233
8.3.3.	Porównanie wartości wyników pomiarów. Przykłady .....	256
8.4.	Liniowość, zakres pomiarowy, czułość .....	262
8.4.1.	Charakterystyka .....	262
8.4.2.	Przykłady wyznaczania liniowości .....	264

8.4.3.	Przykład zastosowania metody regresji liniowej .....	268
8.5.	Granica wykrywalności i granica oznaczalności .....	269
8.5.1.	Charakterystyka .....	269
8.5.2.	Przykłady obliczania granicy wykrywalności .....	280
8.6.	Odporność (niewrażliwość) i tolerancyjność (elastyczność) .....	289
8.7.	Niepewność .....	289
8.8.	Przykład walidacji procedury analitycznej .....	290
8.9.	Podsumowanie .....	298
	Literatura .....	299
<b>9.</b>	<b>Definicje .....</b>	<b>301</b>
	Literatura .....	318
<b>10.</b>	<b>Załączniki .....</b>	<b>321</b>
10.1.	Tablice rozkładów statystycznych .....	321
10.2.	Spis stosowanych symboli .....	332
10.3.	Spis akronimów .....	334
10.4.	Użyteczne adresy stron internetowych .....	338
	<b>Skorowidz .....</b>	<b>341</b>