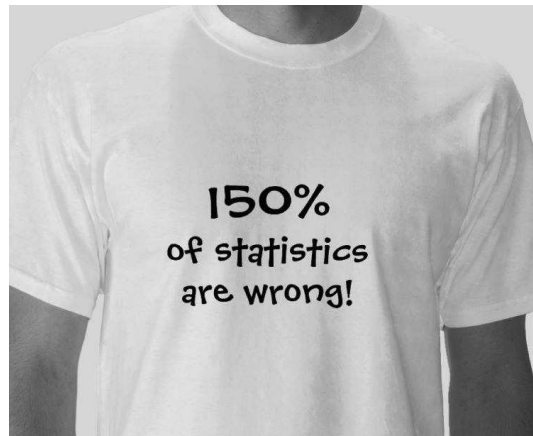


Statistiek voor het laboratorium

Teo Kleintjes

“Statistiek betekent dat je nooit hoeft te zeggen dat je het zeker weet”

C.J. Bradfield



Didactisch concept : Vervoort Boeken
Grafisch ontwerp: uwontwerp.nl Eindhoven
Versie juni-2018

isbn 9789464180077
© Vervoort Boeken

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande toestemming van de uitgever.

Voor zover het maken van kopieën uit deze uitgave is toegestaan op grond van artikel 16 B Auteurswet 1912 j° het Besluit van 20 juni 1974, Stb. 351, zoals gewijzigd bij het Besluit van 23 augustus 1985, Stb. 471 en artikel 17 Auteurswet 1912, dient men de daarvoor verschuldigde vergoedingen te voldoen aan Stichting Reprorecht (Postbus 3060, 2130 KB Hoofddorp). Voor het overnemen van gedeelte(n) uit deze uitgave in bloemlezingen, readers en andere compilatiewerken (artikel 16 Auteurswet 1912) dient men zich tot de uitgever te wenden.

Verantwoording

Dit onderdeel van de methode is bedoeld voor iedereen die zijn vaardigheden en basis-kennis van de statistiek wil verbeteren. Voor bedrijven en instellingen is het leveren van *kwaliteit* aan de klanten van levensbelang. Daarom is de laatste jaren het vak *kwaliteitszorg* sterk ontwikkeld. Omdat kwaliteitszorg sterk op statistiek leunt, is het van belang dat je daar als moderne werknemer iets van weet en kunt gebruiken tijdens je werk. Ook in dit deel worden reflectievragen gebruikt om meer inzicht en overzicht te krijgen. De vele interactieve oefeningen op internet en het gebruik van Excel en SPSS zijn bijzonder geschikt om de rekenvaardigheid onder de knie te krijgen.

De site www.vervoortboeken.nl is een belangrijke ondersteuning. Hier zijn hulpmiddelen te vinden zoals uitwerkingen, links naar internetsites, Excel-tools en extra uitleg via powerpoint-tools.

De links naar internet verwijzen door naar sites met simulaties of oefenmogelijkheden.

Heel veel succes!

Speciale dank gaat uit naar de collega's Claartje Eggermont, Nazlı Evlek, Liesbeth Cof-feng, Franca van de Loo en Jos Vervoort voor hun onvoorwaardelijke feedback en steun.

Gebruikte iconen :



Reflectievragen



Samenvatting voor aantekenschrift



Verwijzing naar internetsite



Excel-tool op de site <http://www.vervoortboeken.nl>

Waarom de rood gekleurde woorden in de tekst?

Maak voor jezelf een register waarin je zelf de betekenis van deze woorden of begrippen beschrijft.

Neem 1 bladzijde per letter.

Inhoudsopgave

1. Precisie en juistheid

Statistische Begrippen

Precisie en juistheid van metingen	opgave 1.1 t/m 1.2
Absolute en relatieve meetonzekerheden	1.3
Precisie verbeteren door duplo en triplo	1.4
Notatie van meetonzekerheden	1.5 t/m 1.7
Juistheid m.b.v. een controlemonster	1.8
Betekenis van het e-teken	1.9

2. Meetwaarden verschillen. Hoe komt dat?

Statistische Begrippen

Toevallige meetfouten door de waarnemer: afleesonauwkeurigheid	opgave 2.1 t/m 2.5
Systematische meetfouten	2.6 t/m 2.7
Instrumentonauwkeurigheid	2.8
Meer onnauwkeurigheden tegelijk	2.9 t/m 2.11
Combinatie van afleesonauwkeurigheid en instrumentonauwkeurigheid	2.12
Gebruik van manual	2.13 t/m 2.14
De maatkolf	2.15
Parallax	2.16

3. Spreiding van data (meetresultaten)

Statistische Begrippen

Steekproef en populatie	opgave 3.1
Centrummaten: gemiddelde, mediaan en modus	3.2 t/m 3.4
Boxplot, kwartielen en percentielen	3.5 t/m 3.7
Histogram	3.8
Standaarddeviatie	3.9 t/m 3.11
Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid	3.12 t/m 3.13
Gebruik van Excel	3.14

4. Uitschieters bepalen en afronden

Statistische Begrippen

Uitschieters met de Dixon's test	opgave 4.1 t/m 4.3
Uitschieters met de boxplot	4.4
Gebruik van SPSS	4.5
Afrondingsregels	4.6 t/m 4.7

5. Normaalverdeling

Statistische Begrippen

Normaalverdeling
Kansberekening en normaalverdeling
Standaard normaalverdeling
Kwaliteitscontrole bij de bakker en de chipsfabriek

opgave

5.1 t/m 5.4
5.5 t/m 5.6
5.7 t/m 5.11
5.12 t/m 5.13

6. Van steekproef naar populatie

Statistische Begrippen

Steekproeven en de standaardfout
Betrouwbaarheidsinterval
Schatting van het populatie gemiddelde bij een kleine steekproef
Schatting van het populatiegemiddelde bij een grote steekproef
Toepassingen
Significant verschil ?

opgave

6.1 t/m 6.4
6.5
6.6
6.7
6.8 t/m 6.9
6.10 t/m 6.11

7. Kwaliteitszorg (controlekaarten)

Statistische Begrippen

Toevallige en speciale variaties
Controlekaarten van losse (enkele) meetwaarden
Controle van apparatuur of meetmethode
Westgard regels
Controleregels in chemie en microbiologie
Speciale kaarten: de runchart

opgave

7.1 t/m 7.2
7.3
7.4 t/m 7.5
7.6 t/m 7.7
7.8
7.9

8. Correlatie en regressie

Statistische Begrippen

Wel of geen verband tussen de grootheden?
Berekenen van de correlatiecoëfficiënt
Bepalen van een lineaire regressielijn
Oefenen met lineaire regressie
Lineaire regressie met Casio ZRM
Lineaire regressie met Excel

opgave

8.1
8.2
8.3
8.4
8.5
8.6

9. Testen van meetresultaten

Statistische Begrippen

Testen van het uit de steekproef geschatte gemiddelde t.o.v. μ	opgave 9.1 t/m 9.3
Vergelijken van twee meetseries	9.4 t/m 9.5
T-test van gemiddelde uit twee steekproeven	9.6
F-test van standaarddeviaties uit twee steekproeven	9.7
Afvalwateronderzoek	9.8
T-test van gemiddelde uit twee steekproeven met gepaarde waarnemingen	9.9 t/m 9.10
Hypotheses oefenen	9.11
Grafische vergelijking van meetmethoden	9.12
Grafische vergelijking van meetmethoden - Uitschieters	9.13
Grafische vergelijking van meetmethoden - Valkuilen	9.14
Vergelijking van meetmethoden volgens Passing en Bablok	9.15
Vergelijking van meetmethoden volgens Deming	9.16
De analyse volgens Bland en Altman	9.17

10. Extra oefeningen

Statistische Oefeningen

opgave
10.1 t/m 10.11

Antwoorden

132

Bijlagen

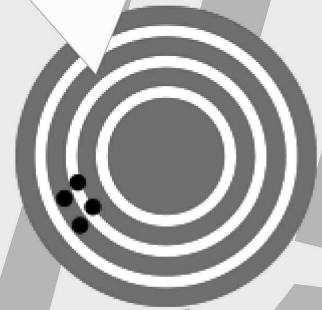
Bijlage 1	Dixons-test of Q-test	133
Bijlage 2	Z-tabel	134
Bijlage 3	Student t-tabel	135
Bijlage 4	F - tabel	136
Bijlage 5	SPSS	137
Bijlage 6	Statistiek met Excel	140
Bijlage 7	Mindmap Nauwkeurigheid van meetresultaten	144
Index		145

1. Precisie en juistheid

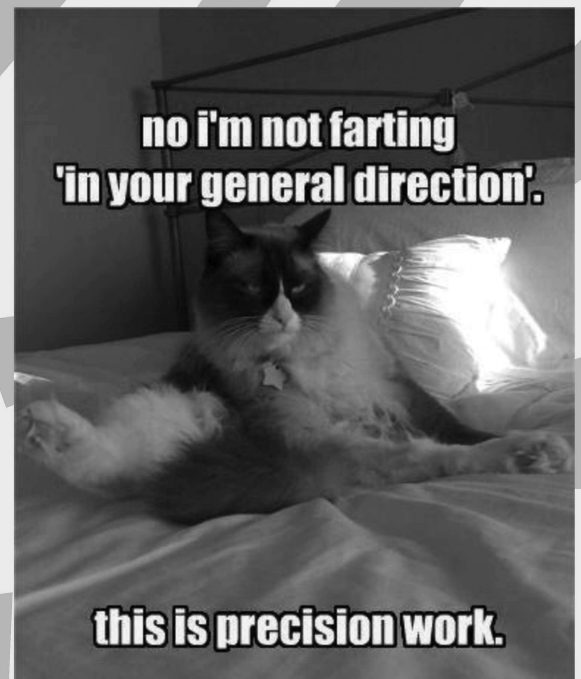
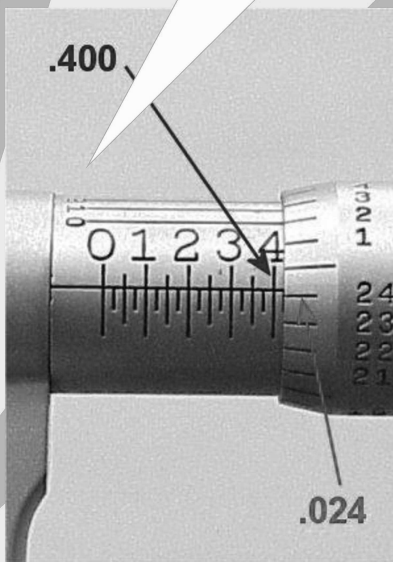


precieschroevendraaiers

precies en/of juist?



heel precies lengtes meten



Kwaliteit leveren

Een analist in een laboratorium moet - net als iedere beroepsbeoefenaar - kwaliteit leveren in zijn werk.

Een lab heeft daarom vrijwel altijd alles, wat daarvoor nodig is, vastgelegd in een Kwaliteitshandboek.

Daarin staat beschreven wat nodig is om als bedrijf goede producten en diensten te kunnen leveren.

Onderdeel daarvan is dat je als analist je werk ook zelf moet kunnen beoordelen op kwaliteit. Het belangrijkste werk van een analist is het uitvoeren van analyses. De producten die dat oplevert zijn de uitslagen van die analyses. Die moeten betrouwbaar zijn.

De centrale vraag daarbij is dan:

**Hoe krijg ik betrouwbare resultaten?
Hoe kan ik dat zelf beoordelen?**

Om die vraag te kunnen beantwoorden op een professioneel niveau, moet je inzicht hebben in alles wat de kwaliteit van je producten beïnvloedt en een getalsmatige schatting kunnen maken van die invloeden op het resultaat.

In dit boekje krijg je de gereedschappen aangereikt waarmee je een uitspraak kunt doen over de resultaten die je vindt bij werken in een laboratorium.

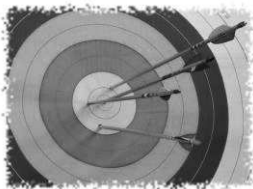
Een analist moet van zijn of haar uitslagen kunnen zeggen hoe betrouwbaar ze zijn. Betrouwbaarheid heeft te maken met de **precisie** en de **juistheid** van de uitslagen.

Aan een uitslag van 12,5 g/L heeft een opdrachtgever niets als je er niet bij kunt vermelden hoeveel % de precisie is.

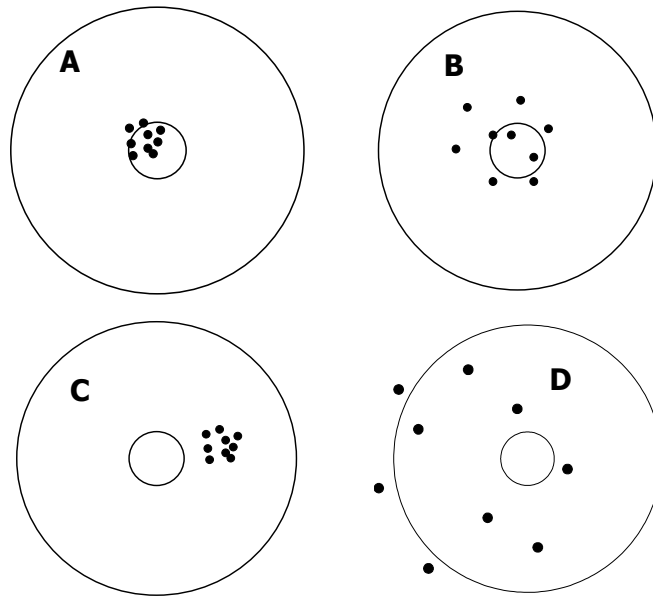
Opgave 1.1

Precisie en juistheid bij het schieten

Een voorbeeld van precies en juist vinden we bij schieten op een schietschijf.



Vier schutters hebben schoten afgevuurd. Zie volgende pagina.



Welke kwalificatie hoort bij welk plaatje ?

1. precies en juist
2. niet precies en onjuist
3. precies en onjuist
4. niet precies en juist

Geef in het antwoord aan welk cijfer bij welke letter hoort.

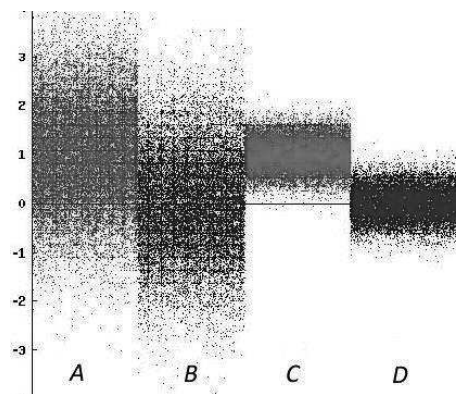
Opgave 1.2

Precisie en juistheid van metingen

Ook als je heel veel metingen doet, kun je dit herkennen. Ieder puntje in de figuur rechts is een meetwaarde. Er zijn vier verschillende meetmethoden gebruikt.

Welke kwalificatie hoort bij welke meetmethode?

1. precies en juist
2. precies en onjuist
3. niet precies en juist
4. niet precies en onjuist



Meetonzekerheid

Geen enkele meting of uitslag is met 100 % zekerheid vast te stellen. Zoals je inmiddels gemerkt hebt krijg je nooit twee maal dezelfde uitslag. Iedere meting kent een **meetonzekerheid**.

Een schema van het meetproces zie je in onderstaande figuur.



Voor we leren hoe we de meetonzekerheid zelf kunnen bepalen gaan we eerst kijken naar de notatie.

Opgave 1.3

Hoe geven we de meetonzekerheid weer?

Bij meetinstrumenten en meetmethoden wordt de meetonzekerheid door fabrikanten en/of gebruikers bepaald.

Voorbeeld

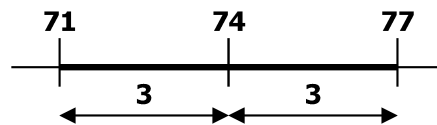
De politie heeft mijn snelheid gecontroleerd en 74 km/h gemeten. De meetmethode heeft een vastgestelde meetonzekerheid van 3 km/h.

Dat betekent dat de meetresultaten maximaal 3 km/h kunnen afwijken.

Het resultaat noteer je als: $v = 74 \pm 3$ km/h.



De meting met meetonzekerheid kun je tekenen als een **interval** op een getallenlijn:



absolute meetonzekerheid

De meting heeft dan een **absolute meetonzekerheid** van 3 km/h. Je kunt dit ook relatief weergeven dus in procenten, die noem je dan de **relatieve meetonzekerheid**.

relatieve meetonzekerheid

$$\text{relatieve meetonzekerheid} = \frac{\text{absolute meetonzekerheid}}{\text{gemeten waarde}} \times 100 \%$$

$$\text{relatieve meetonzekerheid} = \frac{3}{74} \times 100 \% = 4,1 \%$$

twee notaties van meetonzekerheid

met absolute meetonzekerheid	$v = 74 \pm 3$ km/h
met relatieve meetonzekerheid	$v = 74$ km/h $\pm 4,1 \%$

Van een andere wegmisbruiker wordt de snelheid bepaald op 135 km/h.

- Geef de juiste notatie van deze meting met absolute en relatieve meetonzekerheid.
- Maak ook een tekening van het interval.

Opgave 1.4**Meer metingen doen: duplo en triplo (meetonzekerheid bekend)**

Je kunt de meetonzekerheid van de meting kleiner maken door de meting te *herhalen*.

De precisie neemt dan toe met een factor \sqrt{n} ($n =$ aantal metingen).

meetonzekerheid bij n metingen

Bij n metingen wordt de meetonzekerheid $\sqrt{n} \times$ kleiner. Met 4 metingen is meetonzekerheid dus $\sqrt{4} = 2 \times$ kleiner dan met 1 meting. Daar heb je natuurlijk alleen iets aan als de meetonzekerheid al bekend is.

Bij een bepaalde meetmethode voor het zoutgehalte van water geldt een absolute meetonzekerheid van 15 mg/L.

Er is een gehalte gemeten van 126 mg/L.

a Bereken de relatieve meetonzekerheid.

De meting wordt herhaald. Men noemt dat een meting in **duplo**.

b Bereken de nieuwe absolute meetonzekerheid. Hoever moet je hier afronden?

c Vul de tabel verder in:

Aantal metingen (n)	meetonzekerheid
1	± 15
2	$\pm \dots$
3	$\pm \dots$
4	$\pm \dots$
.....	± 5

Het zoutgehalte wordt nog tweemaal gemeten . Je hebt dan een **triplo** bepaling:

Zoutgehalte (mg/L)		
monster 1	monster 2	monster 3
126	129	127

d Bereken het gemiddelde van de triplo en de nieuwe meetonzekerheid en geef de uitslag in de twee notaties.

Opgave 1.5

Schatting van een onbekende meetonzekerheid



Jij hebt in triplo het vetgehalte van chips bepaald. De meetonzekerheid is niet bekend.

Vetgehalte van chips (g/100g)		
monster 1	monster 2	monster 3
33,2	32,8	35,5

- a Teken deze waarden op een getallenlijn.

Het verschil tussen laagste en hoogste waarde wordt de **spreidingsbreedte** (symbool w) van je resultaten genoemd.

spreidingsbreedte

spreidingsbreedte w = hoogste waarde – laagste waarde

in het Engels: **range** symbool R

- b Bereken de spreidingsbreedte bij de vetmeting van chips.
c Bereken de gemiddelde waarde.
d Bereken de grootste afwijking t.o.v. het gemiddelde.
Dit getal wordt de **spreiding** genoemd.

spreiding absoluut

spreiding = grootste afwijking t.o.v. het gemiddelde

De spreiding kan ook relatief, dus in procenten worden opgegeven.

spreiding relatief

spreiding = $\frac{\text{grootste afwijking t.o.v. het gemiddelde}}{\text{gemiddelde}} \times 100\%$



01

- e Wat zou je nu opgeven als absolute meetonzekerheid?
f Bereken de relatieve meetonzekerheid.
g Noteer het meetresultaat op twee manieren.



1.1

Bij standaard chemische bepalingen met alleen wegen en glaswerk wordt een relatieve meetonzekerheid van 3 % t.o.v. het gemiddelde vaak als betrouwbaar gezien.

- R1 Verzin 3 waardes van een bepaling met een meetonzekerheid van 3 %.
R2 Verzin 3 waardes die een meetonzekerheid opleveren van 50 %.
R3 Wat kun je zeggen over de absolute meetonzekerheid van jouw twee voorbeelden?
R4 Kun je ook iets zeggen over de juistheid?
R5 Waarom is de relatieve meetonzekerheid in % een betere maat voor de precisie dan de absolute meetonzekerheid? Laat dit eens zien met een getallenvoorbeeld

Opgave 1.6

Het suikergehalte van cola

Van cola is het suikergehalte bepaald. De meting is in viervoud gedaan.



Suikergehalte van cola (g/100 mL)			
1	2	3	4
8,8	9,3	8,6	9,0

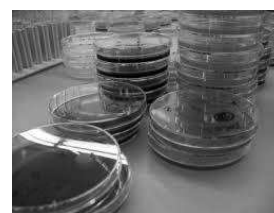
Bereken het gemiddelde van jouw meetwaarden met absolute en relatieve meetonzekerheid (spreiding).

Opgave 1.7

Bacteriën tellen

Bij een bacterietelling zijn op twee platen ieder 1 mL 10^{-4} verdund monster opgebracht. Er worden 37 en 65 KVE geteld.

Bereken de KVE/mL waarde van het monster met absolute en relatieve meetonzekerheid (spreiding).



Opgave 1.8

Juistheid van een meting bepalen

Juistheid kan alleen bepaald worden door een monster in de bepaling mee te nemen waarvan je "exact" weet wat er uit zou moeten komen. Men noemt dit gecertificeerd referentiemateriaal of referentiestoffen (in het Engels: CRM, Certified Reference Material).

Referentiestoffen zijn duur en moeten gekocht worden (bij o.a. NMI en RIVM).



Een lab kan ook zelf een monster maken als referentiemateriaal voor precisie en juistheid. Zo'n monster wordt een **controlemonster** genoemd.

Een controlemonster is meestal een controlemateriaal dat is gemaakt uit een of meer praktijkmonsters. Ook kan het synthetisch bereid zijn waardoor de waarde binnen nauwe grenzen bekend is.

Je hebt ijzer in oppervlaktewater bepaald. Bij de analyse is een controlemonster meegenomen.

Ijzergehalte in oppervlaktewater (mg/L)		
monster 1	monster 2	controle monster (CRM)
4,6	4,3	6,2 ± 0,1

- a Leg uit waarom dit nog niets zegt over de juistheid van *jouw* metingen.

Je hebt het gehalte kopersulfaat in afvalwater bepaald. Bij de analyse is weer een controlemonster meegenomen.

Kopersulfaat in afvalwater (µg/L)					
monster 1	monster 2	monster 3	monster 4	controle monster theoretisch	controle monster gemeten
24,3	24,5	24,0	24,2	27,3 ± 0,2	27,4

- b Bereken het gemiddelde van jouw meetwaarden met absolute en relatieve meetonzekerheid.
- c Kun je nu wel een uitspraak doen over de juistheid?

Opgave 1.9

Het e-teken

Op de verpakking van levensmiddelen staat achter de hoeveelheid het teken e. Dit teken (EU-teken of *estimated symbol*) geeft aan hoeveel de inhoud mag afwijken, zie tabel:

e

Betekenis e teken		
Aangeduide hoeveelheid (g of mL)	% fout	absolute fout (g of mL)
Van 5 tot 50	9	
Van 50 tot 100		4,5
Van 100 tot 200	4,5	
Van 200 tot 300		9
Van 300 tot 500	3	
Van 500 tot 1000		15
Van 1000 t/m 10.000	1,5	

- a Hoeveel g mag een zak chips van 200 g afwijken?
- b Tussen welke waarden moet het gewicht dan liggen?
- c Hoeveel mL mag een fles ketchup van 175 mL afwijken?
- d Hoeveel % mag een fles fritessaus van 265 mL afwijken?



1.1

-
- S1 Wat is het verschil tussen precisie en juistheid? Geef een voorbeeld.
 - S2 Wat is het verschil tussen absolute en relatieve meetonzekerheid? Geef voorbeelden.
 - S3 Hoe kun je de meetonzekerheid van een meting verkleinen?
 - S4 Hoe verandert de meetonzekerheid als je n metingen doet i.p.v. één?
 - S5 Wat wordt bedoeld met spreidingsbreedte?
 - S6 Hoe bereken je de spreiding bij 3 of meer meetwaarden?
 - S7 Is de spreiding een maat voor de meetonzekerheid? Leg uit.
 - S8 Je hebt van een monster bepaald dat het gehalte 15 mg/L is. Op de fles staat 20 mg/L. Is je meting onjuist? Leg uit.
 - S9 Wat is een CRM? Waarvoor en hoe wordt het gebruikt? Hoe kom je er aan? Hoe ga je er mee om?
 - S10 Wat betekent het e-teken? Geef een voorbeeld.
-