

RÓWNOWAŻNOŚĆ METOD BADAWCZYCH



Piotr Konieczka

*Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska*

Równoważność metod ???

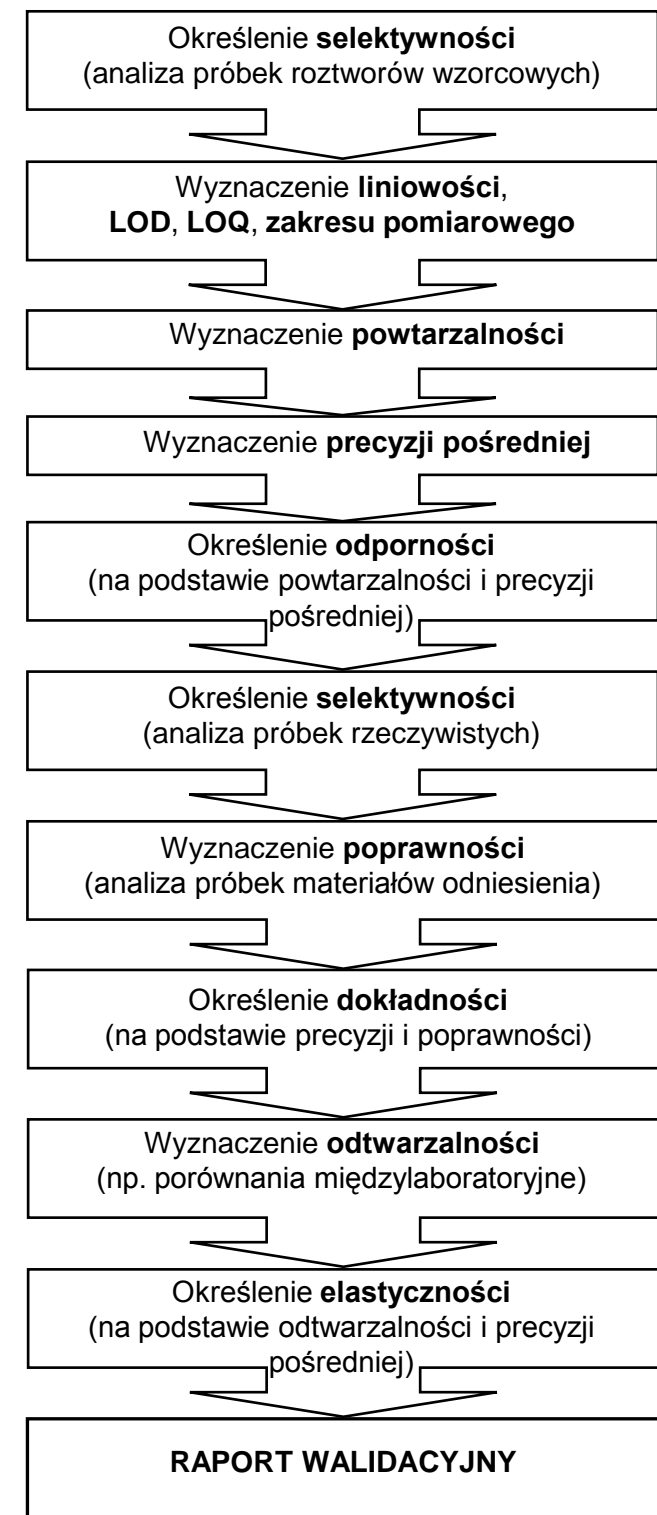
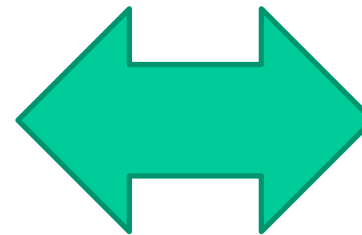
Zgodność wyników analitycznych otrzymanych z wykorzystaniem porównywanych metod

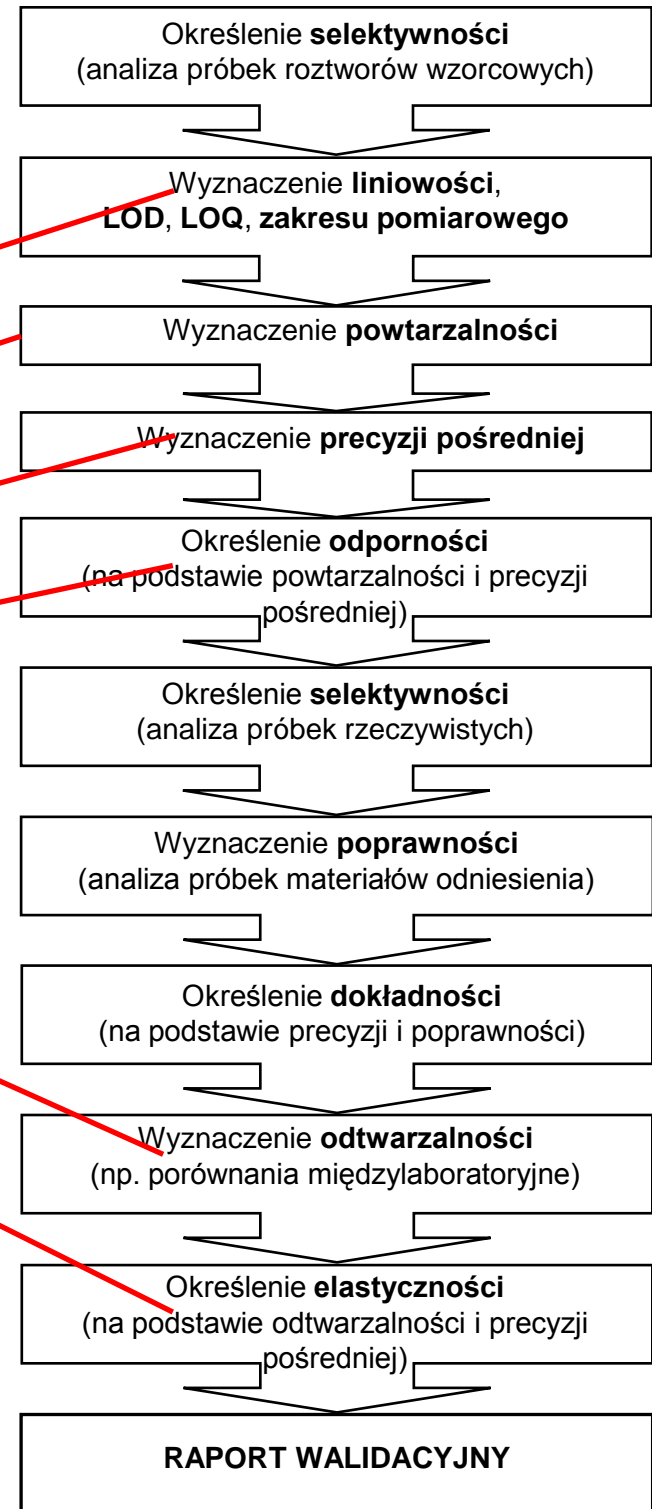
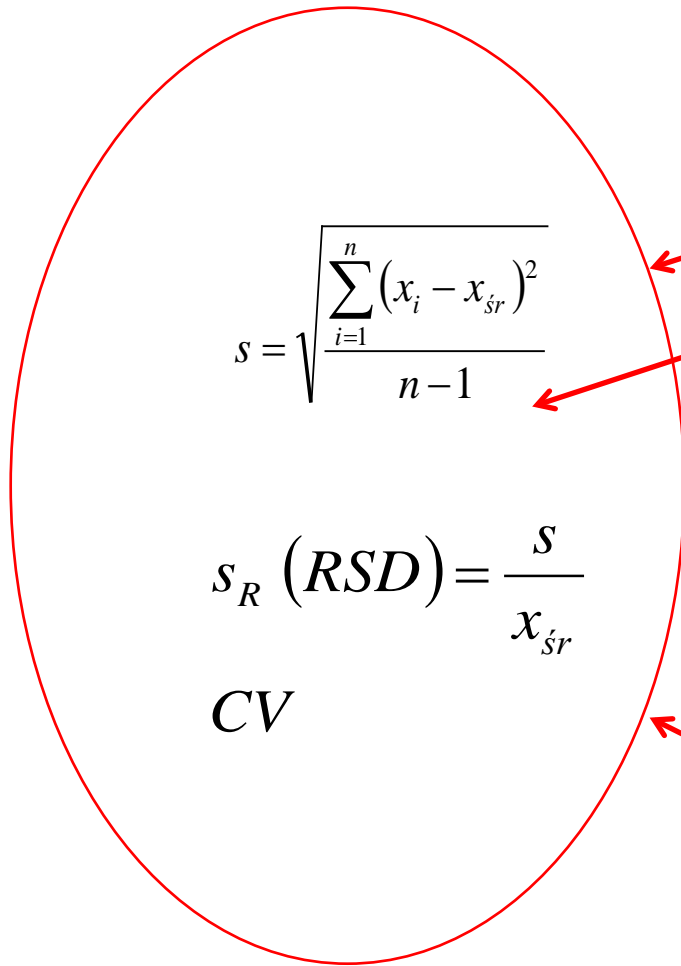
Zgodność parametrów walidacyjnych metod

Parametry statystyczne to wielkości liczbowe służące do opisu struktury zbiorowości statystycznej w sposób systematyczny.

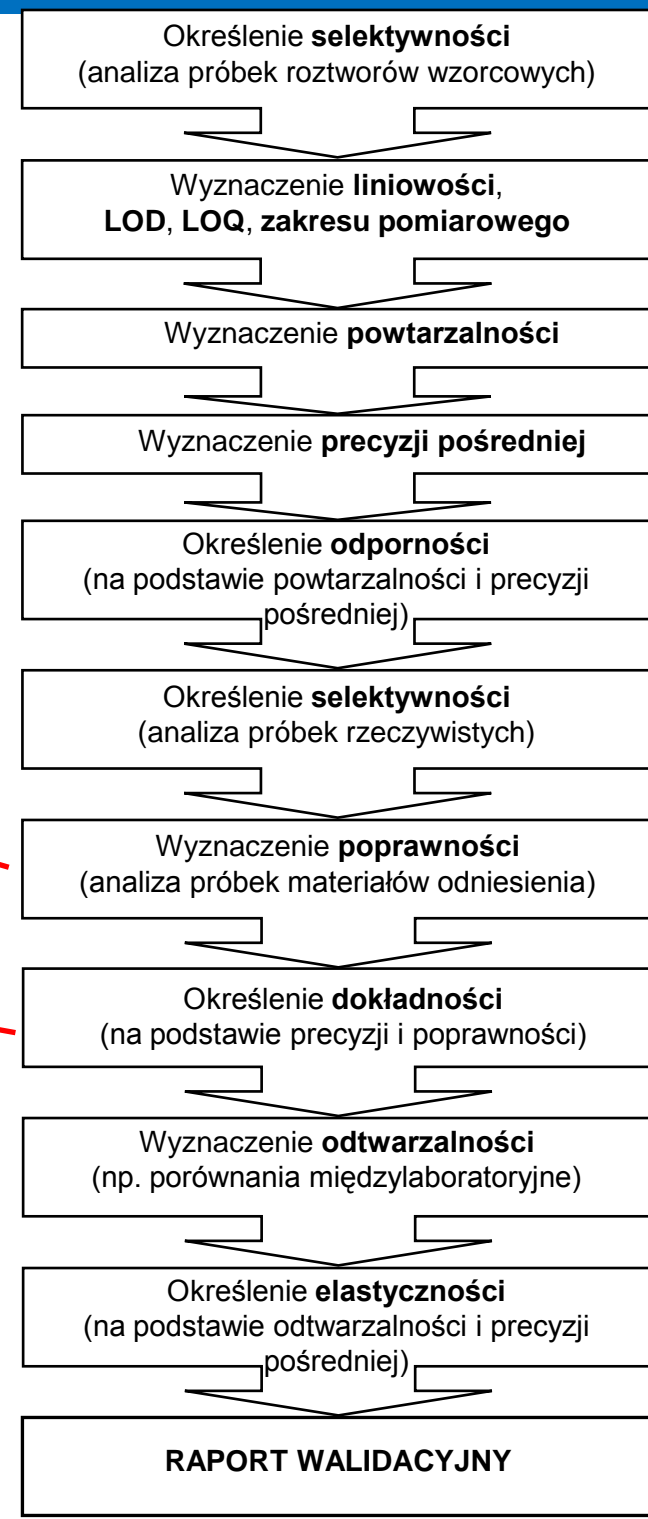
Wśród tych parametrów wyróżnić można cztery podstawowe grupy:

- miary położenia;
- miary rozproszenia;
- miary asymetrii;
- miary skupienia;





$$X_{\text{śr}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$



Weryfikacja hipotez statystycznych

Hipoteza to sąd o populacji oparty na prawdopodobieństwie, przyjęty w celu wyjaśnienia jakiegoś zjawiska, prawa lub faktu i wymagający sprawdzenia; przypuszczenie.

Weryfikacją hipotez nazywamy sprawdzanie sądów o populacji, sformułowanych bez zbadania jej całości.

Przebieg procedury weryfikacyjnej wygląda następująco:

Sformułowanie hipotezy zerowej i alternatywnej

Hipoteza zerowa – H_0 - prosta postać hipotezy poddana testom;

Hipoteza alternatywna – H_1 - przeciwstawiona hipotezie zerowej;



Przebieg procedury weryfikacyjnej wygląda następująco:

Wybór odpowiedniego testu

Test służy do sprawdzania hipotezy.



Przebieg procedury weryfikacyjnej wygląda następująco:

Określenie poziomu istotności α

Przebieg procedury weryfikacyjnej wygląda następująco:

Wyznaczenie obszaru krytycznego testu

Wielkość obszaru krytycznego wyznacza dowolnie mały poziom istotności α , natomiast jego położenie określane jest przez hipotezę alternatywną.



Przebieg procedury weryfikacyjnej wygląda następująco:

Obliczenie parametru testu na podstawie próby

Wyniki próby opracowuje się w odpowiedni sposób, zgodnie z procedurą wybranego testu i są one podstawą do obliczenia statystyki testowej.



Przebieg procedury weryfikacyjnej wygląda następująco:

5

Podjęcie decyzji

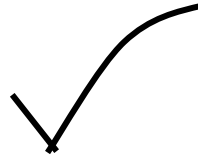
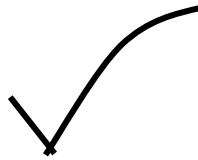
Wyznaczona na podstawie próby wartość statystyki porównywana jest z wartością krytyczną testu.

- Jeżeli wartość ta znajdzie się w obszarze krytycznym to hipotezę zerową należy odrzucić jako nieprawdziwą.
- Jeżeli natomiast wartość ta znajdzie się poza obszarem krytycznym oznacza to, że brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Stąd wniosek, że hipoteza zerowa może być prawdziwa.

Rodzaje błędów popełnianych przy weryfikacji:

błędy I-go rodzaju - odrzucenie hipotezy zerowej H_0 gdy jest ona prawdziwa;

błędy II-go rodzaju - *przyjęcie* H_0 gdy jest ona fałszywa;

		hipoteza	
		prawdziwa	fałszywa
hipoteza	przyjęta		błąd II-go rodzaju
	odrzucona	błąd I-go rodzaju	

Testy parametryczne służą do weryfikacji hipotez parametrycznych, odnoszących się do parametrów rozkładu badanej cechy w populacji generalnej.

Najczęściej za ich pomocą dokonuje się weryfikacji sądów o takich parametrach populacji jak średnia arytmetyczna i wariancja.

Testy nieparametryczne są stosowane do sprawdzania różnorodnych hipotez, dotyczących m.in. zgodności rozkładu cechy w populacji z określonym rozkładem teoretycznym, zgodności rozkładów w dwóch populacjach, a także losowości doboru próby.

Wybrane właściwości średniej arytmetycznej:

- suma wartości cechy jest równa iloczynowi średniej arytmetycznej i liczności zbiorowości;
- średnia arytmetyczna spełnia warunek:

$$X_{\min} < X_{\text{śr}} < X_{\max}$$

- (suma odchyleń poszczególnych wartości cechy od średniej równa się zero:

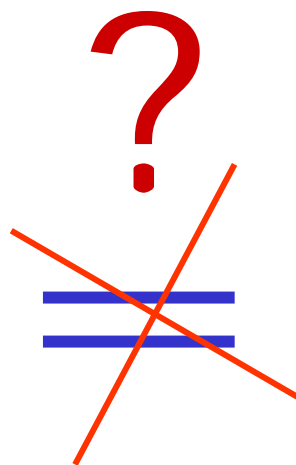
$$\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{śr}}) = 0$$

- suma kwadratów odchyleń poszczególnych wartości cechy od średniej jest minimalna:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{śr}})^2 = \min$$

- średnia arytmetyczna **jest wrażliwa na skrajne wartości cechy,**
- średnia arytmetyczna z próby jest dobrym przybliżeniem (oszacowaniem, estymatorem) wartości oczekiwanej.

Wynik
odbiegający



Wynik obarczony
błędem grubym

Test Q-Dixona

2

cel	sprawdzenie, czy w danym zbiorze wyników nie ma wyniku obarczonego błędem grubym
hipotezy	H_0 – w zbiorze wyników brak obarczonego błędem grubym H_1 – w zbiorze wyników znajduje się wynik obarczony błędem grubym
wymagania	liczność zbioru 3 – 10 z danego zbioru można odrzucić tylko jeden wynik

1

sposób postępowania

uszerzegać wyniki w ciąg niemalejący: $x_1 \dots x_n$
obliczyć wartość rozstępu R zgodnie ze wzorem:

$$R = x_n - x_1$$

obliczyć wartość parametrów Q_1 i Q_n wg wzorów:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R} \quad Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$$

porównać otrzymane wartości z wartością krytyczną Q_{kr} odczytaną dla wybranego poziomu istotności α i liczby stopni swobody $f = n$

Test Q-Dixona

wnioskowanie jeśli, któryś z obliczonych parametrów przekracza wartość krytyczną Q_{kr} to wynik na podstawie którego został obliczony (x_n lub x_1) należy odrzucić jako obarczony błędem grubym i dopiero wtedy policzyć wartości x_m i s .

5

Test *Q-Dixona* – wartości krytyczne

$f \backslash \alpha$	0,10	0,05	0,01
3	0,886	0,941	0,988
4	0,679	0,765	0,889
5	0,557	0,642	0,780
6	0,482	0,560	0,698
7	0,434	0,507	0,637
8	0,399	0,468	0,590
9	0,370	0,437	0,555
10	0,349	0,412	0,527

Ocena (porównanie) uzyskanej(ych) wartości odchylenia standardowego

1. Ocena na podstawie obliczonej wartości *RSD* (bądź *CV*)
2. Z zastosowaniem odpowiedniego testu statystycznego
 - a. w celu sprawdzenia istotności różnicy między odchyleniem standardowym badanej populacji a wartością zadaną stosujemy test χ^2 .
 - b. w celu porównania precyzji dwóch niezależnych serii pomiarowych uzyskanych w trakcie analizy próbek o zawartości analitu na takim samym poziomie, stosujemy test *F-Snedecora*

c. do porównywania precyzji dla równolicznych populacji (ilość wyników uzyskanych porównywanymi procedurami) stosujemy test F_{max} Hartleya

cel	sprawdzenie, czy wartość wariancji dla danej serii wyników różni się od wartości zadanej
hipotezy	H_0 – obliczona wartość wariancji dla serii wyników nie różni się od wartości zadanej w sposób statystycznie istotny H_1 – obliczona wartość wariancji dla serii wyników różni się od wartości zadanej w sposób statystycznie istotny
wymagania	rozkład normalny wyników w serii

**sposób
postępowania**

obliczyć wartość odchylenia standardowego dla serii wyników

obliczyć wartość parametru testu χ^2 wg wzoru:

$$\chi^2 = \frac{n \cdot s^2}{s_o^2}$$

gdzie:

s – obliczona wartość odchylenia standardowego dla zbioru wyników,

s_o – wartość zadana odchylenia standardowego,

n – liczba wyników w badanym zbiorze.

porównać obliczoną wartość χ^2 z wartością krytyczną parametru χ_{kr}^2 dla przyjętego poziomu istotności α oraz obliczonej liczby stopni swobody $f = n-1$

wnioskowanie jeżeli obliczona wartość χ^2 nie przewyższa wartości krytycznej ($\chi^2 \leq \chi_{kr}^2$), wówczas można wnosić, że obliczona wartość odchylenia standardowego nie różni się w sposób statystycznie istotny od wartości zadanej – przyjęcie hipotezy H_0 ;

jeżeli natomiast obliczona wartość χ^2 jest większa niż odczytana z tablic wartość krytyczna ($\chi^2 > \chi_{kr}^2$), należy wówczas wyciągnąć wniosek, że porównywane wartości odchylenia standardowego różnią się w sposób statystycznie istotny – odrzucenie hipotezy H_0 .

Test χ^2 – wartości krytyczne

$f \backslash \alpha$	0,05	0,01
1	3,84	6,64
2	5,99	9,21
3	7,81	11,34
4	9,49	13,28
5	11,07	15,09
6	12,59	16,81
7	14,07	18,48
8	15,51	20,09
9	16,92	21,67
10	18,31	23,21
11	19,68	24,72
12	21,03	26,22
13	22,36	27,69
14	23,68	29,14
15	25,00	30,58
16	26,30	32,00
17	27,59	33,41
18	28,87	34,80
19	30,14	36,19
20	31,41	37,57
21	32,67	38,93
22	33,92	40,29
23	35,17	41,64
24	36,41	42,98
25	37,65	44,31

Test F-Snedecora

2

cel	porównanie wartości odchyłeń standardowych (wariancji) dla dwóch zbiorów wyników
hipotezy	H_0 – obliczone wartości wariancji dla porównywanych serii wyników nie różnią się w sposób statystycznie istotny H_1 – obliczone wartości wariancji dla porównywanych serii wyników różnią się w sposób statystycznie istotny
wymagania	rozkłady normalne wyników w serii

1

sposób postępowania

obliczyć wartości odchylenia standardowego dla porównywanych serii wyników
obliczyć wartość parametru testu F-Snedecora wg wzoru:

$$F = \frac{\frac{n_1}{n_1 - 1} \cdot s_1^2}{\frac{n_2}{n_2 - 1} \cdot s_2^2}$$

gdzie:

s_1, s_2 – obliczone wartości odchylenia standardowego dla dwóch zbiorów wyników,

n_1, n_2 – liczba wyników dla dwóch zbiorów.

UWAGA: wartość wyrażenia należy tak skonstruować, aby licznik był większy od mianownika – wartość F powinna być zawsze większa od 1

Test F-Snedecora

4

sposób	porównać obliczoną wartość z wartością
postępowania	krytyczną parametru dla przyjętego poziomu istotności α oraz obliczonej liczby swobody f_1 i f_2 (gdzie $f_1 = n_1 - 1$ i $f_2 = n_2 - 1$)

Test F-Snedecora

wnioskowanie jeżeli obliczona wartość F nie przewyższa wartości krytycznej ($F \leq F_{kr}$), wówczas można wnosić, że obliczone wartości odchylenia standardowego nie różnią się w sposób statystycznie istotny – przyjęcie hipotezy H_0

jeżeli natomiast obliczona wartość F jest większa niż odczytana z tablic wartość krytyczna ($F > F_{kr}$) należy wówczas

wyciągnąć wniosek, że porównywane wartości odchylenia standardowego różnią się w sposób statystycznie istotny – odrzucenie hipotezy H_0 .

5

Test *F-Snedecora* – wartości krytyczne

$f_1 \backslash f_2$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	19,00 99,01	19,16 99,17	19,25 99,25	19,30 99,30	19,33 99,33	19,36 99,34	19,37 99,36	19,38 99,38	19,39 99,40	19,40 99,41
3	9,55 30,81	9,28 29,46	9,12 28,71	9,01 28,24	8,94 27,91	8,88 27,67	8,84 27,49	8,81 27,34	8,78 27,23	8,76 27,13
4	6,94 18,00	6,59 16,69	6,39 15,98	6,26 15,52	6,16 15,21	6,09 14,98	6,04 14,80	6,00 14,66	5,96 14,54	5,93 14,45
5	5,79 13,27	5,41 12,06	5,19 11,39	5,05 10,97	4,95 10,67	4,88 10,45	4,82 10,27	4,78 10,15	4,74 10,05	4,70 9,96
6	5,14 10,92	4,76 9,78	4,53 9,15	4,39 8,57	4,28 8,47	4,21 8,26	4,15 8,10	4,10 7,98	4,06 7,87	4,03 7,79
7	4,74 9,55	4,35 8,45	4,12 7,85	3,97 7,46	3,87 7,19	3,79 7,00	3,73 6,84	3,68 6,71	3,63 6,62	3,60 6,54
8	4,46 8,65	4,07 7,59	3,84 7,01	3,69 6,63	3,58 6,37	3,50 6,19	3,44 6,03	3,39 5,91	3,34 5,82	3,31 5,74
9	4,26 8,02	3,86 6,99	3,63 6,42	3,48 6,06	3,37 5,80	3,29 5,62	3,23 5,47	3,18 5,35	3,13 5,26	3,10 5,18
10	4,10 7,56	3,71 6,55	3,48 5,99	3,33 5,64	3,22 5,39	3,14 5,21	3,07 5,06	3,02 4,95	2,97 4,85	2,94 4,78
11	3,98 7,20	3,59 6,22	3,36 5,67	3,20 5,32	3,09 5,07	3,01 4,88	2,95 4,74	2,90 4,63	2,86 4,54	2,82 4,46

$\alpha = 0,05$

$\alpha = 0,01$

cel	porównanie wartości odchyłeń standardowych (wariancji) dla wielu zbiorów wyników
hipotezy	H_0 – obliczone wartości wariancji dla porównywanych serii wyników nie różnią się w sposób statystycznie istotny H_1 – obliczone wartości wariancji dla porównywanych serii wyników różnią się w sposób statystycznie istotny
wymagania	rozkłady normalne wyników w serii liczności wyników w każdej serii zbiorów większe od 2 liczności zbiorów są jednakowe liczba serii nie większa niż 11

sposób postępowania

obliczyć wartości odchylenia standardowego dla porównywanych serii wyników
obliczyć wartość parametru testu F_{\max} Hartleya wg wzoru:

$$F_{\max} = \frac{s_{\max}^2}{s_{\min}^2}$$

gdzie:

s_{\min} , s_{\max} – odpowiednio najmniejsza i największa wartość spośród obliczonych wartości odchylenia standardowego dla zbiorów wyników.

$$F_{\max} = \frac{CV_{\max}^2}{CV_{\min}^2}$$

sposób	porównać obliczoną wartość z wartością
postępowania	krytyczną parametru dla przyjętego poziomu istotności α obliczonej liczby swobody $f = n-1$ oraz liczby porównywanych serii k

wnioskowanie jeżeli obliczona wartość F_{max} nie przewyższa wartości krytycznej ($F_{max} \leq F_{max0}$), wówczas można wnosić, że obliczone wartości odchylenia standardowego nie różnią się w sposób statystycznie istotny – przyjęcie hipotezy H_0

jeżeli natomiast obliczona wartość F_{max} jest większa niż odczytana z tablic wartość krytyczna ($F_{max} > F_{max0}$) należy wówczas wyciągnąć wniosek, że porównywane wartości odchylenia standardowego różnią się w sposób statystycznie istotny – odrzucenie hipotezy H_0 .

5

Wartości krytyczne $F_{max\ 0}$ dla $\alpha = 0,05$

$f \backslash k$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	39,0	87,5	142	202	266	333	403	475	550	626
3	15,4	27,8	39,2	50,7	62,0	72,9	83,5	93,9	104	114
4	9,60	15,5	20,6	25,2	29,5	33,6	37,5	41,1	44,6	48,0
5	7,15	10,8	13,7	16,3	18,7	20,8	22,9	24,7	26,5	28,2
6	5,82	8,38	10,4	12,1	13,7	15,0	16,3	17,5	18,6	19,7
7	4,99	6,94	8,44	9,70	10,8	11,8	12,7	13,5	14,3	15,1
8	4,43	6,00	7,18	8,12	9,03	9,78	10,5	11,1	11,7	12,2
9	4,03	5,34	6,31	7,11	7,80	8,41	8,95	9,45	9,91	10,3
10	3,72	4,85	5,67	6,34	6,92	7,42	7,87	8,29	8,66	9,01
15	2,86	3,54	4,01	4,37	4,68	4,95	5,19	5,40	5,59	5,77
20	2,46	2,95	3,29	3,54	3,76	3,94	4,10	4,24	4,37	4,49
30	2,07	2,40	2,61	2,78	2,91	3,02	3,12	3,21	3,29	3,36
60	1,67	1,85	1,96	2,04	2,11	2,17	2,22	2,26	2,30	2,33
∞	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

cel	porównanie wartości średnich dla dwóch serii (zbiorów) wyników
hipotezy	H_0 – obliczone wartości średnie dla porównywanych serii wyników nie różnią się w sposób statystycznie istotny H_1 – obliczone wartości średnie dla porównywanych serii wyników różnią się w sposób statystycznie istotny
wymagania	rozkłady normalne wyników w serii liczności wyników w każdej serii zbiorów większe od 2 nieistotność różnic wariancji dla porównywanych zbiorów wyników – test F-Snedecora

sposób postępowania

obliczyć wartości średnie i wartości odchylenia standardowego dla serii wyników;
obliczyć wartość parametru testu t-Studenta zgodnie z zależnością:

$$t = \frac{(x_{1m} - x_{2m})}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}$$

gdzie:

x_{1m}, x_{2m} – wartości średnie obliczone dla dwóch porównywanych zbiorów wyników

s_1, s_2 – wartości odchylenia standardowego dla zbiorów wyników.

$$t = \frac{|x_{1\acute{s}r} - x_{2\acute{s}r}|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$

sposób postępowania	porównać obliczoną wartość z wartością krytyczną parametru dla przyjętego poziomu istotności α obliczonej liczby swobody $f = n_1 + n_2 - 2$
--------------------------------	--

wnioskowanie jeżeli obliczona wartość t nie przewyższa wartości krytycznej ($t \leq t_{kr}$), to można wysnuć wniosek, że uzyskane wartości średnie nie różnią się w sposób statystycznie istotny – przyjęcie hipotezy H_0

jeżeli natomiast obliczona wartość t jest większa niż odczytana z tablic wartość krytyczna ($t > t_{kr}$) należy wówczas wnosić, że porównywane wartości średnie różnią się w sposób statystycznie istotny – odrzucenie hipotezy H_0 .

Test *t-Studenta* – wartości krytyczne

$f \backslash \alpha$	0,05	0,01
1	12,706	63,567
2	4,303	9,925
3	3,182	5,841
4	2,776	4,604
5	2,571	4,032
6	2,447	3,707
7	2,365	3,499
8	2,306	3,355
9	2,262	3,250
10	2,228	3,169
11	2,201	3,106
12	2,179	3,055
13	2,160	3,012
14	2,149	2,977
15	2,131	2,947
16	2,120	2,921
17	2,110	2,898
18	2,101	2,878
19	2,093	2,861
20	2,086	2,845

Test t-Studenta

2

cel	porównanie wartości średniej z założoną wartością
hipotezy	H_0 – obliczona wartość średnia nie różni się w sposób statystycznie istotny od wartości założonej H_1 – obliczona wartość średnia różni się w sposób statystycznie istotny od wartości założonej
wymagania	rozkład normalny wyników w serii liczność wyników w serii większa od 2

1

sposób postępowania

obliczyć wartość średnią i wartość odchylenia standardowego dla serii wyników;
obliczyć wartość parametru testu t-Studenta zgodnie z zależnością:

$$t = \frac{|x_{\acute{s}r} - \mu|}{s} \sqrt{n}$$

gdzie:

- $x_{\acute{s}r}$ – wartość średnia obliczona dla zbioru wyników,
- μ – wartość odniesienia (np. certyfikowana),
- s – odchylenie standardowe zbioru wyników na podstawie których obliczano wartość średnią,
- n – liczba wyników

Test t-Studenta

4

sposób	porównać obliczoną wartość z wartością
postępowania	krytyczną parametru dla przyjętego poziomu istotności α obliczonej liczby swobody $f = n-1$

wnioskowanie jeżeli obliczona wartość t nie przewyższa wartości krytycznej ($t \leq t_{kr}$), to można wysnuć wniosek, że uzyskana wartość średnia nie różni się od wartości zadanej w sposób statystycznie istotny – przyjęcie hipotezy H_0

jeżeli natomiast obliczona wartość t jest większa niż odczytana z tablic wartość krytyczna ($t > t_{kr}$) należy wówczas wnosić, że wartość średnia różni się od wartości zadanej w sposób statystycznie istotny – odrzucenie hipotezy H_0 .

$$t = \frac{|x_{\acute{s}r} - \mu_x|}{s} \cdot \sqrt{n}$$

$$t = \frac{|x_{\acute{s}r} - \mu_x|}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

$$t = \frac{|x_{\acute{s}r} - \mu_x|}{u_{x_{\acute{s}r}}}$$

$$t = \frac{|x_{\acute{s}r} - \mu_x|}{\sqrt{u_{x_{\acute{s}r}}^2 + u_{\mu_x}^2}}$$

Zapraszam na warsztaty