ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

"The greatest enemy of knowledge is not ignorance; it is the illusion of knowledge"
Stephen Hawking

"Δεν υπάρχει λόγος να είσαι τόσο ακριβής, όταν δεν γνωρίζεις καν για ποιο πράγμα μιλάς"
John von Neumann, Ούγγρος Μαθηματικός

Η επιστήμη εξαρτάται από πρωτότυπες σκέψεις. Μία είναι όταν κάνουμε μια υπόθεση (hypothesis). Μια άλλη είναι όταν επινοούμε μια δοκιμή (δοκιμασία) ή ένα πείραμα για να δείξουμε πόσο πιθανή είναι η υπόθεση που κάναμε.

Περιεχόμενα του μαθήματος

1. ΒΑΣΙΚΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ
2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ
3. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΣΤΗ ΘΕΩΡΙΑ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΩΝ
4. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΣΧΕΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ – ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
5. ΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ
6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ: ΣΥΜΜΕΤΑΒΟΛΗ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ

Περιεχόμενα του μαθήματος

7. ΔΙΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ
8. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ (ANOVA)
9. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ
10. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ

ΒΑΣΙΚΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Οι αναλυτικοί χημικοί επικοινωνούν μεταξύ τους χρησιμοποιώντας μια ορολογία που τους επιτρέπει να αποδίδουν και να αξιολογούν κάποιες ειδικές έννοιες.

Η συζήτηση γύρω από την Αναλυτική Χημεία και η κατανόηση των αρχών της προϋποθέτει σωστή γνώση της συγκεκριμένης γλώσσας.

Πολλοί χημικοί είναι, ίσως, εξοικειωμένοι με έννοιες όπως: μήτρα δείγματος, αναλυτική μέθοδος…,
είναι όμως πιθανό να μη έχει δοθεί σ' αυτές το κατάλληλο αναλυτικό-εννοιολογικό περιεχόμενο.

- <u>Εισαγωγή κοινών όρων που καθημερινά χρησιμοποιούνται από τους αναλυτικούς χημικούς</u>
- <u>ταξινόμηση και ερμηνεία τους για την αποφυγή συγχύσεων</u>

Η χημεία στηρίζεται σε τρεις συσχετιζόμενους θεμελιώδεις επιστημονικούς λίθους: **τη θεωρία, τη σύνθεση και την ανάλυση**.

Η Αναλυτική Χημεία καλύπτει - όπως είναι εύλογο - την **ανάλυση**.

Η Αναλυτική Χημεία, επιπλέον, εμπίπτει και στο πλαίσιο της **μετρολογίας** (η επιστήμη των μετρήσεων). Κάθε μέτρηση συνοδεύεται από αβεβαιότητα.
Στόχος: *η ελαχιστοποίηση της αβεβαιότητας στην πληροφορία που προκύπτει*.

Η περιγραφή του βασικού πεδίου της Αναλυτικής Χημείας που είναι η απόδοση (βιο)χημικών μετρήσεων με στόχο την παραγωγή ποιοτικών και ποσοτικών αποτελεσμάτων και τη διευκρίνηση δομών, απαιτεί τη γνώση χαρακτηριστικών της μετρολογίας.

Η Αναλυτική Χημεία, εκ φύσεως, αποτελεί επιστημονικό κλάδο που παρέχει (βιο)χημικές πληροφορίες με σκοπό τη λήψη έγκαιρων αποφάσεων σε πολλά κοινωνικά και οικονομικά πεδία.

Η Αναλυτική Χημεία έχει οριστεί με πολλούς τρόπους:

Ομοσπονδία Ευρωπαϊκών Χημικών Κοινοτήτων (Federation of European Chemical Societies- FECS): *Αναλυτική Χημεία είναι ένας επιστημονικός κλάδος που αναπτύσσει και εφαρμόζει μεθόδους, οργανολογίες και στρατηγικές για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με τη σύσταση και τη φύση της ύλης στο χώρο και στο χρόνο.*

IUPAC 2002, Analytical Chemistry Division: *Analytical chemistry is a scientific discipline that develops and applies methods, instruments and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time, as well as on the value of these measurements, i.e., their uncertainty, validation, and/or traceability to fundamental standards.*

Συμπληρωματικά, ένας ορισμός που κατ' ουσία δεν απέχει πολύ από τον προηγούμενο: *Αναλυτική Χημεία είναι ένας επιστημονικός κλάδος της μετρολογίας που αναπτύσσει, βελτιστοποιεί και εφαρμόζει διεργασίες μέτρησης με σκοπό τη λήψη (βιο)χημικών ποιοτικών πληροφοριών συνολικής και μερικής μορφής από φυσικά και τεχνητά αντικείμενα ή συστήματα για να λύσει αναλυτικά προβλήματα.*

Τελικά, βασικό αντικείμενο της Αναλυτικής Χημείας αποτελεί *η απόκτηση όσο το δυνατόν περισσότερων (βιο)χημικών πληροφοριών της μέγιστης δυνατής ποιότητας, για αντικείμενα και συστήματα, με την ελάχιστη κατανάλωση δείγματος, χρόνου, ανθρώπινου δυναμικού, κόστους και κινδύνου.*

Στο βαθμό, λοιπόν, που η Αναλυτική Χημεία αποτελεί επιστημονικό κλάδο (βιο)χημικών πληροφοριών πρώτος στόχος είναι η *ελαχιστοποίηση της αβεβαιότητας στην πληροφορία που προκύπτει*.

Ανάλυση είναι η εφαρμογή μιας ή περισσοτέρων αναλυτικών μεθόδων για τη λήψη χημικών ή φυσικών πληροφοριών γύρω από το δείγμα. Ο όρος ανάλυση αναφέρεται μόνο στο δείγμα και ποτέ στις ουσίες που αυτό περιέχει.

Προσδιορισμός είναι το εργαλείο της ανάλυσης κατά τον οποίο μετρώνται κάποιες από τις φυσικές ή χημικές ιδιότητες του ή των συστατικών του δείγματος. Ο προσδιορισμός μπορεί να είναι ποιοτικός (ταυτοποίηση), ποσοτικός (ποσοτικοποίηση) ή έλεγχος ορίου (limit test).

Τα συστατικά δεν αναλύονται αλλά προσδιορίζονται, ενώ το συστατικό-στόχος του προσδιορισμού λέγεται προσδιοριζόμενο συστατικό. Από τον αγγλικό όρο *analyte* έχει επικρατήσει και στα Ελληνικά ο όρος *αναλύτης* (σε αντίθεση με τον *αναλυτή-analyst* που είναι ο αναλυτικός επιστήμονας και τον *αναλυτή-analyzer* που είναι ένα αυτοματοποιημένο αναλυτικό όργανο που εκτελεί αναλύσεις δειγμάτων).

Το υπόλοιπο του δείγματος πέραν του αναλύτη αποτελεί τη *μήτρα ή υπόστρωμα* (*matrix*).

Η *μέτρηση* (*run*) αφορά την απλή ανάγνωση/λήψη αναλυτικού σήματος που προκαλείται στο αναλυτικό σύστημα λόγω της παρουσίας του αναλύτη.

Το σύνολο των μετρήσεων στην πιο στοιχειώδη μορφή τους απαρτίζουν τα *πρωτογενή δεδομένα* (*primary data*).

Οι επαναλαμβανόμενες μετρήσεις ή προσδιορισμοί αποδίδουν τον αγγλικό όρο *replicates*.

Οι προαναφερθέντες όροι σχετίζονται άμεσα με τους όρους: *αναλυτικό αποτέλεσμα* (*analytical result*), *αναλυτική αναφορά* (*analytical report*) και *αναλυτική ποιότητα* (*analytical quality*).

Το *αναλυτικό αποτέλεσμα* αφορά ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα που λαμβάνονται από μαθηματική επεξεργασία των πρωτογενών δεδομένων μετά την εκτέλεση μιας διαδικασίας μέτρησης.

Αναλυτική αναφορά είναι το σύνολο των αναλυτικών αποτελεσμάτων και η ερμηνεία τους σε σχέση με το αναλυτικό πρόβλημα.

Η *αναλυτική ποιότητα* αναφέρεται στην επίδοση της πληροφορίας που παρέχεται με σκοπό την επίλυση του αναλυτικού προβλήματος. Περιλαμβάνει τέσσερα κύρια συστατικά: την ποιότητα των αποτελεσμάτων, την ακολουθούμενη πορεία, τα αναλυτικά εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν και την οργάνωση της αναλυτικής δουλειάς.

Ας υποτεθεί ότι ζητείται η εύρεση ενός τρόπου προσδιορισμού της συγκέντρωσης ενός μετάλλου σε νερό. Ποια είναι η μεθοδολογική προσέγγιση ?

Διαφοροποίηση των τεσσάρων επιπέδων αναλυτικής μεθοδολογίας: τεχνική, μέθοδος, πορεία, πρωτόκολλο.

Αναλυτική τεχνική: είναι η εφαρμογή μιας φυσικοχημικής αρχής (απορρόφηση, εκπομπή ακτινοβολίας, ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού κλπ) στην ανάλυση. Οι αναλυτικές τεχνικές χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το εαν το αναλυτικό σήμα είναι ανάλογο της απόλυτης ή σχετικής ποσότητας του αναλύτη στο δείγμα.

Έτσι, έχουμε *τεχνικές συνολικής ανάλυσης* (*total analysis techniques*) που λίγο πολύ συμπίπτουν με τις κλασικές τεχνικές, όπως η ογκομέτρηση, η σταθμική ανάλυση αλλά και η κουλομετρία και τις *τεχνικές συγκέντρωσης* (*concentration techniques*) με αποκλειστικό εκπρόσωπο τις ενόργανες τεχνικές ανάλυσης.

Αναλυτική μέθοδος: είναι η εφαρμογή μιας τεχνικής για τον ποιοτικό ή ποσοτικό προσδιορισμό ενός αναλύτη ή περισσοτέρων, σε μια συγκεκριμένη μήτρα. Έτσι, αναφερόμαστε στη φλογοφωτομετρική μέθοδο προσδιορισμού νατρίου και στην ποτενσιομετρική μέθοδο προσδιορισμού φωσφορικών ιόντων.

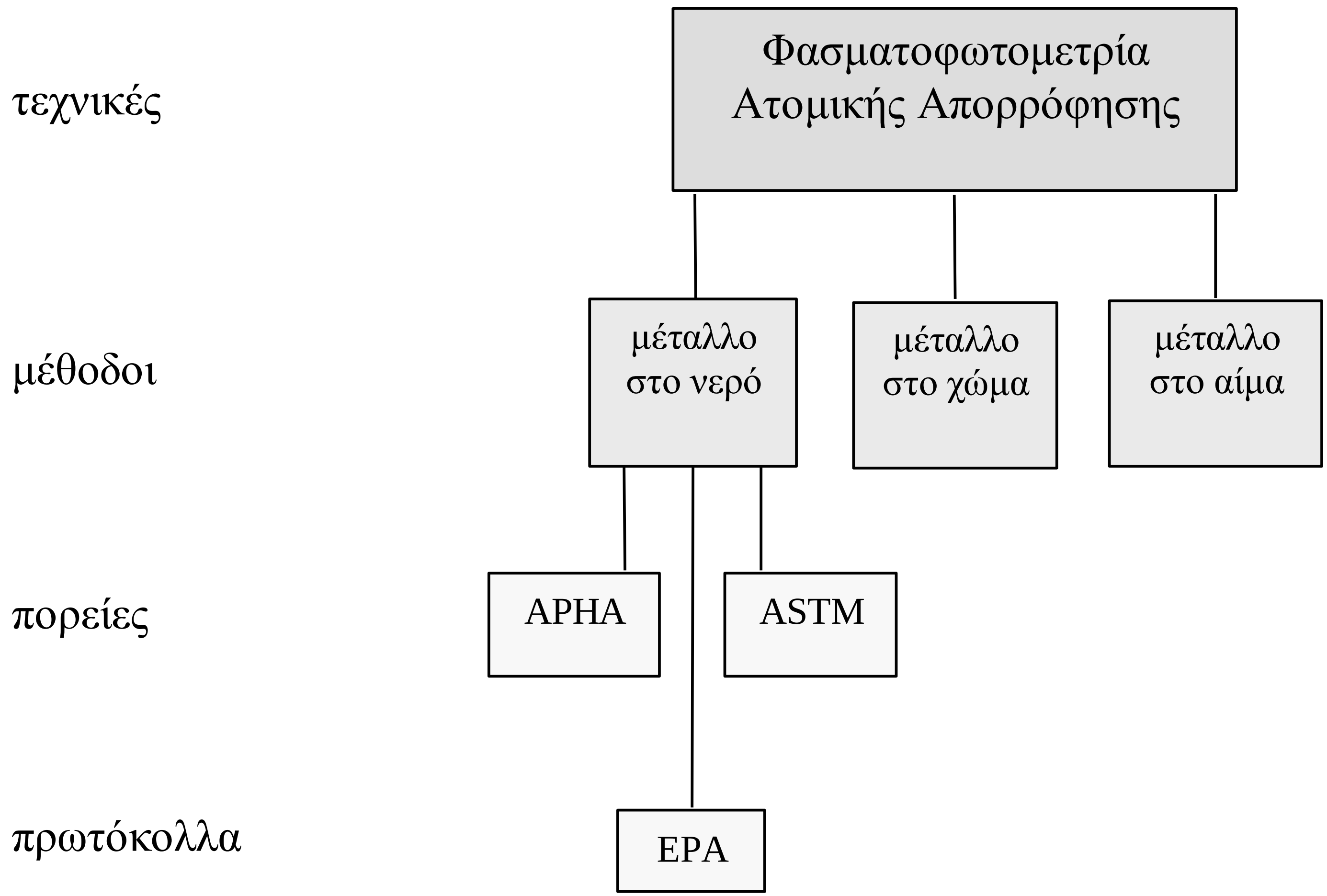
Χαρακτηριστικά ποιότητας όπως η ακρίβεια, επαναληψιμότητα, η ευαισθησία, η εκλεκτικότητα, η ειδικότητα, η αντοχή, η ανθεκτικότητα, το κόστος κλπ. αποτελούν μερικά από τα κριτήρια επιλογής μεθόδου.

Πορεία εργασίας: είναι η γενική περιγραφή σταδίων για την εκτέλεση της αναλυτικής μεθόδου σε ένα δείγμα και περιλαμβάνει πληροφορίες δειγματοληψίας, χειρισμού των παρεμποδίσεων και επικύρωσης των αποτελεσμάτων. *Επικύρωση* (*validation*) είναι μια διαδικασία που επιβεβαιώνει ότι η ακολουθούμενη πορεία παράγει αποδεκτά αποτελέσματα.

Μια αναλυτική μέθοδος δεν οδηγεί κατ' ανάγκη σε μία μόνο πορεία, καθώς διαφορετικοί αναλυτές (analysts) και υπηρεσίες προσαρμόζουν τις μεθόδους στις κατά περίπτωση ανάγκες τους.

Πρωτόκολλο: είναι μια σειρά αυστηρών και λεπτομερών οδηγιών συγκεκριμένης πορείας που ακολουθείται και σχετίζεται κυρίως με παγκοσμίως αποδεκτούς φορείς.

Υπάρχει μια πολυεπίπεδη σειρά στη μεθοδολογική προσέγγιση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μετάλλου σε δείγμα.



Διάγραμμα που απεικονίζει την ιεραρχική σχέση μεταξύ μιας τεχνικής, μιας μεθόδου, μιας πορείας και ενός πρωτοκόλλου στον προσδιορισμό μετάλλου. APHA: Αμερικανική Ένωση Δημόσιας Υγείας, ASTM: Αμερικανική Κοινότητα Δοκιμής και Υλικών, EPA: Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος ΗΠΑ.

ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ (CALIBRATION-STANDARDIZATION)

Βαθμονόμηση συσκευής ή *οργάνου*: μια συσκευή ή ένα όργανο ελέγχεται για να διασφαλιστεί η σωστή λειτουργία του (αναλυτικός ζυγός, πεχάμετρο). Διατίθενται κατάλληλα πρότυπα και οδηγίες από τον κατασκευαστή.

Βαθμονόμηση μεθόδου: πειραματικός προσδιορισμός της σχέσης της απόκρισης ή του σήματος ενός οργάνου ως προς την ποσότητα του αναλύτη (standardization).

Για μια μέθοδο συνολικής ανάλυσης, η βαθμονόμηση συνήθως ορίζεται από τη στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης που είναι υπεύθυνη για το σήμα. Για μια μέθοδο συγκέντρωσης, απαιτείται η χάραξη μιας καμπύλης που απεικονίζει το σήμα S ως προς τη συγκέντρωση του αναλύτη στα πρότυπα διαλύματα (*καμπύλη βαθμονόμησης* ή *καμπύλη αναφοράς*).

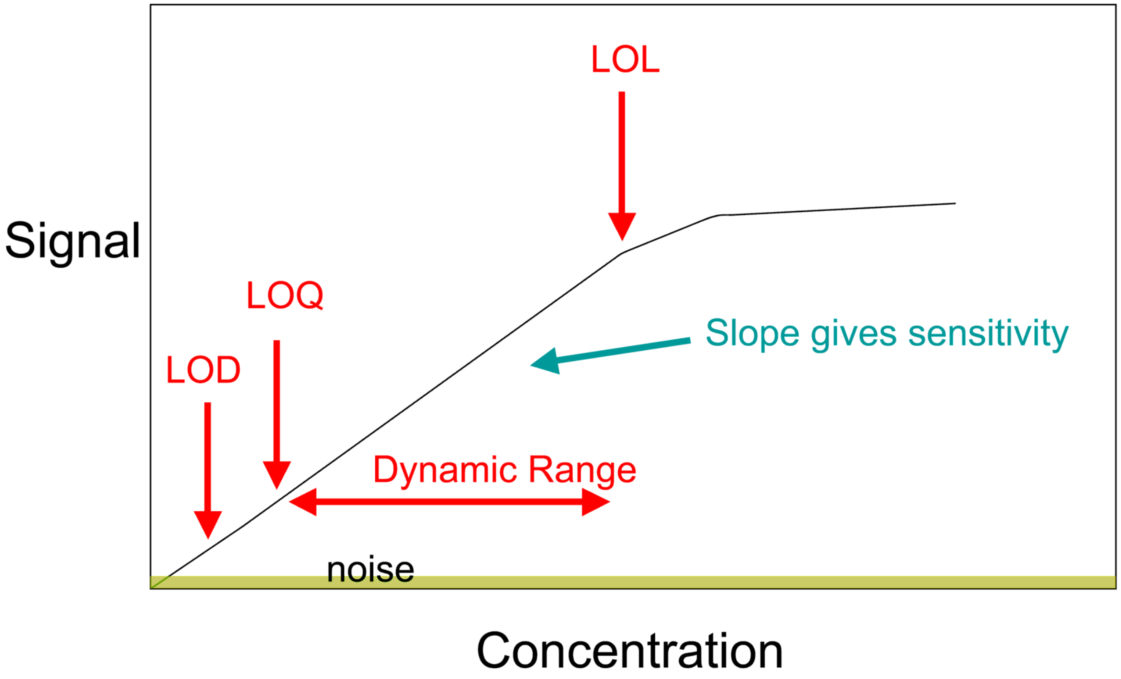
Η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης είναι ένας από τους δύο παράγοντες που καθορίζουν την *ευαισθησία* (ο δεύτερος είναι η επαναληψιμότητα).

Ευαισθησία (sensitivity) ενός οργάνου ή μιας μεθόδου: μέτρο της ικανότητάς τους να διακρίνουν μικρές διαφορές στην ποσότητα ή συγκέντρωση του αναλύτη *(A)*.

Η *ευαισθησία k* εκφράζεται, θεωρώντας ως $\Delta S(_A)$ τη μικρότερη μετρήσιμη μεταβολή του σήματος και ΔnA ($\Delta C(_A)$) τη μικρότερη διαφορά στην ποσότητα (συγκέντρωση) του αναλύτη που μπορεί να μετρηθεί, ως ακολούθως:

$k = \Delta S(_A) / \Delta n(_A)$ (τεχνική συνολικής ανάλυσης)
$k = \Delta S(_A) / \Delta C(_A)$ (τεχνική συγκέντρωσης)

Η ευαισθησία συχνά συγχέεται με το όριο ανίχνευσης (detection limit) της μεθόδου που όμως είναι η μικρότερη ποσότητα ή συγκέντρωση του αναλύτη που μπορεί να ανιχνευτεί με καθορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης.



Εκλεκτικότητα (selectivity) και *ειδικότητα (specificity)* είναι δύο μέτρα εκτίμησης της αξιοπιστίας μιας μέτρησης παρουσία παρεμποδιστών.

Εκλεκτικότητα είναι η ικανότητα της μεθόδου να διακρίνει το μετρούμενο αναλύτη από άλλες ουσίες. Παρουσία ενός παρεμποδιστή I, το αναλυτικό σήμα S περιλαμβάνει το άθροισμα των σημάτων του αναλύτη $\boldsymbol{S(A)}$ του παρεμποδιστή $\boldsymbol{S(I)}$ και του τυφλού $\boldsymbol{S(bl)}$, ως ακολούθως:

$S = S(A) + S(I) + S(bl) = k(A)\, n(A) + k(I)\, n(I) + S(bl)$ (τεχνική συνολικής ανάλυσης)

$S = S(A) + S(I) + S(bl) = k(A)\, C(A) + k(I)\, C(I) + S(bl)$ (τεχνική συγκέντρωσης)

όπου $\boldsymbol{k(A)}$ και $\boldsymbol{k(I)}$ είναι οι ευαισθησίες βαθμονόμησης για τον αναλύτη και τον παρεμποδιστή αντίστοιχα και $n(A)$, $n(I)$ και $C(A)$, $C(I)$ οι αντίστοιχες ποσότητες ή συγκεντρώσεις του αναλύτη και του παρεμποδιστή.

Η εκλεκτικότητα μιας μεθόδου για τον παρεμποδιστή I σε σχέση με τον αναλύτη A ορίζεται από το *συντελεστή εκλεκτικότητας* $K(AI)$.

$$K(AI) = k(A) / k(I)$$

Οι συντελεστές εκλεκτικότητας αποτελούν χρήσιμα αριθμητικά μέτρα αξιολόγησης της εκλεκτικότητας αναλυτικών μεθόδων.

Ειδικότητα, γενικά, θεωρείται η πλήρης εκλεκτικότητα (100 %).

Ωστόσο, σε πολλά εγχειρίδια Αναλυτικής Χημείας δεν γίνεται διάκριση των δύο όρων ειδικότητα, εκλεκτικότητα και χρησιμοποιείται μόνον ο δεύτερος από τους δύο.

Πολλές φορές, *μέτρο της ειδικότητας θεωρείται ο λόγος των συγκεντρώσεων παρεμποδιστή προς αναλύτη για τον οποίο προκύπτει σφάλμα 5% στη μέτρηση*. Ωστόσο, αυτό το μέτρο ειδικότητας σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση του αναλύτη στο υπό μελέτη σύστημα.

Ο όρος *πρότυπο (standard)* έχει πολλές και σημαντικά διαφοροποιημένες έννοιες:

1. Ένα υλικό μέτρησης που χρησιμοποιείται για να συγκρίνει αναλυτικές μετρήσεις. Τέτοια είναι τα *φυσικά πρότυπα* (*physical standards*) όπως τα πρότυπα βάρη, οι *καθαρές ουσίες* ή *μίγματα* που χρησιμοποιούνται ως πρότυπα (*pure and mixed substances used as standards*) που είναι υψηλής καθαρότητας γεγονός το οποίο εξασφαλίζεται από τον κατασκευαστή και τα *πρότυπα δείγματα* (*sample standards*), όπως τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (Certified Reference Materials-CRMs) που προσομοιάζουν τις ιδιότητες των πραγματικών υπό ανάλυση δειγμάτων.

2. Ένα ελάχιστο ή το *κατώφλι* (threshold) για τον καθορισμό των αποδεκτών χαρακτηριστικών ενός δείγματος ή ενός συστήματος (πληροί τα πρότυπα ?).

3. Ένα λεπτομερές πρωτόκολλο που θα εφαρμοστεί σε ειδικές περιπτώσεις.

4. Ένα αρχείο-έγγραφο που σχετίζεται με συστήματα ποιότητας αναλυτικών εργαστηρίων.

Τα τρία τελευταία ανήκουν στην κατηγορία των *γραπτών προτύπων* (*written standards*) και μπορεί να είναι λεπτομερείς περιγραφές αναλυτικών διεργασιών (πρότυπες μέθοδοι) (ISO, AOAC, EPA), επίσημα έγγραφα (π.χ. Νομοθεσία Ε.Ε.) που ορίζουν επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις ουσιών σε συγκεκριμένα δείγματα ή ακόμη, μπορεί να είναι πλήρη αναλυτικά έγγραφα που περιέχουν τις αρχές και τις πρακτικές της εργαστηριακής λειτουργίας (ISO/IEC 17025:1999).

Είναι φανερό, ότι ο όρος πρότυπο περιλαμβάνει τόσο υλικά όσο και έγγραφα ή σειρά τιμών και τη σχέση μεταξύ τους.

Ορολογία που χαρακτηρίζει μία αναλυτική μέθοδο: ISO 5725 "Accuracy (Trueness and Precision) of measurement methods and results"

Accuracy (Ορθότητα, ακρίβεια…): Μέτρο της εγγύτητας της μετρούμενης τιμής προς την πραγματική (αποδεκτή) τιμή ή τιμή αναφοράς.

$E = x_i - \mu$, όπου x_i είναι η πειραματική τιμή και μ η αποδεκτή τιμή.

Precision (πιστότητα, τυχαίο σφάλμα…): Μέτρο της διασποράς μιας σειράς μετρήσεων από **μέτρηση σε μέτρηση** και μέσα στην **ίδια σειρά μετρήσεων** (within-run precision). Εκφράζεται με ένα στατιστικό μέτρο διασποράς (π.χ. τυπική απόκλιση ή $\left|x_i - \bar{x}\right|$).

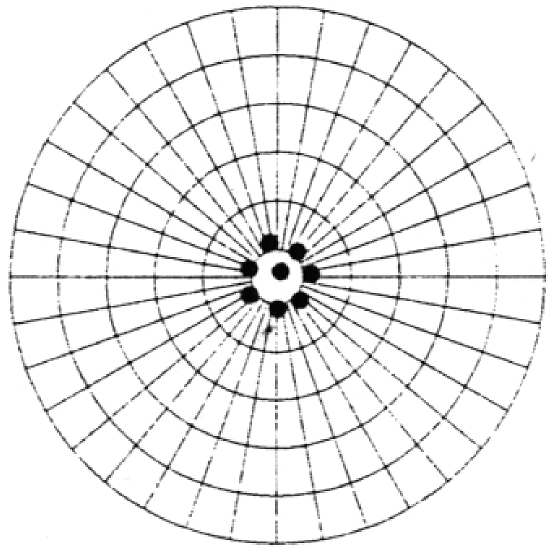
Repeatability (επαναληψιμότητα): Μέτρο της διασποράς ομοειδών μετρήσεων που εκτελούνται στο ίδιο εργαστήριο και από το ίδιο προσωπικό.
Reproducibility (αναπαραγωγιμότητα). Αποτελεί ανάλογο μέτρο της διασποράς ομοειδών μετρήσεων, που έχουν ληφθεί σε διάφορα εργαστήρια.

Trueness (αληθότητα): Η εγγύτητα της συμφωνίας μεταξύ της μέσης τιμής που λαμβάνεται από μια πολύ μεγάλη σειρά αποτελεσμάτων και της αποδεκτής τιμής αναφοράς $(\bar{x} - \mu)$. Σχετίζεται με τη μεροληψία.

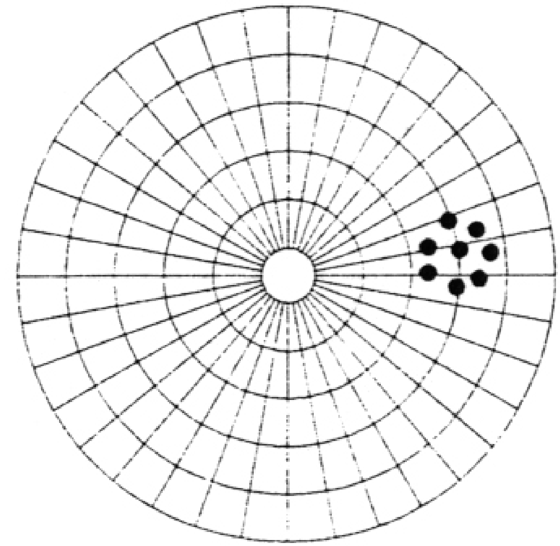
Bias (μεροληψία, συστηματικό σφάλμα…): Η διαφορά μεταξύ της αναμενόμενης (μέσης) τιμής μιας σειράς αποτελεσμάτων και της αποδεκτής τιμής αναφοράς.

Συστηματικά και τυχαία σφάλματα

Τυχαία σφάλματα:
Επαναλαμβανόμενες μετρήσεις δεν εμπίπτουν στο ίδιο σημείο σε σχέση με τη μέση τιμή

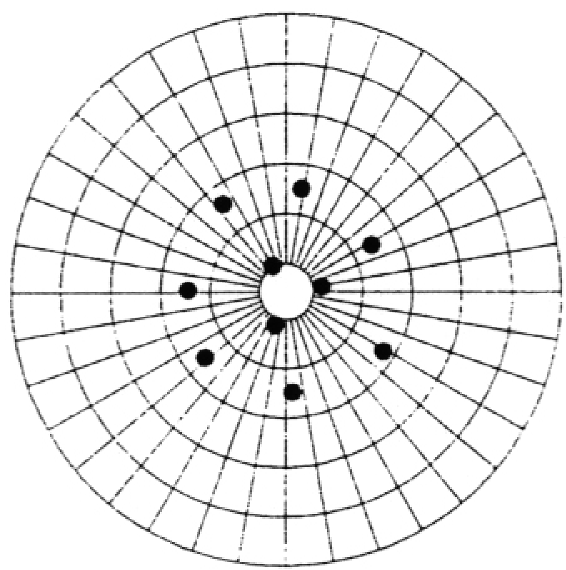


Μικρό συστηματικό σφάλμα
Μικρό τυχαίο σφάλμα

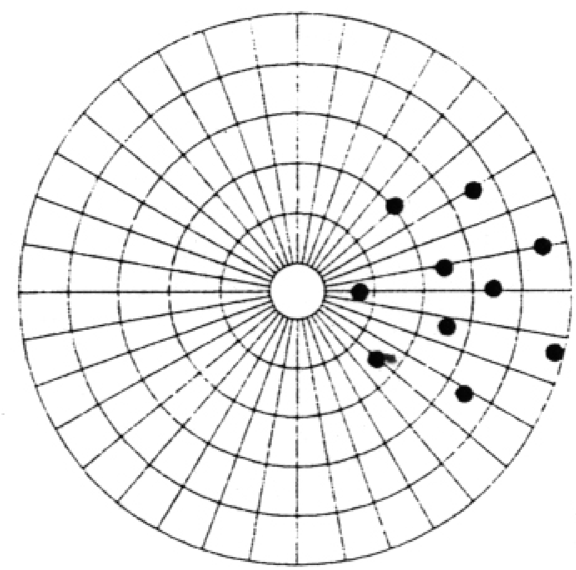


Μεγάλο συστηματικό σφάλμα
Μικρό τυχαίο σφάλμα

Συστηματικά σφάλματα:
Εμφανίζουν το σύνολο των αποτελεσμάτων ως μικρές ή μεγάλες τιμές σε σχέση με την αποδεκτή τιμή

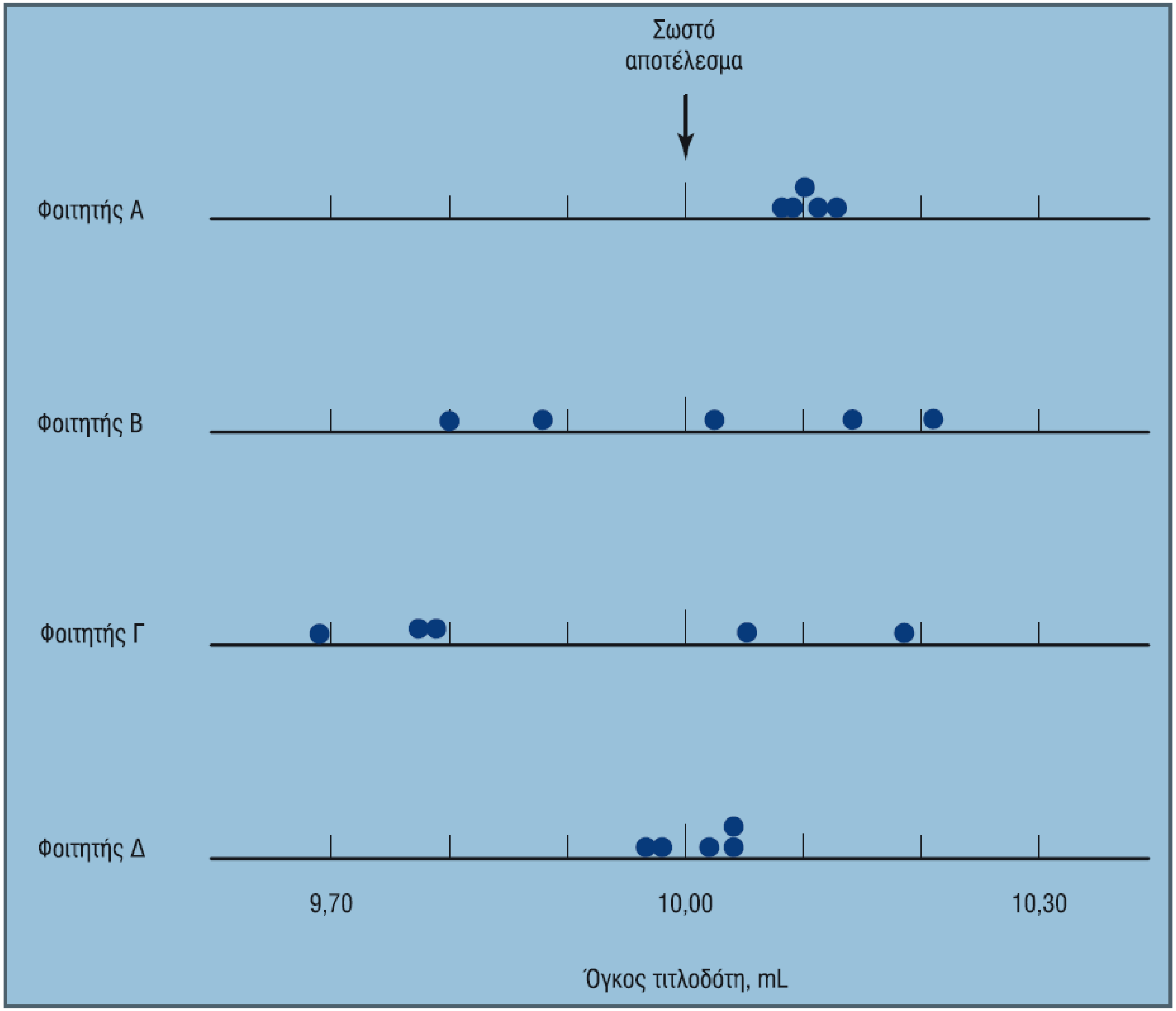


Μικρό συστηματικό σφάλμα
Μεγάλο τυχαίο σφάλμα



Μεγάλο συστηματικό σφάλμα
Μεγάλο τυχαίο σφάλμα

Συστηματικά και τυχαία σφάλματα



Τέσσερεις φοιτητές (Α–Δ) πραγματοποιούν μία ανάλυση στην οποία ακριβώς 10,00 mL NaOH συγκέντρωσης ακριβώς 0,1 M ογκομετρείται με διάλυμα HCl ακριβώς 0,1 M. Κάθε φοιτητής πραγματοποιεί πέντε επαναλήψεις.

Παρατηρήσεις επί της ορολογίας

Μια απλή μέτρηση μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει ως εξής:

$$x_i = \mu + B + e$$

(μετρούμενη τιμή) (αποδεκτή τιμή) (συστημ. σφάλμα, bias) (τυχαίο σφάλμα)

Για πολλές μετρήσεις που έχουν μια μέση τιμή $\bar{x}$ σε συνθήκες επαναληψιμότητας, οι τιμές B και e αποκτούν μέτρα και αντικαθίστανται

$$x_i = \mu + (\bar{x} - \mu) + (x_i - \bar{x})$$

(μετρούμενη τιμή) (αποδεκτή τιμή) (συστημ. σφάλμα, bias) (τυχαίο σφάλμα)

ή μετά από αναδιάταξη

$$x_i - \mu = (\bar{x} - \mu) + (x_i - \bar{x})$$

(ολικό σφάλμα μιας μέτρησης) (συστημ. σφάλμα, bias) (τυχαίο σφάλμα)

Τα παραπάνω αποτελούν μέτρα των εννοιών

accuracy = trueness + precision

Συστηματικά και τυχαία σφάλματα

Ολικό αναλυτικό σφάλμα = συστηματικό σφάλμα + τυχαίο σφάλμα

Τυχαία σφάλματα	**Συστηματικά σφάλματα**
Επαναλαμβανόμενες μετρήσεις δεν εμπίπτουν στο ίδιο σημείο σε σχέση με τη μέση τιμή	Εμφανίζουν το σύνολο των αποτελεσμάτων ως μικρές ή μεγάλες τιμές σε σχέση με την αποδεκτή τιμή
Επηρεάζουν την πιστότητα (precision)	Παράγουν μεροληψία (bias) δηλ. τη συνολική απόκλιση ενός αποτελέσματος από την αληθή τιμή ακόμη κι όταν τα τυχαία σφάλματα είναι πολύ μικρά
Μπορούν να εκτιμηθούν από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις	Δεν είναι δυνατό να ανιχνευτούν με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις
Μπορούν να ελαχιστοποιηθούν αλλά όχι να εξαλειφθούν	Μπορούν να διορθωθούν με σωστή βαθμονόμηση, υλικά αναφοράς (CRMs), χρήση πολλαπλών μεθόδων
Προκαλούνται από τον ανθρώπινο παράγοντα και τα όργανα	Προκαλούνται από τον ανθρώπινο παράγοντα και τα όργανα

Η στατιστική στην αναλυτική χημεία

Είναι ο κλάδος των εφαρμοσμένων μαθηματικών, ο οποίος βασίζεται σε ένα σύνολο αρχών και μεθοδολογιών με σκοπό:

1. Το σχεδιασμό της διαδικασίας συλλογής δεδομένων

2. Τη συνοπτική και αποτελεσματική παρουσίαση των δεδομένων

3. Την ανάλυση και εξαγωγή συμπερασμάτων από τα δεδομένα

Η συλλογή των δεδομένων αναφέρεται κι ως **δειγματοληψία** (sampling) κι αποτελεί ξεχωριστό πεδίο της στατιστικής.

Η περιγραφή των δεδομένων και η παρουσίαση συνοπτικών στοιχείων και γραφημάτων αναφέρεται ως **περιγραφική στατιστική** (descriptive statistics).

Η ανάλυση στατιστικών δεδομένων και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων αναφέρεται ως **στατιστική συμπερασματολογία** (statistical inference) και αποτελεί τη βάση της στατιστικής και γι΄ αυτό συχνά αναφέρεται απλά και ως **στατιστική**.

Βέβαια φαινόμενα → Χρήση καθοριστικών μεθόδων – μοντέλων

Καθημερινό παράδειγμα
Σε πόση ώρα διανύει ένα αυτοκίνητο μια απόσταση 200 Km όταν κινείται με μέση ταχύτητα 100 Km/h?

Απάντηση . . .

Αβέβαια ή τυχαία φαινόμενα → Χρήση στατιστικών μεθόδων – μοντέλων

Παράδειγμα
Πόσο χρόνο χρειάζεται για να πραγματοποιηθεί κάποια αντίδραση?

Απάντηση
Θερμοκρασία, ταχύτητα ανάδευσης, παρουσία καταλύτη κλπ.

Το αναλυτικό πρόβλημα και η στατιστική ανάλυση

• Ποιος είναι ο αριθμός οκτανίων σε ένα μίγμα βενζίνης. Πρόκειται για συγκεκριμένο τύπο βενζίνης?

• Ποια είναι η περιεκτικότητα σε λίπος του νωπού αγελαδινού γάλακτος?

• Ποια είναι η συγκέντρωση Pb στο δίκτυο ύδρευσης μιας πόλης. Είναι πάνω από τα όρια της νομοθεσίας?

• Όταν επαναλαμβάνω μια μέτρηση και παίρνω διαφορετικό αποτέλεσμα, ποιες μετρήσεις κρατάω?

• Ένα δείγμα αναλύεται και δίνει τιμή 2,1 ενώ ένα άλλο τιμή 2,2. Οι τιμές αυτές διαφέρουν μεταξύ τους?

• Ποιος είναι ο χρόνος μιας χημικής αντίδρασης για διαφορετικές θερμοκρασίες. Μπορούμε να καθορίσουμε μια σχέση εξάρτησης?

• Πώς μεταβάλλεται η εκπομπή ρύπων σε σχέση με την παλαιότητα ενός τύπου μηχανής. Μπορούμε να προβλέψουμε τους ρύπους που εκπέμπονται αν γνωρίζουμε το χρόνο λειτουργίας?

Συμπληρωματική ορολογία στη στατιστική

Τυχαία μεταβλητή *(τ.μ.) (random variable)*: οποιοδήποτε χαρακτηριστικό του οποίου η τιμή αλλάζει στα διάφορα στοιχεία του πληθυσμού, π.χ. η περιεκτικότητα του γάλακτος σε λίπος

Δεδομένα *(data)*: το σύνολο των τιμών που έχουμε στη διάθεσή μας και αφορούν μια τ.μ., π.χ. μετρήσεις της περιεκτικότητας σε λίπος ενός τύπου γάλακτος

Πληθυσμός *(population)*: μια ομάδα ή μια κατηγορία στην οποία αναφέρεται η *τ.μ.*, π.χ. ένας συγκεκριμένος τύπος γάλακτος

(Στατιστικό) Δείγμα *(sample)*: ένα υποσύνολο του πληθυσμού που μελετάμε, π.χ. 30 δείγματα γάλακτος του ίδιου τύπου (π.χ. νωπό αγελαδινό)

Παράμετρος *(parameter)*: ένα μέγεθος που συνοψίζει με κάποιο τρόπο τις τιμές της *τ.μ.* στον πληθυσμό, π.χ. η μέση περιεκτικότητα σε λίπος ενός τύπου γάλακτος

Στατιστικό στοιχείο *(statistic)*: ένα μέγεθος που συνοψίζει με κάποιο τρόπο τις τιμές της *τ.μ.* στο στατιστικό δείγμα, π.χ. η μέση περιεκτικότητα σε λίπος από 30 δείγματα κάποιου τύπου γάλακτος

Γνωρίζουμε τις τιμές της τ.μ.	δείγμα	πληθυσμός
$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
Συμπεράσματα για την τ.μ.	στατιστικό στοιχείο	παράμετρος

Παράμετρος: Η τιμή της αλλάζει και μπορεί να μετρηθεί.
Δύο τύποι παραμέτρων: συνεχείς (continuous) και διακριτές (discrete)

Συνεχείς: μπορεί να λαμβάνει άπειρο αριθμό πιθανών τιμών. Περιορίζεται μόνο από τη διαδικασία μέτρησης και την περιοχή στην οποία μπορεί να λαμβάνει τιμές:
Απόσταση 17,4 m
Χρόνος 12,3 s
Μάζα 4,1 Kg
Πιθανότητα 0,05
Συγκέντρωση 12,5 ppm

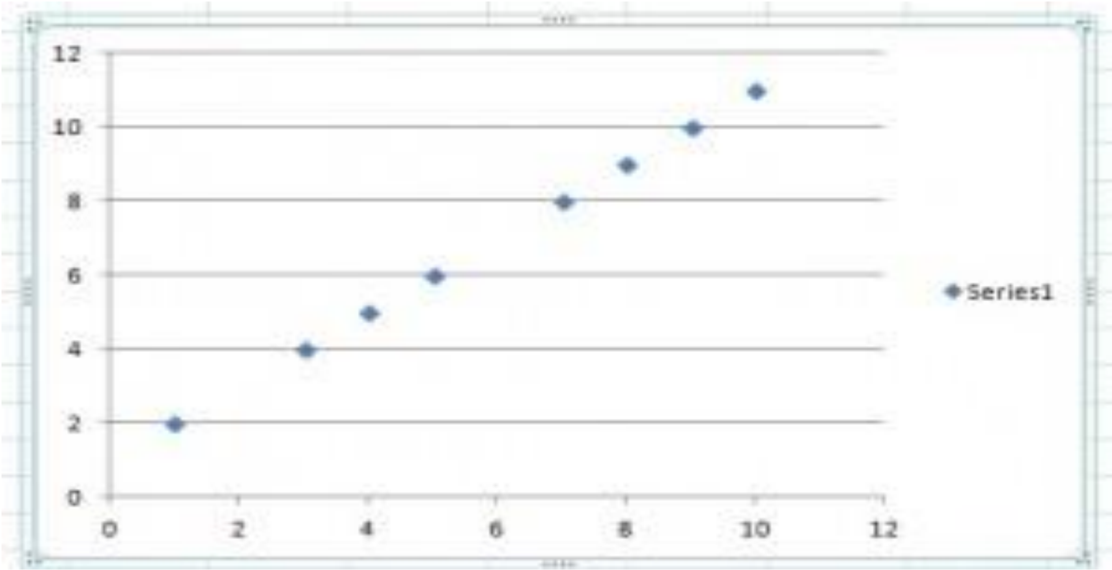
Διακριτές: μπορεί να λαμβάνει μόνο συγκεκριμένες τιμές.
Ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών: 10 (δεν μπορεί να είναι 10,3)
Το στρίψιμο του νομίσματος: 4 (δεν μπορεί να είναι 4,3)
Η απόσταση σε Km με προσέγγιση ακέραιου: 3 (δεν μπορεί να είναι 3,2)

Οι **κατηγορικές** (ή εικονικές παράμετροι) ανήκουν επίσης στις διακριτές παραμέτρους
Φύλο
Πολιτικό κόμμα
Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (λίγο γλυκό, γλυκό, πολύ γλυκό)

Σημείωση: Μερικές φορές, αν μια παράμετρος είναι διακριτή ή συνεχής εξαρτάται από τον τρόπο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στους υπολογισμούς. Η μάζα είναι διακριτή αν αναφερόμαστε σε άτομα ή μόρια. Η ηλικία είναι διακριτή αν και κάποιος μπορεί να είναι 14,3 ετών.

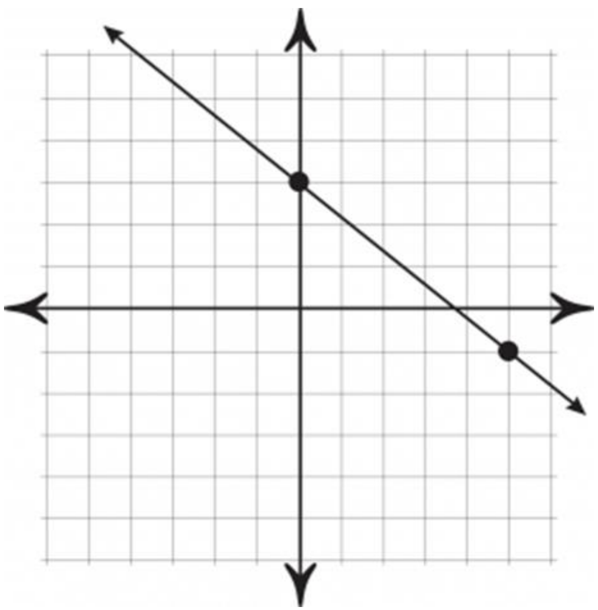
rule of thumb: χρησιμοποιούμε διακριτές παραμέτρους μόνο όταν ο αριθμός των επιλογών για τις τιμές τους είναι περιορισμένος με βάση το ερώτημα που απαντάται.

Οι **διακριτές παράμετροι** είναι όπως τα σημεία σ' ένα σημειόγραμμα (scatterplot) ενώ οι **συνεχείς** όπως οι γραμμές.



Διακριτά σημεία στο σημειόγραμμα

Συνεχής γραμμή στο γράφημα



it could go on for ever…

ΠΕΡΙΓΡΑΦΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

Περιγραφικά Μέτρα Στατιστικών Δεδομένων

Θα ασχοληθούμε με δύο τύπους περιγραφικών μέτρων:

- τα **μέτρα θέσης-κεντρικής τάσης** (measures of location) που προσδιορίζουν χαρακτηριστικές θέσεις μέσα στο εύρος των δεδομένων και

- τα **μέτρα μεταβλητότητας** (variability measures) που δίνουν περιληπτικά τη διασκόρπιση και μεταβλητότητα των δεδομένων

Μέτρα θέσης

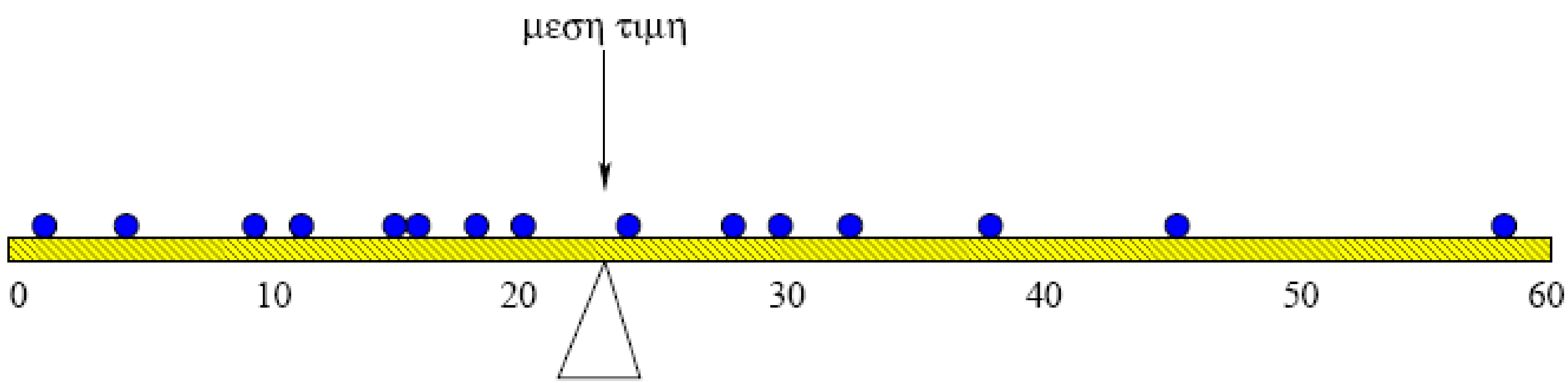
Εννοούμε τα μέτρα κεντρικής τάσης που προσδιορίζουν ένα κεντρικό σημείο γύρω από το οποίο τείνουν να συγκεντρώνονται τα δεδομένα. Τα κυριότερα μέτρα θέσης είναι:

- η **δειγματική μέση τιμή** (sample mean value) ή **αριθμητικός μέσος** (arithmetic mean) ή **μέσος όρος** (average)
- η **δειγματική διάμεσος ή διάμεση τιμή** (sample median)
- η **δειγματική επικρατούσα τιμή** (sample mode)

Μέση τιμή: Είναι το πιο γνωστό και χρήσιμο μέτρο του κέντρου των δεδομένων. Έστω $x_1, x_2, \ldots, x_n$, οι τιμές των δεδομένων-παρατηρήσεων του δείγματος για μια τυχαία μεταβλητή X που μελετάμε. Η δειγματική μέση τιμή συμβολίζεται $\bar{x}$ κι ορίζεται ως εξής:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{n} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i.$$

Η μέση τιμή είναι το «κέντρο ισορροπίας» των δεδομένων. Για να καταλάβουμε τη φυσική της σημασία, ας φανταστούμε μια σανίδα πάνω στην οποία σκορπίζουμε ένα αριθμό *n* ίδιων βαριδίων. Το σημείο στήριξης της σανίδας (ώστε να ισορροπεί σε οριζόντια θέση) είναι η μέση τιμή της θέσης των βαριδίων πάνω στη σανίδα.



Σχηματική παρουσίαση της μέσης τιμής.

Διάμεσος: Είναι ένα άλλο μέτρο του κέντρου των δεδομένων και ορίζεται ως η κεντρική τιμή όταν διατάξουμε τα δεδομένα σε αύξουσα σειρά. Θα τη συμβολίσουμε ως $\tilde{x}$.
Αν ο αριθμός n των δεδομένων είναι περιττός τότε η διάμεσος είναι η τιμή στη θέση $(n+1)/2$, ενώ αν ο n είναι άρτιος τότε είναι το ημιάθροισμα των τιμών στις θέσεις $n/2$ και $n/2+1$, δηλαδή

$$\tilde{x} = \begin{cases} x_{(n+1)/2} & n = 2k+1 \\ \dfrac{x_{n/2} + x_{n/2+1}}{2} & n = 2k \end{cases}$$

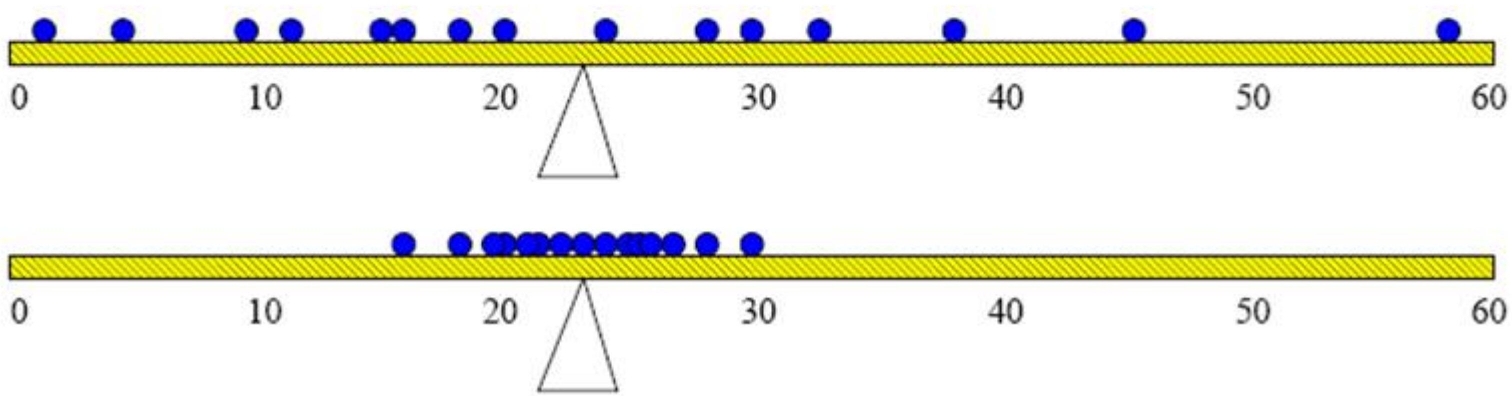
Για παράδειγμα, σε δείγμα τριών τιμών η διάμεσος είναι η δεύτερη μικρότερη τιμή και σε δείγμα τεσσάρων είναι ο μέσος όρος της δεύτερης και της τρίτης μικρότερης τιμής.

Επικρατούσα τιμή: Χρησιμοποιείται για να δηλώσει την κεντρική τάση των δεδομένων κι ορίζεται ως η τιμή που εμφανίζεται με τη μεγαλύτερη συχνότητα. Αν υπάρχουν πάνω από μια τέτοιες τιμές, τότε όλες αυτές θεωρούνται επικρατούσες τιμές.

Η δειγματική μέση τιμή είναι το πιο σημαντικό από τα τρία μέτρα κεντρικής τάσης. Για τον υπολογισμό της χρησιμοποιούνται όλες οι τιμές του δείγματος ενώ για τη διάμεσο μόνο η τάξη τους.
Η μέση τιμή επηρεάζεται από μακρινές τιμές αλλά η διάμεσος όχι (γι αυτό χαρακτηρίζεται και ως ανθεκτικό-*robust statistic*).

Μέτρα μεταβλητότητας

Εκτός από την κεντρική τάση, ενδιαφέρει και η **μεταβλητότητα** ή **διασπορά** των δεδομένων. Όταν τα δεδομένα είναι συγκεντρωμένα γύρω από μια κεντρική τιμή, δηλαδή η διασπορά τους είναι μικρή, τότε η κεντρική τιμή αντιπροσωπεύει ικανοποιητικά τα δεδομένα. Όταν, όμως, τα δεδομένα είναι πολύ διασκορπισμένα, τα μέτρα κεντρικής τιμής δεν δίνουν καλή περιληπτική περιγραφή των δεδομένων.
Δύο δείγματα που έχουν την ίδια μέση τιμή μπορεί να διαφέρουν σημαντικά και κατά χαρακτηριστικό τρόπο ως προς τη διασπορά τους.



Σχηματική παρουσίαση δύο δειγμάτων ίσου πλήθους με ίδια μέση τιμή και διαφορετική μεταβλητότητα.

Κυριότερα **μέτρα μεταβλητότητας** ή **διασποράς**:

- Το **δειγματικό εύρος** (sample range) R
- Η **δειγματική διακύμανση** ή **δειγματική διασπορά** ή **μεταβλητότητα** (sample variance) s^2 και η **δειγματική τυπική απόκλιση** (standard deviation) s
- Τα **εκατοστιαία σημεία** (percentiles) και το **ενδοτεταρτομοριακό εύρος** (interquartile range)

Εύρος δεδομένων $R = x_{max} - x_{min}$ είναι η διαφορά της ελάχιστης από τη μέγιστη τιμή της τ.μ. του δείγματος.
Υπολογίζεται εύκολα και **δεν είναι ανθεκτικό** μέτρο μεταβλητότητας (**non-robust statistic**) διότι εξαρτάται μόνο από τις δύο ακραίες παρατηρήσεις x_{min} και x_{max} και αγνοεί τις υπόλοιπες.
Μπορεί να αλλάζει σημαντικά από δείγμα σε δείγμα ίδιου πλήθους και από τον ίδιο πληθυσμό.

Γενικά, το εύρος αυξάνει όταν μεγαλώνει το δείγμα καθώς αναμένεται να συμπεριληφθούν πιο ακραίες τιμές.

Διακύμανση ή διασπορά: μετράει τη μεταβλητότητα των δεδομένων-μετρήσεων γύρω από τη μέση τιμή.
Αν ορίσουμε την απόκλιση μιας παρατήρησης x_i και τη μέση τιμή ως $(x_i-\bar{x})$, το άθροισμα όλων αυτών των αποκλίσεων είναι μηδέν διότι χρησιμοποιώντας τον ορισμό της δειγματικής μέσης τιμής έχουμε:

$$\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x}) = \sum_{i=1}^{n} x_i - \sum_{i=1}^{n} \bar{x} = n\bar{x} - n\bar{x} = 0$$

Η δειγματική μέση τιμή $\bar{x}$ έχει οριστεί έτσι ώστε οι θετικές αποκλίσεις για τιμές μεγαλύτερες του $\bar{x}$ να είναι αθροιστικά ίδιες με τις αρνητικές αποκλίσεις για τιμές μικρότερες του $\bar{x}$.

Για να μετρήσουμε τη μεταβλητότητα των δεδομένων γύρω από τη μέση τιμή επιλέγουμε να αθροίσουμε όχι τις ίδιες τις αποκλίσεις αλλά τα τετράγωνα των αποκλίσεων.

Επίσης, για να ληφθεί ένα μέτρο της μέσης απόκλισης που δεν εξαρτάται από το πλήθος των δεδομένων θα πρέπει να διαιρεθεί με το πλήθος τους *n*.

Για τεχνικούς λόγους (που θα εξηγήσουμε παρακάτω) διαιρούμε με το n-1 αντί για n και η δειγματική διασπορά s^2 ορίζεται ως

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

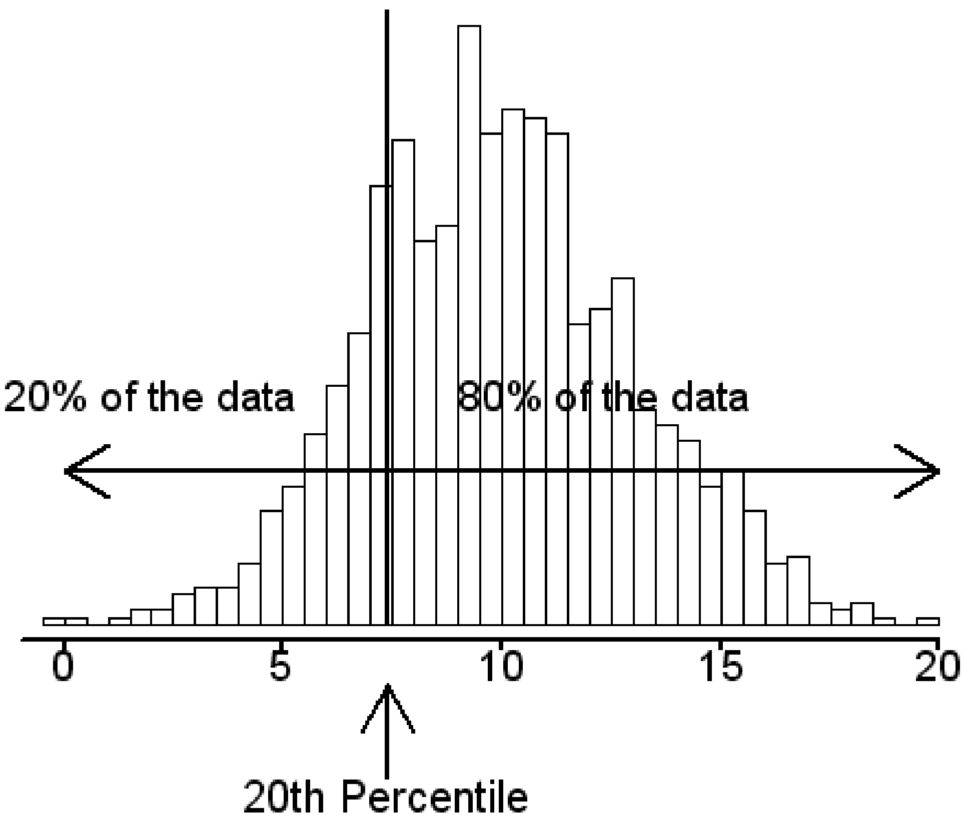
Η **διακύμανση ή μεταβλητότητα s^2** προκύπτει από τα τετράγωνα των μετρήσεων και συχνά είναι δύσκολο να την ερμηνεύσουμε ως πραγματικό φυσικό μέγεθος.

Γι αυτό ορίζουμε τη δειγματική τυπική απόκλιση s που είναι η θετική ρίζα της δειγματικής διασποράς s^2.

Η **τυπική απόκλιση s** μετριέται με μονάδες μέτρησης της τυχαίας μεταβλητής X κι εκφράζει (όπως δηλώνει και η ονομασία της) την τυπική απόκλιση των δεδομένων από τη δειγματική μέση τιμή, δηλαδή μέχρι πόσο περίπου περιμένουμε μια τυπική τιμή της X να απέχει από τη μέση τιμή.

Εκατοστιαία σημεία (ή εκατοστημόρια) – ενδοτεταρτομοριακό εύρος. Η διάμεσος χωρίζει τα δεδομένα στα δύο. Μπορούμε να ορίσουμε άλλα σημεία χωρισμού των διατεταγμένων δεδομένων που παίρνουμε από ένα δείγμα. Τέτοια σημεία είναι τα εκατοστιαία σημεία.

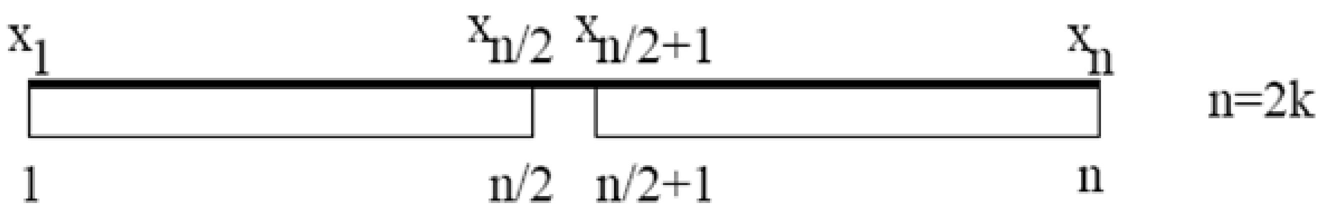
Μια παρατήρηση καλείται *p*-εκατοστιαίο σημείο (*p*-percentile) ή *p*-εκατοστημόριο όταν το ποσοστό μετρήσεων-δεδομένων το πολύ *p*% είναι μικρότερο από αυτή την μέτρηση. Η διάμεσος είναι το 50-εκατοστιαίο σημείο.

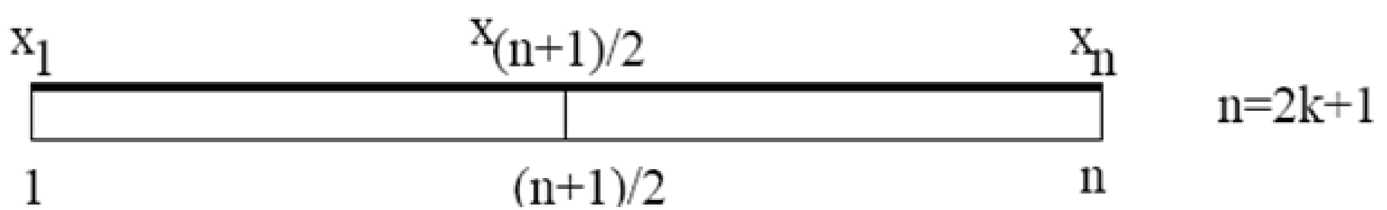


Άλλα χαρακτηριστικά σημεία είναι αυτά που ορίζουν **τέταρτα** ή **τεταρτημόρια** (quartiles). Το 25-εκατοστιαίο σημείο είναι το **πρώτο** ή **κατώτερο τεταρτημόριο** (first or lower quartile) και συμβολίζεται ως Q_1, ενώ το 75-εκατοστιαίο σημείο είναι το **τρίτο** ή **ανώτερο τεταρτημόριο** (third or upper quartile) και συμβολίζεται ως Q_3.

Τα Q_1 και Q_3 ορίζονται όπως η διάμεσος αλλά περιορίζοντας το σύνολο των δεδομένων στα αντίστοιχα υποσύνολα (κατώτερο ή ανώτερο μισό).

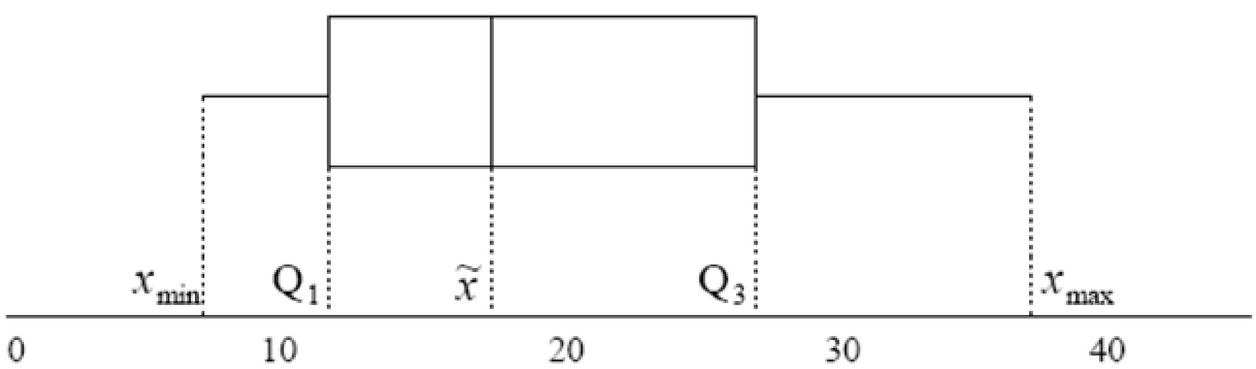
Ειδικότερα, έχοντας πρώτα διατάξει τις παρατηρήσεις σε αύξουσα σειρά, αν το σύνολο των n παρατηρήσεων είναι άρτιος αριθμός, τότε το κατώτερο υποσύνολο περιέχει τις παρατηρήσεις 1 έως $n/2$ και το ανώτερο από το $n/2+1$ ως n ενώ αν το n είναι περιττός το κατώτερο υποσύνολο περιέχει τις παρατηρήσεις από 1 έως $(n+1)/2$ και το ανώτερο από $(n+1)/2$ ως n.

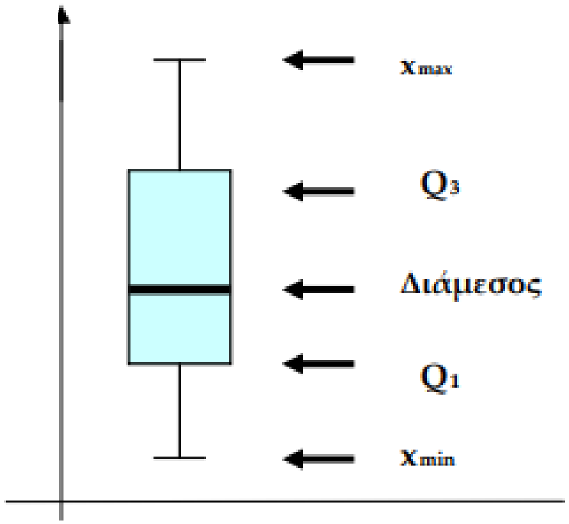




Η διαφορά $I = Q_3 - Q_1$ λέγεται **ενδοτεταρτομοριακό εύρος** (interquartile range, IQR) και δίνει το εύρος που καλύπτουν τα μισά από τα δεδομένα που είναι πιο κοντά στην κεντρική τιμή (διάμεσο). Το I είναι ένα άλλο μέτρο διασποράς των δεδομένων (πιο ανθεκτικό-robust από το εύρος R) που δεν ορίζεται από τη δειγματική μέση τιμή και συνεπώς, δεν επηρεάζεται από αυτήν.

Η διάμεσος $\tilde{x}$, το 1ο και 3ο τεταρτημόριο Q_1 και Q_3 αντίστοιχα, καθώς και η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή των δεδομένων x_{min} και x_{max} αποτελούν τη **σύνοψη των πέντε αριθμών** (five-number summary).





Γραφικά, η παρουσίαση της σύνοψης των πέντε αριθμών γίνεται με το **Θηκόγραμμα** (box plot) σε οριζόντια ή κάθετη θέση.

<u>Παράδειγμα</u> *Θέλουμε να εκτιμήσουμε την περιεκτικότητα σε ραδιενέργεια του χάλυβα που παράγεται από ένα εργοστάσιο Α. Γι αυτό έγιναν μετρήσεις της ραδιενέργειας (σε Bq/g) σε 10 δοκίμια από το εργοστάσιο Α. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα.*

Α/Α	εργοστάσιο Α	εργοστάσιο Β
1	0.40	0.11
2	0.51	0.13
3	0.51	0.26
4	0.54	0.27
5	0.55	0.33
6	0.59	0.37
7	0.63	0.52
8	0.67	0.65
9	0.75	
10	2.10	
Σύνολο	7.25	2.64

Δεδομένα περιεκτικότητας ραδιενέργειας (σε μονάδα μέτρησης Bq/g) σε δοκίμια από χάλυβα κατασκευασμένα από δύο εργοστάσια Α και Β.

Θα ασχοληθούμε με τις παρατηρήσεις της περιεκτικότητας ραδιενέργειας στο χάλυβα από το εργοστάσιο Α κι ας ονομάσουμε αυτήν την τυχαία μεταβλητή X. Η δειγματική μέση τιμή υπολογίζεται από το άθροισμα των 10 παρατηρήσεων που δίνονται στη δεύτερη στήλη του Πίνακα ως

$$\bar{x} = \frac{1}{10}\sum_{i=1}^{10} x_i = \frac{7.25}{10} = 0.725.$$

Η δειγματική διάμεσος εύκολα μπορεί να βρεθεί μια κι οι παρατηρήσεις δίνονται σε αύξουσα σειρά. Αφού το n είναι άρτιο η διάμεσος δίνεται ως

$$\tilde{x} = \frac{x_{n/2} + x_{n/2+1}}{2} = \frac{x_5 + x_6}{2} = \frac{0.55 + 0.59}{2} = 0.57.$$

Παρατηρούμε ότι η δειγματική μέση τιμή δίνει μεγαλύτερη τιμή στην εκτίμηση της κεντρικής τάσης των δεδομένων από τη δειγματική διάμεσο. Αυτό συμβαίνει γιατί η μέση τιμή επηρεάζεται από την ακραία τιμή της δεκάτης παρατήρησης που είναι πολύ μεγαλύτερη από όλες τις άλλες.

Θα πρέπει να γνωρίζουμε αν αυτή η ακραία τιμή είναι πραγματική ή οφείλεται σε κάποιο σφάλμα της παρατήρησης

Η μικρότερη περιεκτικότητα ραδιενέργειας στο δείγμα είναι $x_{min} = 0.40\ Bq/g$ κι η μεγαλύτερη είναι $x_{max} = 2.10\ Bq/g$. Άρα εύρος δεδομένων $R = 1.70\ Bq/g$,

είναι μεγάλο εξαιτίας της ακραίας τιμής που συμπεριλάβαμε στο δείγμα.

Για να βρούμε τη διασπορά s^2 της περιεκτικότητας της ραδιενέργειας στο χάλυβα στο δείγμα αντικαθιστώντας το στον τύπο της δειγματικής διασποράς βρίσκουμε $s^2 = 0.243$.

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

Η δειγματική τυπική απόκλιση είναι $\boxed{s = \sqrt{s^2} = \sqrt{0.243} = 0.493,}$

δηλαδή η αντιπροσωπευτική τυπική απόκλιση από τη μέση περιεκτικότητα ραδιενέργειας είναι περίπου $0.5\ Bq/g$, που είναι πολύ μεγάλη (όση περίπου και η διάμεσος).

Η σύνοψη των 5 αριθμών δίνεται στο Σχήμα όπου παρουσιάζεται σχηματικά και η εύρεση του πρώτου και τρίτου τεταρτομορίου.

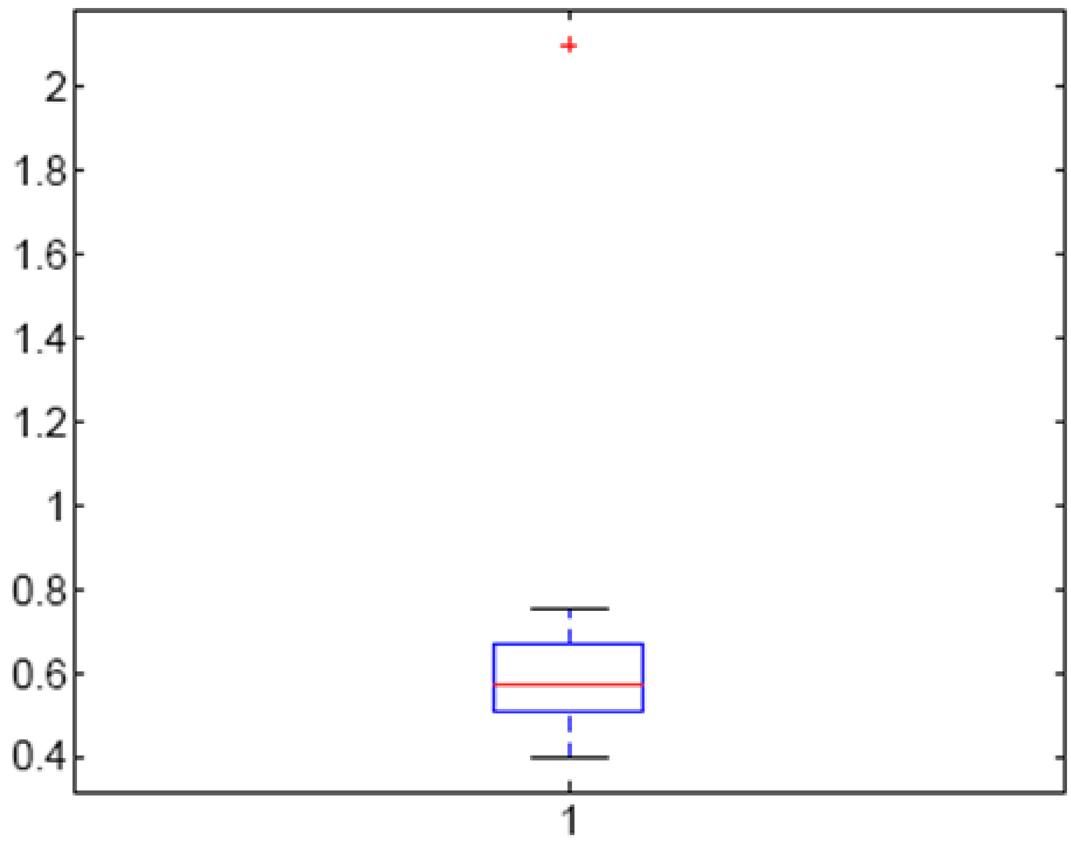
$x_{\min}=0.40$ $\quad$ $\tilde{x}=0.57$ $\quad$ $x_{\max}=2.10$

0.40 0.51 0.51 0.54 0.55 0.59 0.63 0.67 0.75 2.10

$Q_1=0.51$ $\quad$ $Q_3=0.67$

Από το πρώτο και τρίτο τεταρτομόριο υπολογίζουμε $I = Q_3 - Q_1 = 0.67 - 0.51 = 0.16\ Bq/g$. Έχοντας βρεί τη σύνοψη των 5 αριθμών μπορούμε εύκολα να παραστήσουμε το θηκόγραμμα.

θηκόγραμμα σε κατακόρυφη θέση. *Παρατηρούμε ότι ο άνω μύστακας δεν προεκτείνεται ως τη μέγιστη τιμή των δεδομένων που είναι 2.10. Αυτή η τιμή δηλώνεται ως ακραία τιμή με ιδιαίτερο σύμβολο, αφού η απόσταση του αντίστοιχου σημείου από το πάνω μέρος του κουτιού,* $Q_3 = 0.67$, *είναι μεγαλύτερη από* $3I = 3 \cdot 0.16 = 0.48$.



Θηκόγραμμα των 10 παρατηρήσεων περιεκτικότητας ραδιενέργειας σε χάλυβα του εργοστασίου Α.

Παράδειγμα *Θεωρούμε πως η ακραία τιμή στο προηγούμενο παράδειγμα οφείλεται πράγματι σε κάποιο σφάλμα της μέτρησης και την απαλείφουμε. Για το νέο δείγμα των 9 παρατηρήσεων υπολογίζουμε τα μέτρα θέσης και μεταβλητότητας.*

Η μέση τιμή είναι

$$\bar{x} = \frac{1}{9}\sum_{i=1}^{9} x_i = \frac{5.15}{9} = 0.572$$

και η διάμεσος (το n είναι περιττό)

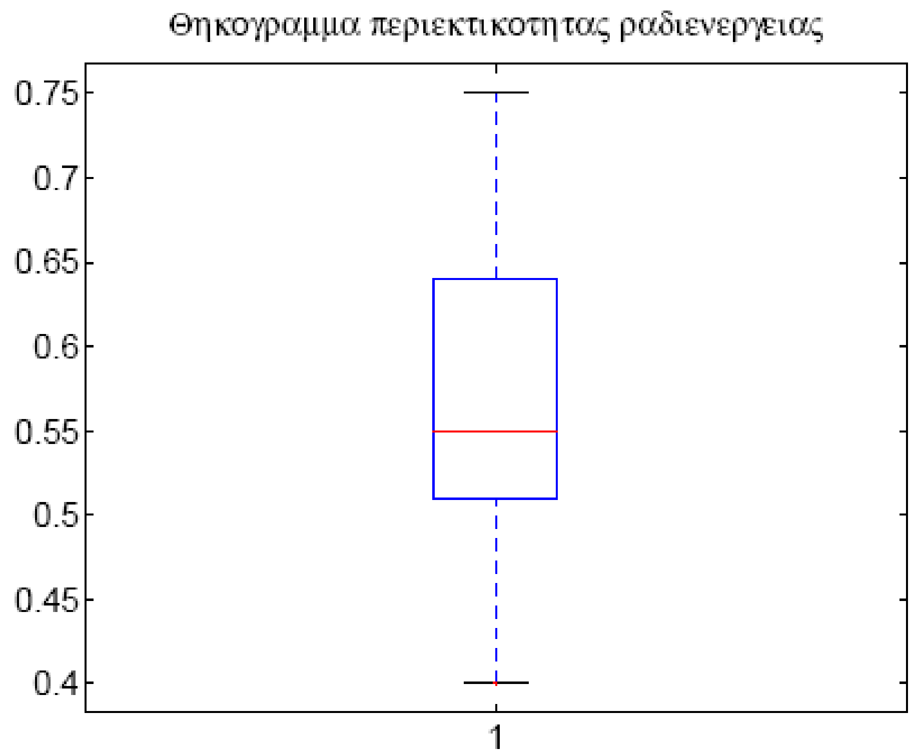
$$\tilde{x} = x_{(n+1)/2} = x_5 = 0.55.$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι μετά την απαλοιφή της ακραίας τιμής η δειγματική μέση τιμή και η διάμεσος δίνουν περίπου την ίδια εκτίμηση της κεντρικής τάσης των δεδομένων, που είναι ένδειξη συμμετρίας της κατανομής.

Για τα άλλα μέτρα έχουμε:

Διασπορά	$s^2 = \frac{1}{8}(5.15 - 9 \cdot 0.572^2) = 0.010.$
Τυπική απόκλιση	$s = \sqrt{0.010} = 0.10$
Ελάχιστη τιμή	$x_{min} = 0.40$
Μέγιστη τιμή	$x_{max} = 0.75$
Εύρος	$R = 0.75 - 0.40 = 0.35$
Πρώτο τεταρτομόριο	(διάμεσος των $\{x_1, \dots, x_5\}$) $Q_1 = x_3 = 0.51$
Τρίτο τεταρτομόριο	(διάμεσος των $\{x_5, \dots, x_9\}$) $Q_3 = x_7 = 0.63$
Ενδοτεταρτομοριακό εύρος	$I = 0.63 - 0.51 = 0.12$

Το αντίστοιχο θηκόγραμμα δίνεται στο Σχήμα .



Θηκόγραμμα των 9 παρατηρήσεων περιεκτικότητας ραδιενέργειας σε χάλυβα του εργοστασίου Α.

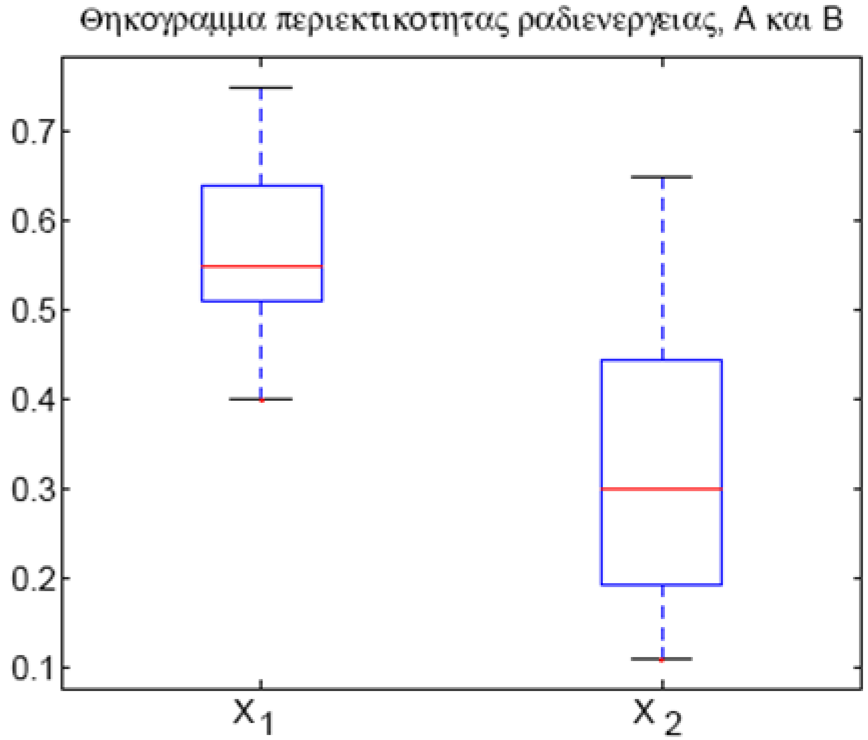
Από τα μέτρα θέσης και μεταβλητότητας καθώς κι από το θηκόγραμμα παρατηρούμε ότι με την απαλοιφή της ακραίας τιμής η κατανομή της περιεκτικότητας ραδιενέργειας στο χάλυβα του εργοστασίου Α φαίνεται να είναι συμμετρική και μπορούμε να κάνουμε τώρα την παραδοχή ότι η κατανομή είναι κανονική με βάση το δείγμα.

<u>**Παράδειγμα**</u> *Στον Πίνακα παρουσιάζονται επίσης οι μετρήσεις της περιεκτικότητας ραδιενέργειας σε 8 δοκίμια χάλυβα που κατασκευάστηκαν από ένα άλλο εργοστάσιο B. Θέλουμε να συγκρίνουμε την περιεκτικότητα ραδιενέργειας στο χάλυβα από τις δύο μονάδες παραγωγής με βάση τα δείγματα των 9 και 8 παρατηρήσεων που έχουμε από το εργοστάσιο A και από το εργοστάσιο B αντίστοιχα. Έστω* X_1 *η τ.μ. της περιεκτικότητας ραδιενέργειας στο χάλυβα για το εργοστάσιο A και* X_2 *η αντίστοιχη τ.μ. για το εργοστάσιο B. Στο προηγούμενο παράδειγμα υπολογίσαμε τα μέτρα θέσης και μεταβλητότητας για τη* X_1*. Κάνουμε το ίδιο για τη* X_2*. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα*

Πίνακας. Μέτρα θέσης και μεταβλητότητας για τα δεδομένα περιεκτικότητας ραδιενέργειας σε 9 και 8 δοκίμια χάλυβα κατασκευασμένα από τα εργοστάσια A και B στη στήλη 2 και 3 αντίστοιχα.

Μέτρο	X_1	X_2
Μέση τιμή	$\bar{x}_1 = 0.572$	$\bar{x}_2 = 0.33$
Διάμεσος	$\tilde{x}_1 = 0.55$	$\tilde{x}_2 = 0.30$
Διασπορά	$s_1^2 = 0.010$	$s_2^2 = 0.034$
Τυπική απόκλιση	$s_1 = 0.10$	$s_2 = 0.18$
Ελάχιστη τιμή	$x_{1,\mathrm{min}} = 0.40$	$x_{2,\mathrm{min}} = 0.11$
Μέγιστη τιμή	$x_{1,\mathrm{max}} = 0.75$	$x_{1,\mathrm{max}} = 0.65$
Εύρος	$R_1 = 0.35$	$R_2 = 0.54$
Πρώτο τεταρτομόριο	$Q_{1,1} = 0.51$	$Q_{2,1} = 0.195$
Τρίτο τεταρτομόριο	$Q_{1,3} = 0.63$	$Q_{2,3} = 0.445$
Ενδοτεταρτομοριακό εύρος	$I_1 = 0.12$	$I_2 = 0.250$

Επίσης στο Σχήμα δίνεται το συνδυασμένο θηκόγραμμα για το δείγμα περιεκτικότητας ραδιενέργειας σε χάλυβα κι από τα δύο εργοστάσια.

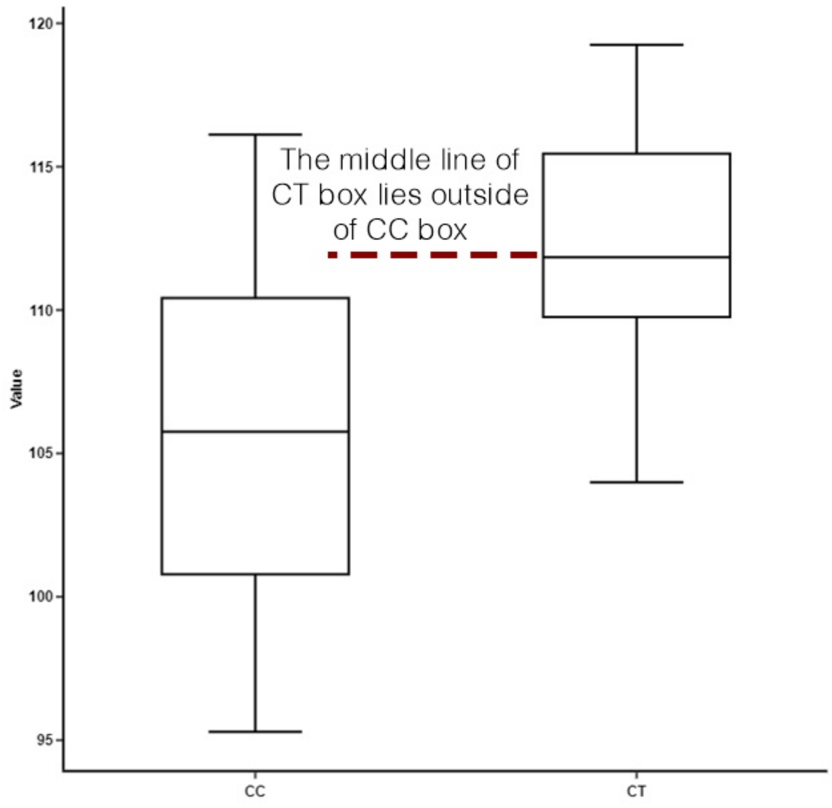


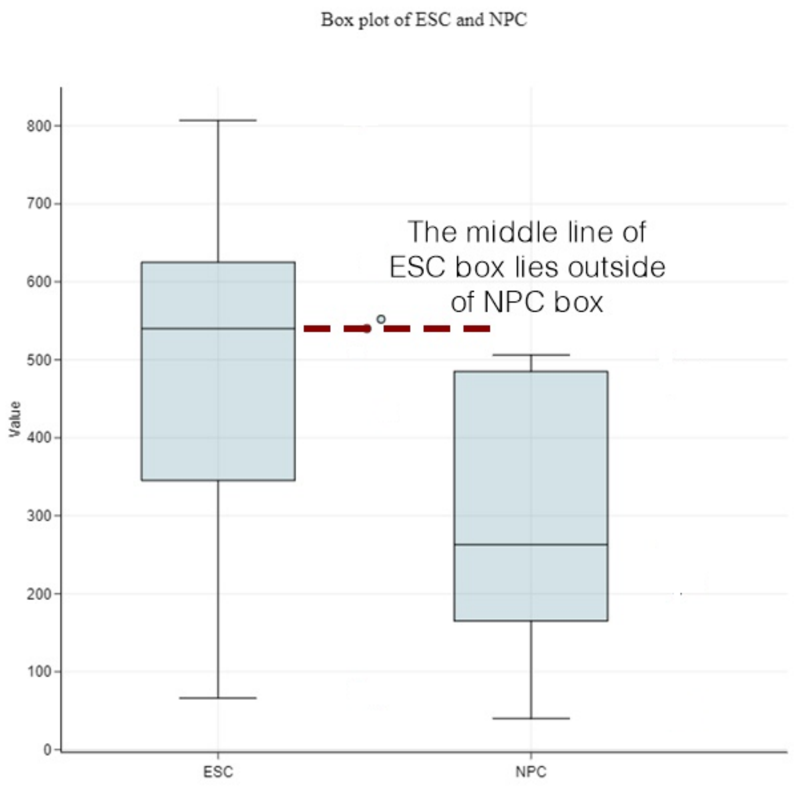
Θηκόγραμμα των 9 παρατηρήσεων περιεκτικότητας ραδιενέργειας σε χάλυβα του εργοστασίου Α και των 8 παρατηρήσεων περιεκτικότητας ραδιενέργειας σε χάλυβα του εργοστασίου Β.

Από τα μέτρα θέσης (μέση τιμή και διάμεσο) φαίνεται ότι η κεντρική τάση της περιεκτικότητας ραδιενέργειας είναι μεγαλύτερη για το χάλυβα του εργοστασίου Α. Από τα μέτρα μεταβλητότητας (τυπική απόκλιση, εύρος δεδομένων και ενδοτεταρτομοριακό εύρος) φαίνεται πως η περιεκτικότητα ραδιενέργειας μεταβάλλεται λιγότερο στο χάλυβα του εργοστασίου Α.

How to compare box plots

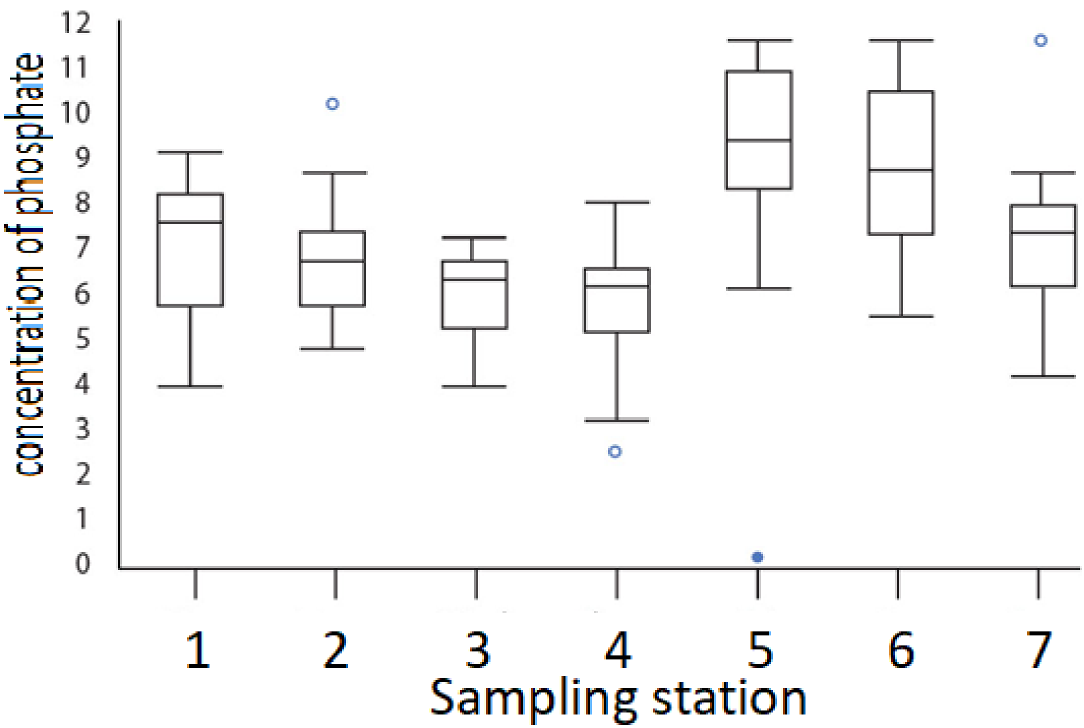
Step 1: Compare the medians of box plots
Compare the respective medians of each box plot. If the median line of a box plot lies outside the box of a comparison box plot, then there is likely a difference between the two groups.





Step 2: **Compare the interquartile ranges and whiskers of box plots**

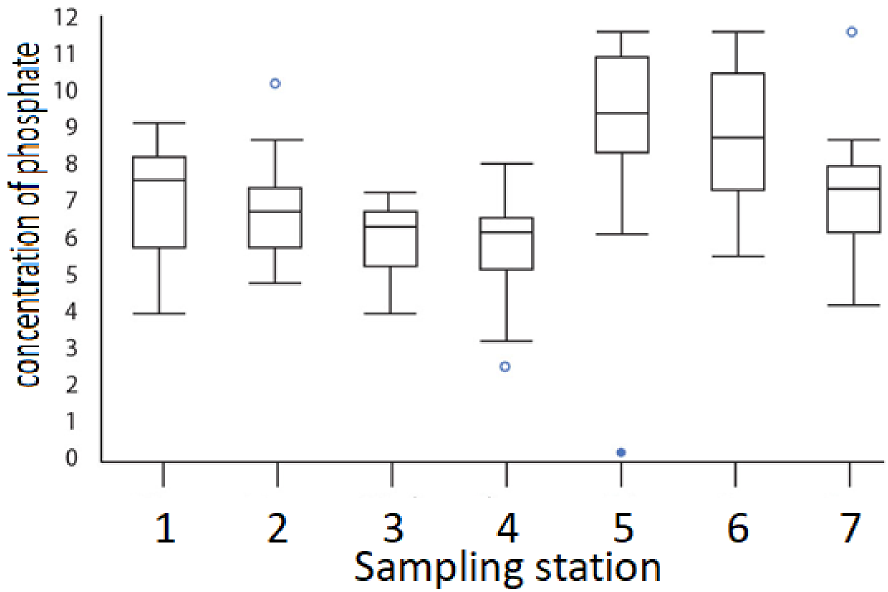
Compare the interquartile ranges (that is, the box lengths), to examine how the data are dispersed between each sample. The longer the box the more dispersed the data. The smaller the box the less dispersed the data.



Next, look at the overall spread as shown by the values at the end of two whiskers.

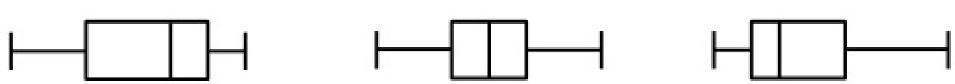
Step 3: **Look for potential outliers**

When reviewing a box plot, an outlier is defined as a data point that is located outside the whiskers of the box plot.



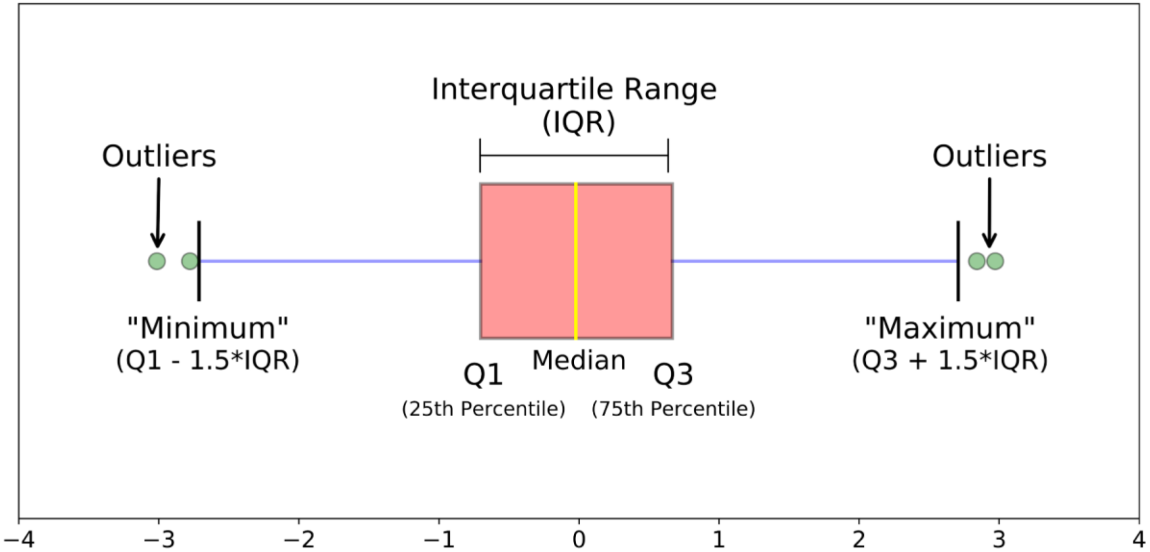
Step 4: **Look for signs of skewness**

If the data do not appear to be symmetric, does each sample show the same kind of asymmetry? ΘΑ ΑΝΑΦΕΡΘΟΥΜΕ ΣΤΗ ΣΥΝΕΧΕΙΑ



Box plots are useful as they show **outliers (ακραίες τιμές)** within a data set.

An outlier is an observation that is numerically distant from the rest of the data.
When reviewing a box plot, an outlier is defined as a data point that is located outside the whiskers of the box plot.



For example, outside 1.5 times the interquartile range above the upper quartile and below the lower quartile (Q_1 - 1.5 * IQR or Q_3 + 1.5 * IQR).
Αυτό είναι ένα άλλο κριτήριο εύρεσης ακραίων τιμών

Η έννοια του *πληθυσμού* στη στατιστική συνδέεται με το σύνολο των τιμών μιας τυχαίας μεταβλητής X.

Αν αυτό <u>δεν είναι εφικτό</u> (σχεδόν αδύνατο!) γιατί οι πληθυσμοί είναι μεγάλοι, πραγματοποιούμε μετρήσεις που αποτελούν ένα (στατιστικό) *δείγμα* από τον παραπάνω πληθυσμό. Έχει σημασία το δείγμα:

1. να προέρχονται από τη μελέτη ενός πληθυσμού
2. να έχει ληφθεί τυχαία (τα πειραματικά δεδομένα που αποτελούν το δείγμα να είναι αντιπροσωπευτικά του πληθυσμού όλων των πειραματικών δεδομένων) και
3. να οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα για τις ιδιότητες (της μεταβλητής X) του πληθυσμού από τον οποίο προέρχεται (το δείγμα).

Ένας συνηθισμένος τρόπος παρουσίασης των αποτελεσμάτων μιας σειράς μετρήσεων μιας μεταβλητής X ενός πληθυσμού είναι οι κατανομές συχνοτήτων.

Συχνότητα είναι ο αριθμός των τιμών ενός πληθυσμού που ανήκουν σε μία *τάξη*.

Οι σπουδαιότερες κατανομές που αφορούν τη μελέτη τυχαίων σφαλμάτων κατά τις μετρήσεις φυσικών μεγεθών είναι η διωνυμική κατανομή, η κατανομή Poisson και η κατανομή *Gauss* ή κανονική κατανομή.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Οι στατιστικοί πίνακες και γραφικές παραστάσεις αποτελούν χρήσιμα εργαλεία για την παρουσίαση των δεδομένων καθαρά, σύντομα και με σαφήνεια. Μπορούν να αποκαλύψουν σημαντικά χαρακτηριστικά, όπως το εύρος, τη συμμετρικότητα των δεδομένων και την ύπαρξη ακραίων τιμών.

Πίνακας συχνοτήτων. Τα δεδομένα ενός δείγματος για μία τ.μ. X που παίρνει τιμές σε ένα σχετικά μικρό σύνολο τιμών μπορούν να παρουσιαστούν σε ένα **πίνακα συχνοτήτων** (frequency table). Ο πίνακας παρουσιάζει για κάθε τιμή x_i της X τη συχνότητα εμφάνισής της, f_i, δηλαδή, πόσες φορές εμφανίζεται η κάθε τιμή στο δείγμα.

Εύκολα μπορούμε να υπολογίσουμε και τη **σχετική συχνότητα** (relative frequency) εμφάνισης ή αλλιώς το ποσοστό (percent) p_i που ορίζεται από το λόγο της συχνότητας εμφάνισης f_i μίας τιμής x_i προς το σύνολο των μετρήσεων n του δείγματος

$$p_i = \frac{f_i}{n}$$

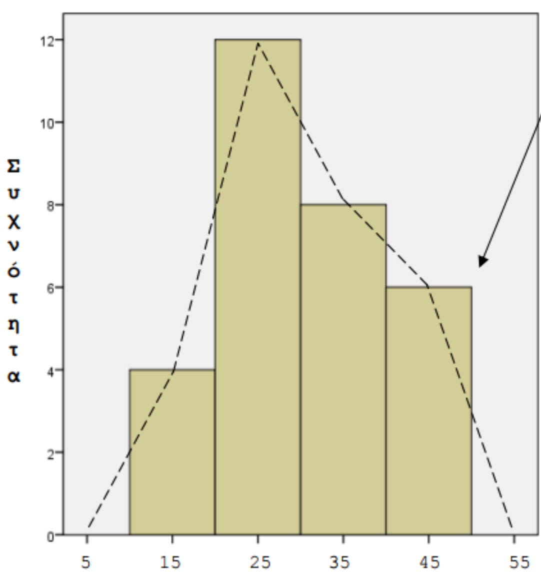
Ορίζεται και η **αθροιστική συχνότητα** (cumulative frequency) F_i μίας τιμής x_i ως το άθροισμα των συχνοτήτων όλων των τιμών που είναι μικρότερες ή ίσες του x_i,

$$F_i = \sum_{j=1}^{i} f_j \quad \text{όπου } x_j \le x_i \quad \text{για } j \le i$$

Με τον ίδιο τρόπο ορίζεται και η σχετική αθροιστική συχνότητα P_i μίας τιμής x_i ως το άθροισμα των συχνοτήτων όλων των τιμών που είναι μικρότερες ή ίσες του x_i,

$$P_i = \sum_{j=1}^{i} p_j \quad \text{όπου } x_j \leq x_i \quad \text{για} \quad j \leq i$$

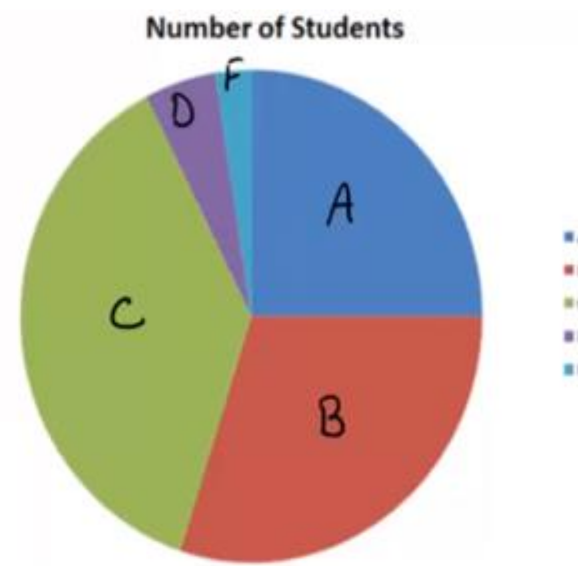
Ραβδόγραμμα. Τα δεδομένα ενός πίνακα συχνοτήτων εύκολα μπορούν να παρασταθούν γραφικά σ ένα ραβδόγραμμα (bar chart), όπου η κάθε ράβδος παρουσιάζει τη συχνότητα για κάθε τιμή x_i. Η ίδια πληροφορία μπορεί να δοθεί και με άλλου είδους γραφήματα, όπως μ ένα **κυκλικό διάγραμμα** ή **διάγραμμα πίτας** (pie chart) όπου το κάθε κομμάτι της επιφάνειας του κύκλου (πίτα) παρουσιάζει τη συχνότητα της αντίστοιχης τιμής.



<u>Πολύγωνο συχνοτήτων</u>

Κατασκευάζεται ενώνοντας με ευθείες γραμμές τα μέσα των πάνω πλευρών των ορθογωνίων του ιστογράμματος.

Grade	Frequency
A	10
B	12
C	15
D	2
F	1
	40



Παράδειγμα *Μια εταιρεία τροφοδοσίας χημικών προϊόντων πουλάει ένα χημικό προϊόν στους πελάτες της σε παρτίδες των 5 λίτρων. Η εταιρεία θέλει να μελετήσει την ποσότητα του προϊόντος σε κάθε παραγγελία. Από τα αρχεία της εταιρείας βρέθηκαν 120 πρόσφατες παραγγελίες αυτού του χημικού προϊόντος και ο αριθμός των παρτίδων σε κάθε παραγγελία δίνεται στον Πίνακα*

1	4	2	2	2	3	4	3	1	1	3	3
1	2	1	2	1	1	2	3	3	5	1	2
2	3	2	1	1	4	3	4	1	1	6	2
1	3	2	1	2	2	3	2	4	3	3	5
1	3	5	3	1	2	2	3	1	2	6	4
1	2	5	4	3	1	2	4	2	1	3	4
2	2	2	3	2	1	3	3	4	2	1	5
2	2	3	3	2	4	6	3	2	3	1	3
2	1	5	1	1	4	4	2	5	4	2	2
4	2	1	2	2	2	3	2	3	2	1	4

Η τ.μ. X είναι ο αριθμός των παρτίδων του χημικού προϊόντος ανά παραγγελία. Τα δεδομένα του Πίνακα είναι διακριτά αριθμητικά (ως αριθμοί από το 1 ως το ανώτατο αριθμό παρτίδων). Με κατάλληλη επεξεργασία θα μπορούσαμε να οργανώσουμε τα δεδομένα σε διατακτικά κατηγορικά, δηλαδή ως κατηγορίες μεγέθους παραγγελίας με βάση τον αριθμό των παρτίδων, μικρού μεγέθους για 1 ή 2 παρτίδες, μεσαίου μεγέθους για 3 ή 4 παρτίδες και μεγάλου μεγέθους για περισσότερες από 4 παρτίδες.

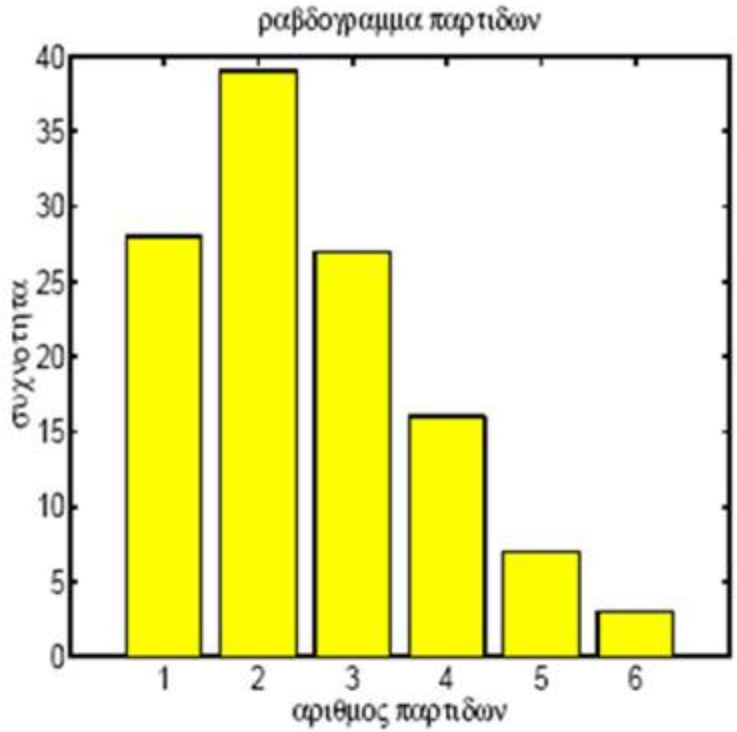
Με βάση τον Πίνακα δεν είναι εύκολο να μελετήσουμε την συχνότητα εμφάνισης των διαφόρων αριθμών παρτίδων. Ποιος αριθμός παρτίδων εμφανίζεται συχνότερα; Είναι περισσότερες παραγγελίες των 2 παρτίδων ή των 3 παρτίδων; Για να απαντήσουμε σε τέτοια ερωτήματα μπορούμε να μετρήσουμε πόσες φορές εμφανίζεται ο κάθε αριθμός παρτίδων και να φτιάξουμε έτσι τον πίνακα συχνοτήτων. Αυτούς τους απλούς υπολογισμούς μπορούμε εύκολα να τους κάνουμε μόνοι μας αλλά όταν το δείγμα είναι μεγάλο θα χρειαστεί να χρησιμοποιήσουμε κάποιο υπολογιστικό πρόγραμμα

Πίνακας συχνοτήτων για τον αριθμό παρτίδων σε 120 παραγγελίες
που περιλαμβάνει τη συχνότητα f_i, τη σχετική συχνότητα p_i, τη αθροιστική συχνότητα F_i και τη σχετική αθροιστική συχνότητα P_i).

x_i	f_i	p_i	F_i	P_i
1	28	0.23	28	0.23
2	39	0.33	67	0.56
3	27	0.23	94	0.78
4	16	0.13	110	0.92
5	7	0.06	117	0.97
6	3	0.03	120	1.00
Άθροισμα	120	1.00		

Ο Πίνακας παρουσιάζει τις τιμές της X (αριθμός παρτίδων x_i για $i = 1, \ldots, 6$) στην πρώτη στήλη, τη συχνότητα f_i της κάθε τιμής x_i στη δεύτερη στήλη, τη σχετική συχνότητα (ποσοστό) p_i στην τρίτη στήλη, την αθροιστική συχνότητα F_i στην τέταρτη στήλη και τη σχετική αθροιστική συχνότητα P_i στην πέμπτη στήλη.

Στο Σχήμα παρουσιάζεται το ραβδόγραμμα που προκύπτει από τις συχνότητες εμφάνισης του κάθε αριθμού παρτίδων. Από τον πίνακα συχνοτήτων και το ραβδόγραμμα είναι φανερό πως οι



Ραβδόγραμμα του αριθμού παρτίδων σε 120 παραγγελίες του Πίνακα

περισσότερες παραγγελίες στο δείγμα μας είναι 2 παρτίδων, λιγότερες είναι 1 παρτίδας ή 3 παρτίδων και η συχνότητα φθείνει καθώς αυξάνει ο αριθμός παρτίδων, δηλαδή για παραγγελίες 4, 5 και 6 παρτίδων.

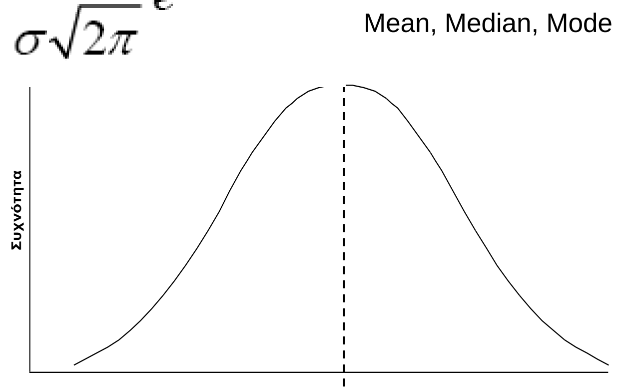
Κατανομή Gauss ή κανονική κατανομή (στην ανάλυση)

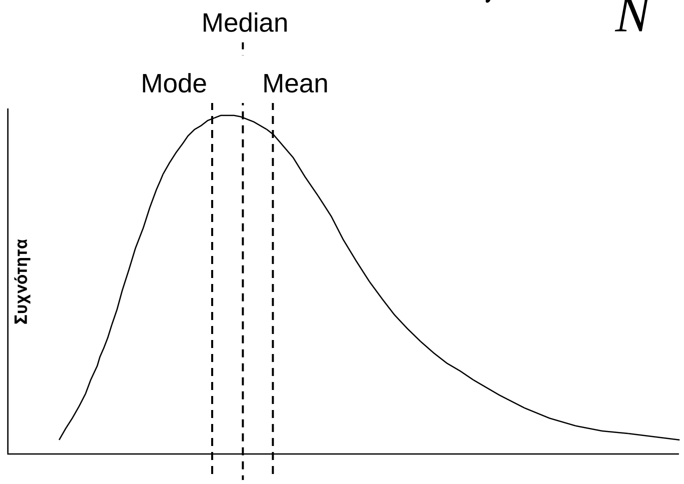
Αν μία μέτρηση επαναλαμβάνεται κάτω από ίδιες συνθήκες, τα αποτελέσματα κάθε μέτρησης, x, θα κατανέμονται τυχαία γύρω από μία μέση τιμή εξαιτίας ανεξέλεγκτων ή πειραματικών σφαλμάτων. Αν μπορεί να ληφθούν άπειρες τέτοιες μετρήσεις, αυτές θα κατανέμονται σε μια καμπύλη όμοια μ' εκείνες του Σχήματος. Η αριστερή καμπύλη απεικονίζει μια κανονική ή *Gaussian* κατανομή που περιγράφεται με ακρίβεια από τη <u>μέση τιμή του πληθυσμού μ</u> (IUPAC) και την <u>τυπική απόκλιση σ</u>.

Η μέση τιμή του πληθυσμού μ είναι το άθροισμα όλων των τιμών N ως:

$$\mu = \frac{\sum x_i}{N}$$

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$





Τυπική απόκλιση σ μιας κανονικής κατανομής:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N}}$$

Επειδή, όμως, <u>άπειρος αριθμός μετρήσεων ποτέ δεν είναι δυνατόν να ληφθεί</u>, μια εκτίμηση του μ γίνεται χρησιμοποιώντας την ίδια διαδικασία άθροισης με n ισοδύναμο με πεπερασμένο αριθμό μετρήσεων (π.χ. 10, 20 κλπ). Η εκτίμηση αυτή του μ ορίζεται ως $\bar{x}$.

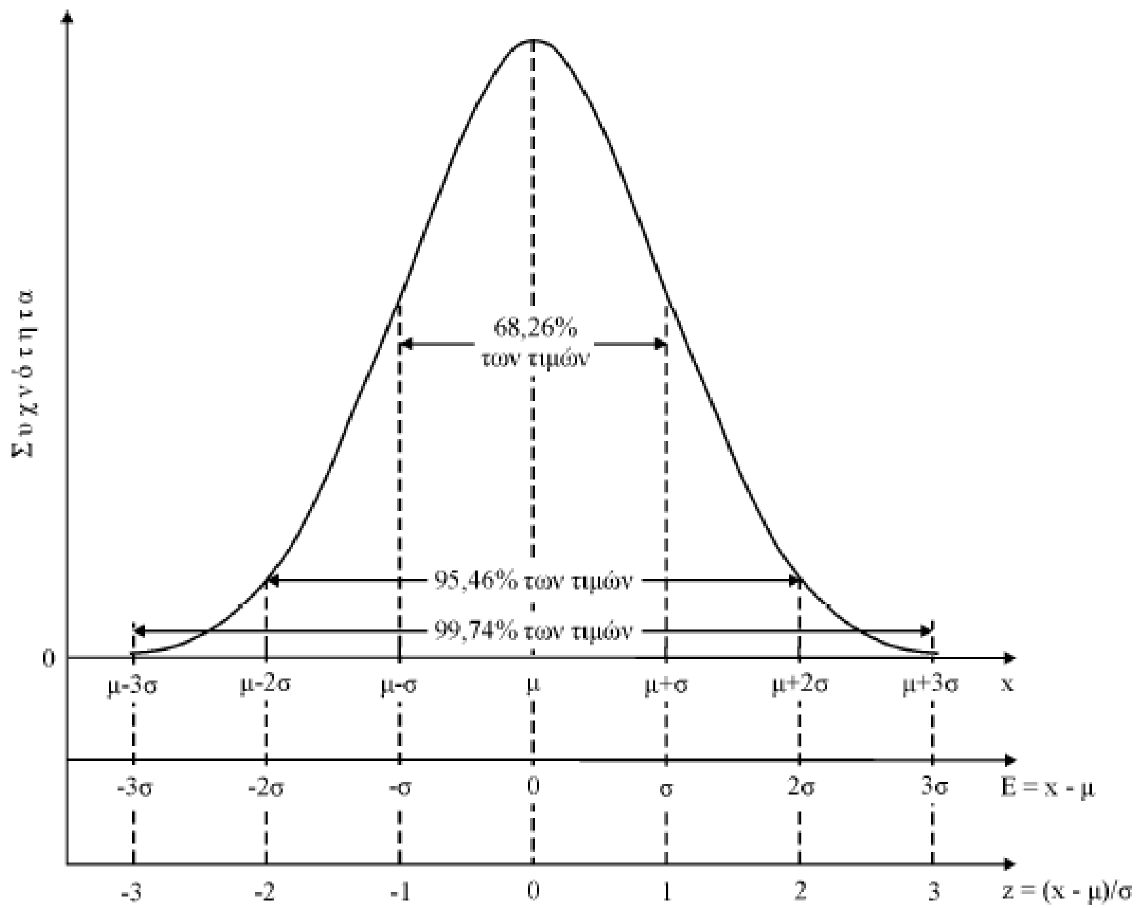
Ο αναλυτής μπορεί να εκτιμήσει την τυπική απόκλιση από τις άπειρες μετρήσεις που ελήφθησαν.

Μια εκτίμηση του σ δίνεται, ωστόσο, από το μέγεθος s για n μετρήσεις που υπολογίζεται ως

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \overline{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

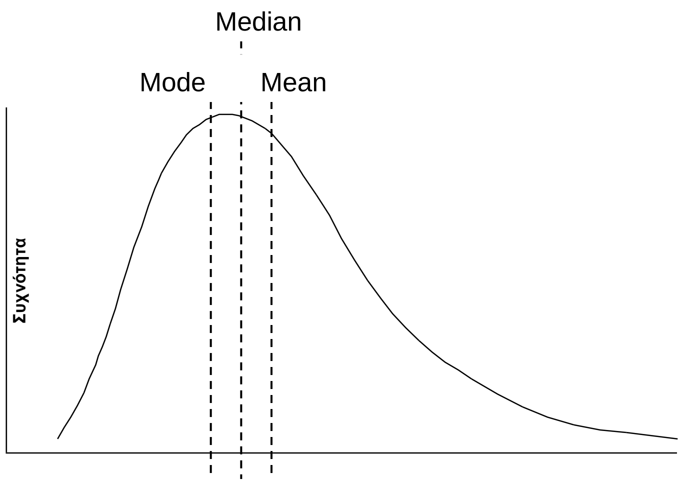
Η τυπική απόκλιση καθορίζει τη διασπορά της κανονικής κατανομής και περιλαμβάνει ένα συγκεκριμένο κλάσμα τιμών που δημιουργούν την καμπύλη.

Το 68,26 % των τιμών βρίσκονται μεταξύ του $\mu \pm 1\sigma$, το 95,46 % μεταξύ $\mu \pm 2\sigma$ και το 99,74 % μεταξύ $\mu \pm 3\sigma$. Είναι ακριβές να θεωρηθεί ότι το 95 % των τιμών είναι στο διάστημα $\pm 2\sigma$ και το 99 % των τιμών στο διάστημα $\pm 3\sigma$.



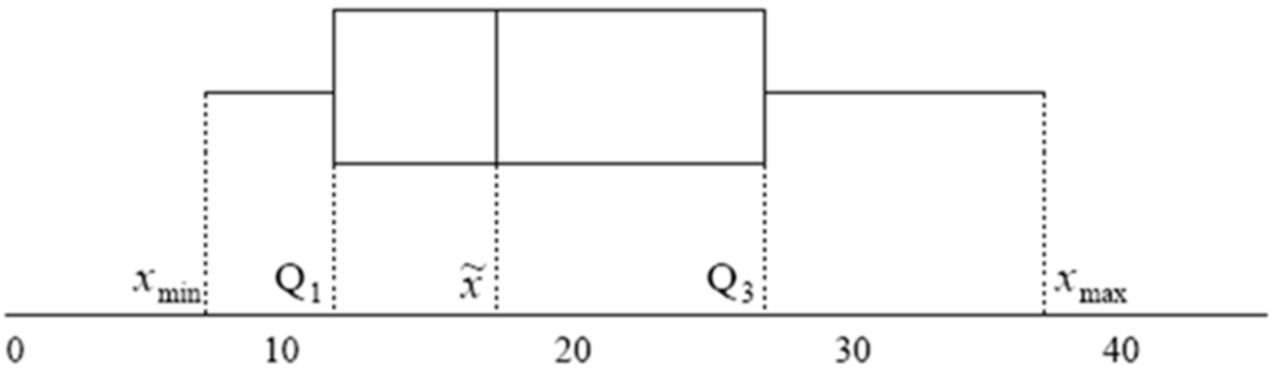
Λογαριθμικοκανονική κατανομή (Log-Normal distribution)

Σε πολλές περιπτώσεις τα αποτελέσματα που λαμβάνονται δεν έχουν κανονική κατανομή.



Η καμπύλη του Σχήματος δείχνει μια στρέβλωση με την επικρατούσα (mode), τη διάμεσο (median) και τη μέση τιμή (mean) να είναι εμφανώς διαφορετικές. Για την απόκτηση μιας σχεδόν κανονικής κατανομής υπολογίζονται οι λογάριθμοι και στη συνέχεια τα $\bar{x}$ και *s*. (Οι αντιλογάριθμοι των δύο αυτών ποσοτήτων αντιπροσωπεύουν τη γεωμετρική μέση τιμή $\bar{x}_g$ και τη γεωμετρική τυπική απόκλιση s_g.)

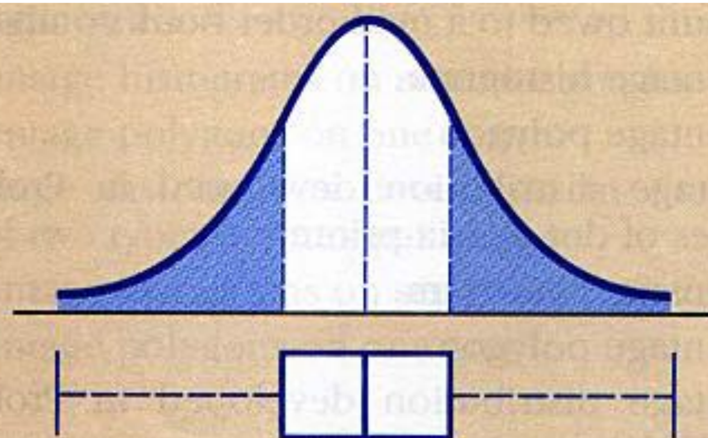
Σύνοψη των 5 αριθμών – **Θηκόγραμμα**



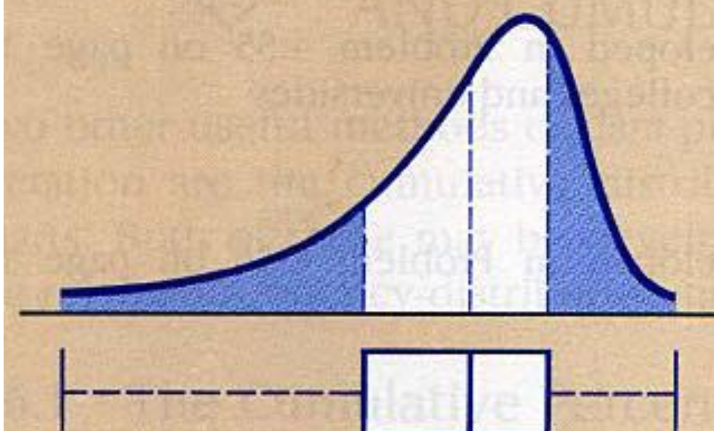
Συνθήκες για αποδοχή κανονικής κατανομής από το θηκόγραμμα:

- $\tilde{x}$ όχι κοντά στο Q_1 ή στο Q_3
- το εύρος των τιμών στα δύο ακραία τεταρτημόρια να μη διαφέρει σημαντικά (συγκρίσιμα μήκη απολήξεων)
- να μην υπάρχουν ακραίες τιμές

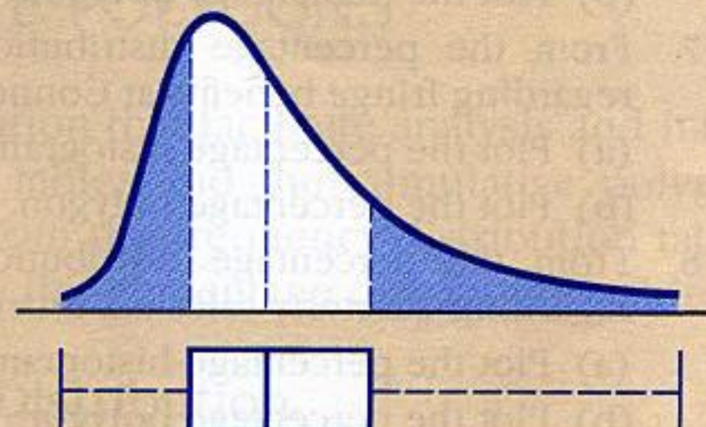
Αν το θηκόγραμμα δίνει ενδείξεις σημαντικής απόκλισης από τη συμμετρική κατανομή τότε **δεν θα πρέπει** να θεωρήσουμε πως η κατανομή είναι κανονική στη στατιστική ανάλυση που θα κάνουμε στη συνέχεια.



(a) Bell-shaped distribution



(b) Left-skewed distribution



(c) Right-skewed distribution

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΕΠΑΝΑΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

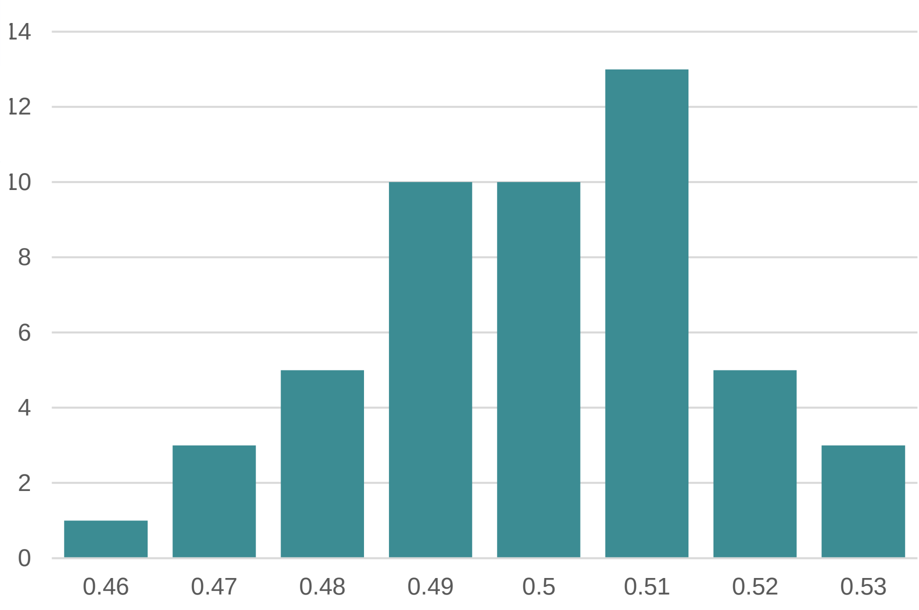
Αποτελέσματα από 50 προσδιορισμούς συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων, σε $\mu g\ mL^{-1}$

0,51	0,51	0,51	0,50	0,51	0,49	0,52	0,53	0,50	0,47
0,51	0,52	0,53	0,48	0,49	0,50	0,52	0,49	0,49	0,50
0,49	0,48	0,46	0,49	0,49	0,48	0,49	0,49	0,51	0,47
0,51	0,51	0,51	0,48	0,50	0,47	0,50	0,51	0,49	0,48
0,51	0,50	0,50	0,53	0,52	0,52	0,50	0,50	0,51	0,51

Πίνακας συχνοτήτων για μετρήσεις της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων

Συγκέντρωση νιτρικών ιόντων ($\mu g\ mL^{-1}$)	Συχνότητα
0,46	1
0,47	3
0,48	5
0,49	10
0,50	10
0,51	13
0,52	5
0,53	3

Μέση τιμή: 0,50



ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΕΠΑΝΑΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Πίνακας συχνοτήτων για μετρήσεις της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων

Συγκέντρωση νιτρικών ιόντων (μg mL^{-1})	Συχνότητα
0,46	1
0,47	3
0,48	5
0,49	10
0,50	10
0,51	13
0,52	5
0,53	3

Μέση τιμή: 0,50

Πρακτικά, είναι ασυνήθιστο να γίνουν 50 επαναλαμβανόμενες μετρήσεις. Ένας πιθανότερος αριθμός θα ήταν 5.

Θεωρούμε κάθε στήλη ως ένα δείγμα και τα αποτελέσματα του πίνακα ως 10 δείγματα (καθένα περιέχει 5 μετρήσεις).

Τότε, οι μέσες τιμές είναι: 0,506, 0,504, 0,502, 0,496, 0,502, 0,492, 0,506, 0,504, 0,500 και 0,486.

Μπορούμε να δούμε ότι:

I. οι μέσες τιμές αυτών των δειγμάτων διασπείρονται γύρω από τη μέση τιμή.

II. οι μέσες τιμές είναι περισσότερο συγκεντρωμένες από τις αρχικές μετρήσεις.

Η κατανομή όλων των πιθανών μέσων τιμών των δειγμάτων (στην περίπτωση του πληθυσμού ένας άπειρος αριθμός) καλείται **δειγματική κατανομή της μέσης τιμής**.

Η μέση τιμή είναι ίδια με αυτή του αρχικού πληθυσμού. Η τυπική απόκλιση εδώ, καλείται **τυπικό σφάλμα της μέσης τιμής**. Για ένα δείγμα *n* μετρήσεων ισχύει:

Τυπικό σφάλμα μέσης τιμής (standard error of the mean) = $\sigma / \sqrt{n}$

Θεώρημα Κεντρικού Ορίου (Central Limit Theorem)

Περιγράφει τα χαρακτηριστικά του "πληθυσμού των μέσων τιμών" που σχηματίζεται από τις μέσες τιμές άπειρων πληθυσμιακών δειγμάτων καθένα από τα οποία αποτελείται από *n* τυχαία δεδομένα (*n* είναι το μέγεθος του πληθυσμιακού δείγματος), τα οποία έχουν ληφθεί από τον ίδιο "μητρικό πληθυσμό".

Το θεώρημα αυτό προβλέπει ότι ανεξάρτητα από τη μορφή της κατανομής του μητρικού πληθυσμού:

I. Η μέση τιμή του νέου πληθυσμού των μέσων τιμών είναι πάντοτε ίση προς τη μέση τιμή του μητρικού πληθυσμού από τον οποίο ελήφθησαν τα δείγματα.

II. Η τυπική απόκλιση του πληθυσμού των μέσων τιμών είναι πάντοτε ίση προς την τυπική απόκλιση του μητρικού πληθυσμού σ διαιρεμένη με την τετραγωνική ρίζα του μεγέθους του πληθυσμιακού δείγματος *n*.

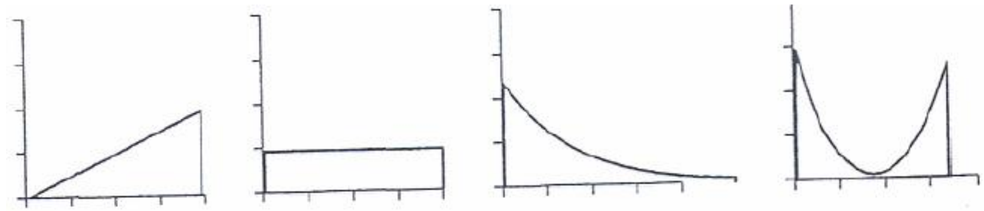
III. [*Και το πιο σημαντικό*] Η κατανομή του πληθυσμού των μέσων τιμών τείνει προς την κανονική (κατά *Gauss*) κατανομή, όσο αυξάνει το μέγεθος *n* του πληθυσμιακού δείγματος.

Συνεπώς: αν λαμβάνουμε τις μέσες τιμές μετρήσεων μιας ορισμένης ποσότητας, η κατανομή τους τείνει προς την "κανονική". Επιπλέον, το τυχαίο σφάλμα που συνοδεύει τις μετρήσεις μας τείνει, επίσης, ν' αποκτήσει κανονική κατανομή.

Το θεώρημα, ερμηνεύει συχνά την εμφάνιση στις μετρητικές διαδικασίες της "κανονικής κατανομής" ή "κατανομής κατά *Gauss*" (που είναι γνωστή και ως σχήματος κώδωνα).

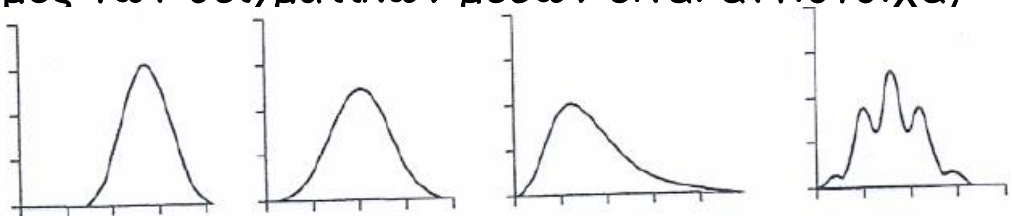
Θεώρημα Κεντρικού Ορίου (Central Limit Theorem)

Ας θεωρήσουμε τις παρακάτω κατανομές τεσσάρων *πληθυσμών*

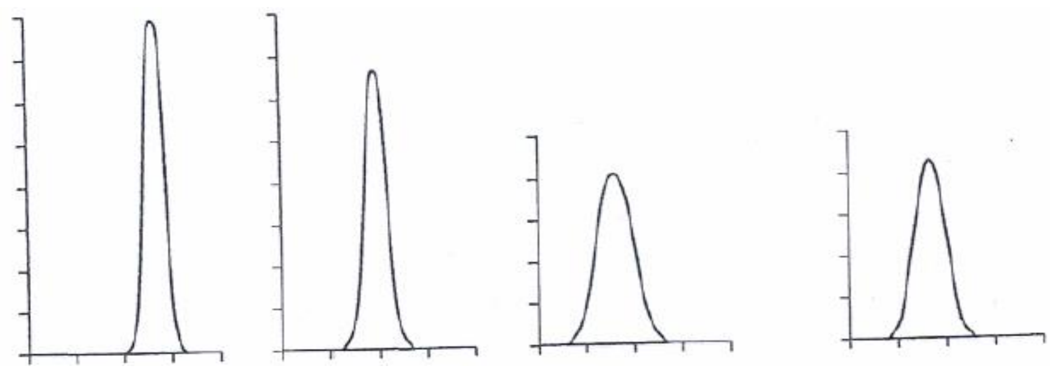


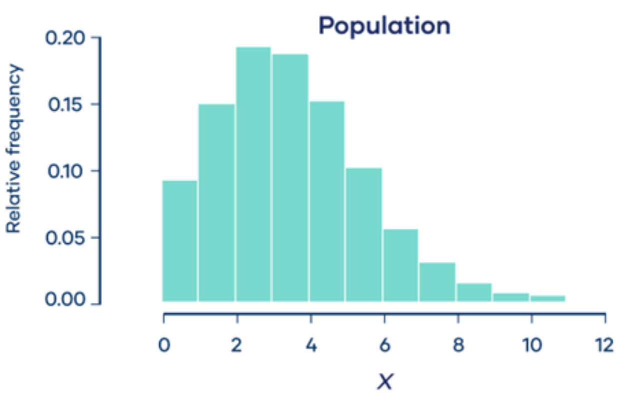
τότε, οι κατανομές των *δειγματικών μέσων* είναι αντίστοιχα,

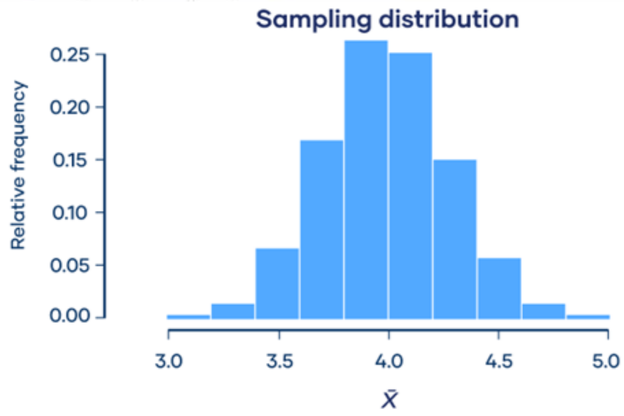
για ***n = 4***



για ***n = 25***







Αν λάβουμε π.χ. 10.000 δείγματα από έναν πληθυσμό με n=50 οι μέσες τιμές ακολουθούν κανονική κατανομή, σύμφωνα με το Θεώρημα κεντρικού ορίου.

Θεώρημα Κεντρικού Ορίου (Central Limit Theorem)

- Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος *n* των δειγμάτων τόσο ακριβέστερη είναι η προσέγγιση της κατανομής των δειγματικών μέσων τιμών από την κανονική κατανομή.

- Το τυπικό σφάλμα είναι μικρότερο από την τυπική απόκλιση σ της τ.μ. X.

Δηλαδή, η μεταβλητότητα (διακύμανση) των δειγματικών μέσων είναι μικρότερη από τη μεταβλητότητα του πληθυσμού από τον οποίο προέρχονται.

Όσο αυξάνει το μέγεθος του δείγματος, η δειγματική μεταβλητότητα (η μεταβλητότητα από δείγμα σε δείγμα των μέσων τιμών) ελαττώνεται.

Βαθμοί ελευθερίας (degrees of freedom, df)

Όρος που αναφέρεται στο ελάχιστο σύνολο μεταβλητών που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της κατάστασης ενός συστήματος ή

το ελάχιστο των στοιχείων που απαιτούνται για την αναπαραγωγή της πληροφορίας που περιέχεται σε ένα σύνολο ή

ο αριθμός των ανεξάρτητων μετρήσεων-παρατηρήσεων που απαιτούνται για τον υπολογισμό ενός **στατιστικού στοιχείου**.

Οι βαθμοί ελευθερίας εξαρτώνται από τους **περιορισμούς** που επιβάλλουμε και συγκεκριμένα ελαττώνονται όσο περισσότερους περιορισμούς επιβάλλουμε γιατί σ' αυτούς μεταφέρεται ένα μέρος της συνολικής πληροφορίας.

Βαθμοί ελευθερίας στη γεωμετρία και τη φυσική: Σημείο στο χώρο, περιγράφεται από τρεις βαθμούς ελευθερίας. Η κίνηση στο επίπεδο από δύο βαθμούς ελευθερίας και στην ευθεία από ένα βαθμό ελευθερίας.

Βαθμοί ελευθερίας μιας στατιστικής κατανομής: ορίζεται ο αριθμός των ανεξάρτητων παρατηρήσεων-μετρήσεων N ελαττωμένος τόσο όσος ο αριθμός των παραμέτρων της κατανομής που υπολογίζονται από τις παρατηρήσεις.

Σε ένα πληθυσμό N μετρήσεων που κατανέμονται κανονικά, τα στατιστικά μ και σ περιγράφονται από τις N μετρήσεις. Άρα, N είναι οι βαθμοί ελευθερίας.

Βαθμοί ελευθερίας (degrees of freedom)

Δηλαδή, έστω ένα σύνολο *N* αριθμών $\{x_1, x_2, \ldots x_N\}$. Η πληροφορία του συνόλου περιέχεται σε αυτούς τους αριθμούς, άρα έχουμε *N* βαθμούς ελευθερίας (df=*N*).

Αν η μέση τιμή του συνόλου έχει μία σταθερή τιμή *μ*, τότε αρκεί να προσδιορίσουμε οποιουσδήποτε *N*-1 αριθμούς για να προσδιοριστεί κι αυτός που απομένει, π.χ.

$$x_1 = N\mu - \sum_{i=2}^{N} x_i$$

Τότε, έχουμε <u>*N*-1 βαθμούς ελευθερίας</u>, df=*N*-1.

Για τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης *s* μιας σειράς δεδομένων διαιρούμε το άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων με το *N*–1. Ο όρος *N*–1 αντιπροσωπεύει τους βαθμούς ελευθερίας.

Σε μια κατανομή στατιστικού δείγματος ισχύει

$$\sum(\bar{x} - x_i) = 0$$

Γνωρίζοντας τις *N*–1 διαφορές, η *N*-οστή είναι αυστηρά καθορισμένη.

Διάστημα (όρια) εμπιστοσύνης - Επίπεδο σημαντικότητας P

Οι μετρήσεις μας έχουν πάντα μια διασπορά που εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του πειράματος, δηλ. τους τυχαίους παράγοντες (π.χ. σφάλματα) που υπεισέρχονται και από τον τρόπο που έχει σχεδιαστεί ή/και εκτελεστεί το πείραμα.

Η διασπορά των τιμών σε συγκεκριμένα διαστήματα εκφράζεται από την κατανομή πιθανοτήτων.

Μπορούμε να βρούμε τις μέσες τιμές και διασπορές των επιμέρους δειγμάτων και να τις χρησιμοποιήσουμε για να ανακαλύψουμε τα βασικά χαρακτηριστικά του πληθυσμού.

Για τις μετρήσεις μας και τα στατιστικά της κατανομής τους, μπορούμε να εκφράσουμε ποσοτικά την αβεβαιότητα που χαρακτηρίζει την εκτίμησή μας με τη μορφή, συνήθως, της τυπικής απόκλισης $\bar{x} \pm s$

Για τη μέση τιμή λέμε, "από την τιμή A μέχρι την B, με X% επίπεδο εμπιστοσύνης"

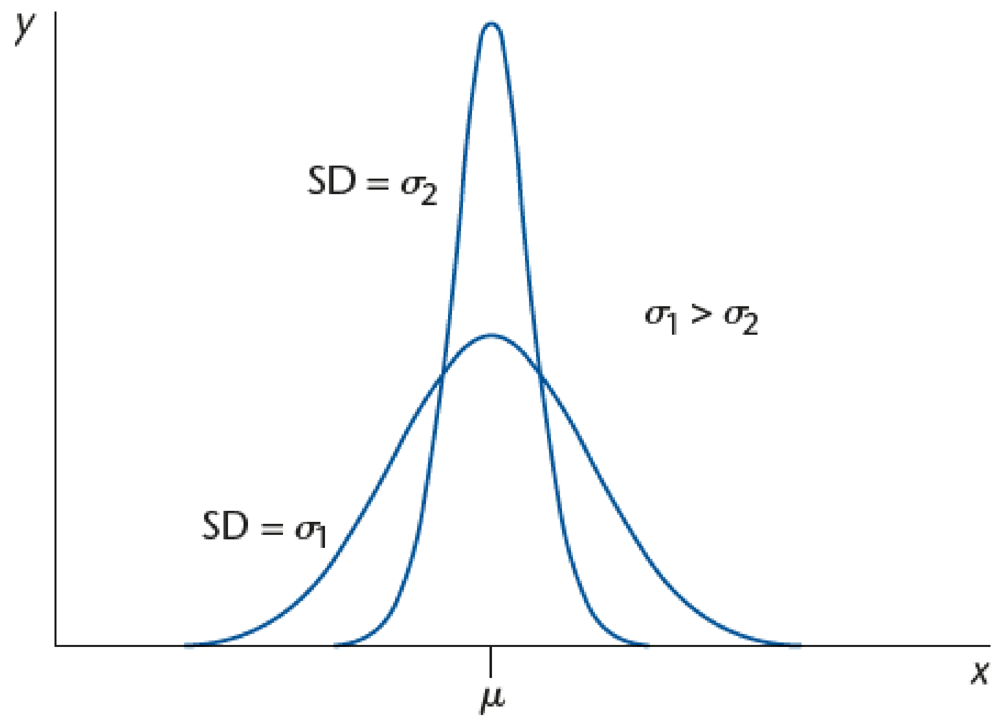
Μεγαλύτερο το X (κοντά στο 100%), μεγαλύτερο το **διάστημα εμπιστοσύνης** (A-B).
Μικρότερο το X(%), στενότερο το διάστημα γύρω από μια προβλεπόμενη τιμή.

Διάστημα (όρια) εμπιστοσύνης - Επίπεδο σημαντικότητας *p* (ή *P*)

Η εκτίμησή μας για τη μέση τιμή ενός πληθυσμού, βάσει των δειγμάτων που παίρνουμε, ακολουθεί την κανονική κατανομή σύμφωνα με το Κεντρικό Οριακό Θεώρημα.

Όσο πιο στενή είναι η κορυφή της κατανομής τόσο πιο βέβαιοι είμαστε για το πού βρίσκεται η πραγματική μέση τιμή.

Όσο πιο πλατιά, τόσο μεγαλύτερη η πιθανότητα να βρίσκεται πιο μακριά από την κορυφή της καμπύλης.



Διάστημα (όρια) εμπιστοσύνης - Επίπεδο σημαντικότητας *p*

Τα όρια Α και Β του διαστήματος εμπιστοσύνης προκύπτουν προσθέτοντας και αφαιρώντας από την προβλεπόμενη τιμή, μια τιμή που δείχνει το εύρος της αβεβαιότητάς μας.

Τα πιο συνήθη, στην πράξη, επίπεδα εμπιστοσύνης ή αξιοπιστίας είναι 95%, 99% ή 99,5%.

Όταν το επίπεδο εμπιστοσύνης αναφέρεται στη διαφορά μίας παραμέτρου ή μίας κατανομής αποτελεσμάτων από κάποια τιμή ή σύνολο τιμών αναφοράς, λέγεται **επίπεδο σημαντικότητας *p***.

Η σημαντικότητα μας δείχνει αν η διαφορά είναι υπαρκτή και πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ως τέτοια ή θα μπορούσε να προκύψει π.χ. κατά τύχη ή από άλλες αιτίες που είναι γνωστές αλλά δε μας ενδιαφέρουν.

Μέγεθος δείγματος

Η διαδικασία που περιγράψαμε μέχρι τώρα προϋποθέτει αρκετά μεγάλα δείγματα ($n > 30$) για να έχει εφαρμογή το Θεώρημα Κεντρικού Ορίου

Αν το σ είναι άγνωστο, χρησιμοποιείται ως εκτίμηση το s.

Αν το δείγμα είναι μικρό (π.χ. $n < 20$), τότε, αν γνωρίζω, περιμένω ή θεωρώ λογικό ότι ακολουθεί κανονική κατανομή,

χρησιμοποιώ την **κατανομή *t* κατά Student** και το στατιστικό στοιχείο s για την τυπική απόκλιση.

Η κατανομή *t* κατά Student μοιάζει με την κανονική κατανομή, είναι κι αυτή συμμετρική και μάλιστα

για μεγάλα δείγματα τείνει να ταυτιστεί με την κανονική.

Για την περίπτωση χρήσης της κατανομής κατά Student, το διάστημα εμπιστοσύνης για τη μέση τιμή είναι:

$$\bar{x} \pm t_{n-1}\, s/\sqrt{n}$$

κρίσιμη τιμή *t*

Πίνακας Η κατανομή *t*

Τιμή *t* για ένα διάστημα εμπιστοσύνης της κρίσιμης τιμής | *t* | για τιμές *P* των βαθμών ελευθερίας	90% 0,10	95% 0,05	98% 0,02	99% 0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,76	2,14	2,62	2,98
16	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
50	1,68	2,01	2,40	2,68
∞	1,64	1,96	2,33	2,58

Οι κρίσιμες τιμές είναι κατάλληλες για αμφίπλευρες δοκιμασίες. Για μονόπλευρες δοκιμασίες, η τιμή λαμβάνεται από τη στήλη που είναι διπλάσια της επιθυμητής τιμής *P*, π.χ. για μία μονόπλευρη δοκιμασία, $P = 0{,}05$ και 5 βαθμούς ελευθερίας, η κρίσιμη τιμή λαμβάνεται από τη στήλη για $P = 0{,}10$ και είναι ίση με 2,02.

Όρια εμπιστοσύνης της μέσης τιμής για μικρά δείγματα

Επαναλαμβάνω… Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του δείγματος, τόσο λιγότερο αξιόπιστο εκτίμημα του σ γίνεται η τυπική απόκλιση s.
Για μικρά δείγματα, τα όρια εμπιστοσύνης της μέσης τιμής είναι

$$\bar{x} \pm t_{n-1}\, s/\sqrt{n}$$

Παράδειγμα
Η περιεκτικότητα νατρίου σε δείγμα ούρων με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο ιόντων βρέθηκε ότι είναι 102, 97, 99, 98, 101, 106 mM μετά από σχετικό αριθμό μετρήσεων. Ποια είναι τα όρια εμπιστοσύνης της συγκέντρωσης νατρίου για επίπεδα εμπιστοσύνης 95% και 99% ?

Η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση είναι 100,5 mM και 3,27 mM αντίστοιχα. Υπάρχουν έξι μετρήσεις και 5 βαθμοί ελευθερίας. Από τον πίνακα των τιμών t για επίπεδα εμπιστοσύνης 95% και 99%, το $t(5)$ είναι 2,57 και 4,03 αντίστοιχα. Άρα

$$100{,}5 \pm 2{,}57 \times 3{,}27/\sqrt{6} = 100{,}5 \pm 3{,}4 \text{ mM}$$

$$100{,}5 \pm 4{,}03 \times 3{,}27/\sqrt{6} = 100{,}5 \pm 5{,}4 \text{ mM}$$

Τα όρια εμπιστοσύνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τη δοκιμασία ύπαρξης συστηματικού σφάλματος.

Παράδειγμα

Η κλίμακα απορρόφησης ενός φωτομέτρου δοκιμάζεται σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος με πρότυπο διάλυμα με δεδομένη απορρόφηση 0,470. Δέκα μετρήσεις της απορρόφησης με το συγκεκριμένο φωτόμετρο δίνουν $\bar{x} = 0{,}461$ και $s = 0{,}003$.

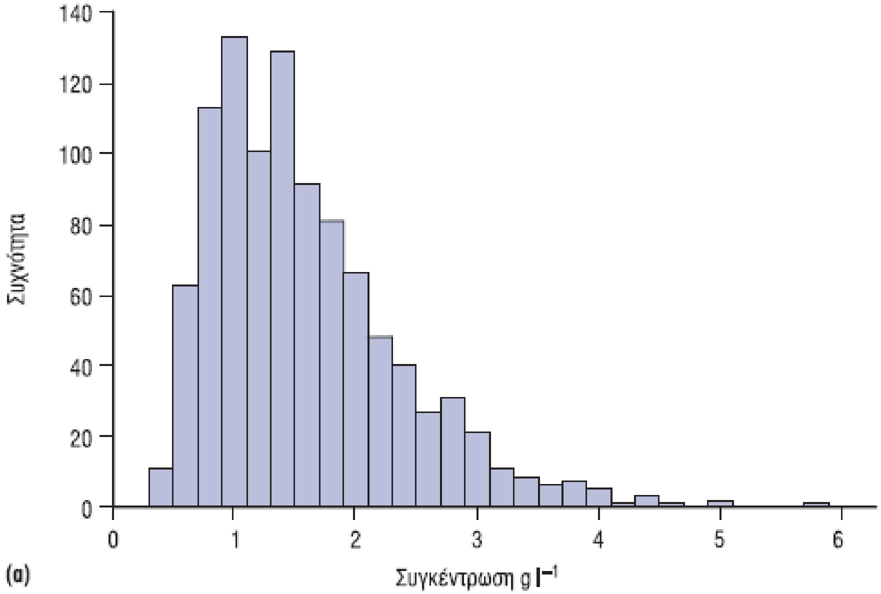
Να βρεθούν τα όρια εμπιστοσύνης (95%) για τη μέση απορρόφηση και να αποφασιστεί αν υπάρχει συστηματικό σφάλμα στη μέτρηση με το φωτόμετρο.

Το διάστημα εμπιστοσύνης, για επίπεδο εμπιστοσύνης (ή αξιοπιστίας) 95%, όπως μετράται με το φωτόμετρο, είναι:

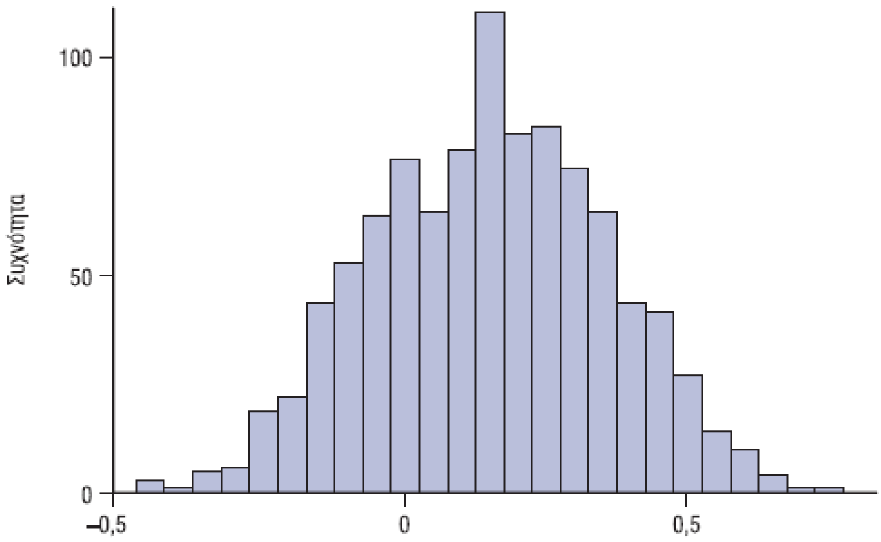
$$\bar{x} \pm t_{n-1} s / \sqrt{n} = 0{,}461 \pm 2{,}26 \times 0{,}003 / \sqrt{10} = 0{,}461 \pm 0{,}002$$

Καθώς το διάστημα εμπιστοσύνης δεν περιλαμβάνει τη σωστή απορρόφηση 0,470, είναι πιθανό να υπάρχει συστηματικό σφάλμα.

Όρια εμπιστοσύνης της γεωμετρικής μέσης τιμής για λογαριθμικοκανονική κατανομή



(α)



(β)

Επειδή οι λογάριθμοι των μετρήσεων παρουσιάζουν κανονική κατανομή, είναι πιο ακριβές να εργαστεί κανείς με τους λογαρίθμους των μετρήσεων.

Παράδειγμα

Οι επόμενες τιμές (%) δίνουν τη συγκέντρωση ενός αντισώματος στον ορό του ανθρώπινου αίματος ο οποίος ελήφθη από οκτώ υγιείς ενήλικες.

2,15 1,13 2,04 1,45 1,35 1,09 0,99 2,07

Να υπολογιστεί το διάστημα εμπιστοσύνης (για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%) υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση του αντισώματος παρουσιάζει λογαριθμικοκανονική κατανομή.

Οι λογάριθμοι (με βάση το 10) είναι:

0,332 0,053 0,310 0,161 0,130 0,037 −0,004 0,316

Η μέση τιμή των λογαρίθμων είναι 0,1669 και η τυπική απόκλιση είναι 0,1365 (δίνοντας $10^{0,1669} = 1,47$ (%), ως πραγματική μέση τιμή).

Τα όρια αξιοπιστίας για επίπεδο εμπιστοσύνης 95% των λογαριθμημένων τιμών είναι:

$$0,1669 \pm 2,36 \times 0,1365 / \sqrt{8} = 0,1669 \pm 0,1139 = 0,0530 \text{ έως } 0,2808$$

Παίρνοντας τους αντιλογάριθμους των ορίων αυτών, τα όρια εμπιστοσύνης της μέσης τιμής προκύπτουν ως **1,13%** και **1,91%**.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

Δοκιμασίες (ή δοκιμές ή έλεγχοι) σημαντικότητας (significance tests)

Η έννοια της *στατιστικά σημαντικής διαφοράς* (statistically significant difference):

Ο σημαντικός δεν έχει σχέση με μεγέθη, δηλ. δεν σημαίνει μεγάλος, υπερβολικός. Σημαντική διαφορά σημαίνει διαφορά οφειλόμενη σε συστηματικά αίτια, σε αντίθεση με τη μη σημαντική διαφορά που οφείλεται σε τυχαία αίτια.

Από τις πιο σημαντικές ιδιότητες μιας αναλυτικής μεθόδου είναι η έλλειψη συστηματικών σφαλμάτων. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να εκτιμηθεί με την ανάλυση (μέρους) ενός δείγματος με γνωστή συγκέντρωση αναλύτη. Ωστόσο, και το τυχαίο σφάλμα μπορεί να δώσει τιμές που αποκλίνουν από την πραγματική.

Για να αποφανθούμε αν η διαφορά της μετρούμενης από την πραγματική τιμή οφείλεται σε τυχαία σφάλματα, εφαρμόζουμε μια **δοκιμασία σημαντικότητας**.

Σκοπός, δηλαδή, είναι να επιβεβαιωθεί αν η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων είναι στατιστικά σημαντική ή οφείλεται σε τυχαίες διακυμάνσεις.

1. Σύγκριση μιας μέσης τιμής με μια γνωστή-πραγματική τιμή
2. Σύγκριση μεταξύ δύο μέσων τιμών
3. Δοκιμασία *t* για σύγκριση ζευγών τιμών (μονόπλευρη, αμφίπλευρη)
4. Δοκιμασία *F* για σύγκριση τυπικών αποκλίσεων

Μηδενική υπόθεση

Σύγκριση αναλυτικών αποτελεσμάτων που ελήφθησαν:

Περίπτωση 1. με την ίδια μέθοδο στα δείγματα A και B, για να διαπιστωθεί αν τα δείγματα περιέχουν τη μετρούμενη ουσία σε ίδια ή διαφορετική συγκέντρωση.

Περίπτωση 2. με δύο διαφορετικές μεθόδους A και B στο ίδιο δείγμα, για να διαπιστωθεί αν οι δύο μέθοδοι παρέχουν ίδια ή διαφορετικά αποτελέσματα.

Το αποτέλεσμα αυτών των δοκιμασιών είναι η αποδοχή ή η απόρριψη της *μηδενικής υπόθεσης* (null hypothesis, H_0). Η μηδενική υπόθεση, γενικά, δηλώνει ότι: "Οι διαφορές - αποκλίσεις οφείλονται αποκλειστικά σε τυχαία και όχι σε συστηματικά αίτια-σφάλματα". Η εναλλακτική υπόθεση (alternative hypothesis, H_a) δηλώνει το ακριβώς αντίθετο.

Ποια είναι η μηδενική υπόθεση για τις παραπάνω περιπτώσεις?

Οι μέσες τιμές είναι ίδιες, δηλ. για την Περίπτωση 1: η περιεκτικότητα των δύο δειγμάτων σε προσδιοριζόμενη ουσία είναι η ίδια, για την Περίπτωση 2: και οι δύο μέθοδοι παρέχουν τα ίδια αναλυτικά αποτελέσματα. Οι παρατηρούμενες διαφορές (αν υπάρχουν) οφείλονται καθαρά σε τυχαία σφάλματα.

Εναλλακτική υπόθεση: Οι μέσες τιμές διαφέρουν σημαντικά, δηλ. για την Περίπτωση 1: οι περιεκτικότητες των δύο δειγμάτων σε προσδιοριζόμενη ουσία είναι διαφορετικές, για την Περίπτωση 2: οι μέθοδοι παρέχουν διαφορετικά αποτελέσματα (επομένως τουλάχιστον η μία παρουσιάζει συστηματικό αναλυτικό σφάλμα).

1. Σύγκριση μιας μέσης τιμής με μια γνωστή τιμή

Η μηδενική υπόθεση (null hypothesis, H_0): Δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των δύο συγκρίσιμων τιμών παρά μόνο εξ αιτίας τυχαίων διακυμάνσεων.

Υποθέτοντας ότι η μηδενική υπόθεση ισχύει, η πιθανότητα ότι η παρατηρούμενη διαφορά μεταξύ της μέσης τιμής του δείγματος και της γνωστής τιμής προκύπτει αποκλειστικά ως αποτέλεσμα τυχαίων σφαλμάτων.

Ορισμός επιπέδου αξιοπιστίας

Επίπεδο αξιοπιστίας 95% ή επίπεδο σημαντικότητας p = 0,05 (ή 5%): αν η H_0 απορριφθεί, υπάρχει πιθανότητα 5 στις 100 περιπτώσεις να έχει απορριφθεί η μηδενική υπόθεση ενώ ισχύει.

Όσο μικρότερη είναι η πιθανότητα η παρατηρούμενη διαφορά να συμβεί τυχαία, τόσο λιγότερο πιθανό είναι η μηδενική υπόθεση να ισχύει.

Για να είμαστε πιο σίγουροι ότι λαμβάνουμε τη σωστή απόφαση μπορεί να χρησιμοποιηθεί υψηλότερο επίπεδο σημαντικότητας, συνήθως 0,01 ή 0,001 (1% ή 0,1%).

Το επίπεδο σημαντικότητας υποδεικνύεται γράφοντας, για παράδειγμα, p (δηλαδή πιθανότητα) = 0,05 και δίνει την πιθανότητα απόρριψης μιας ισχύουσας μηδενικής υπόθεσης.

Εάν δεν απορριφθεί η μηδενική υπόθεση, δεν έχει αποδειχθεί ότι ισχύει. Μόνο ότι δεν έχει αποδειχθεί ότι είναι ψευδής.

1. Σύγκριση μιας μέσης τιμής με μια γνωστή τιμή

Η μηδενική υπόθεση (null hypothesis, H_0): Δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των δύο συγκρίσιμων τιμών παρά μόνο εξ αιτίας τυχαίων διακυμάνσεων.

Επίπεδο αξιοπιστίας 95% ή επίπεδο σημαντικότητας p = 0,05 (ή 5%): αν η H_0 απορριφθεί, υπάρχει πιθανότητα 5 στις 100 περιπτώσεις να έχει απορριφθεί η μηδενική υπόθεση ενώ ισχύει.

Πρέπει να αποφανθούμε αν: μέση τιμή = πραγματική (γνωστή) τιμή - δηλαδή αν ισχύει η μηδενική υπόθεση, υπολογίζεται ο στατιστικός όρος ή **στατιστικό στοιχείο (statistic)**:

$$t = (\bar{x} - x_{\pi\rho\alpha\gamma\mu.})\sqrt{n}/s$$

Αν $|t| \rangle$ κρίσιμη (θεωρητική) τιμή, η H_0 απορρίπτεται (για n−1 βαθμούς ελευθερίας).

Παράδειγμα: Προσδιορισμός Se σε νερό πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (CRM) συγκέντρωσης 50 ng/mL.

Βρέθηκαν οι συγκεντρώσεις: 50,4 50,7 49,1 49,0 51,1 ng/mL

Υπάρχει ένδειξη συστηματικού σφάλματος?

Μέση τιμή: 50,06 ng/mL τυπική απόκλιση: 0,95 ng/mL
Μηδενική υπόθεση H_0: δεν υπάρχει συστηματικό σφάλμα
Υπολογίζεται η t = 0,14
Κρίσιμη τιμή για επίπεδο σημαντικότητας p = 0,05: $t(4) = 2{,}78 > 0{,}14$
Η μηδενική υπόθεση ισχύει. Δεν υπάρχει ένδειξη συστηματικού σφάλματος.

Πίνακας Η κατανομή *t*

Τιμή *t* για ένα διάστημα εμπιστοσύνης της κρίσιμης τιμής | *t* | για τιμές *P* των βαθμών ελευθερίας	90% 0,10	95% 0,05	98% 0,02	99% 0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,76	2,14	2,62	2,98
16	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
50	1,68	2,01	2,40	2,68
∞	1,64	1,96	2,33	2,58

Οι κρίσιμες τιμές είναι κατάλληλες για αμφίπλευρες δοκιμασίες. Για μονόπλευρες δοκιμασίες, η τιμή λαμβάνεται από τη στήλη που είναι διπλάσια της επιθυμητής τιμής *P*, π.χ. για μία μονόπλευρη δοκιμασία, *P* = 0,05 και 5 βαθμούς ελευθερίας, η κρίσιμη τιμή λαμβάνεται από τη στήλη για *P* = 0,10 και είναι ίση με 2,02.

2. Σύγκριση μεταξύ δύο μέσων τιμών

Μια αναλυτική μέθοδος δοκιμάζεται με σύγκρισή της με μια δεύτερη μέθοδο (πιθανόν μέθοδος αναφοράς).

Ho: Οι δύο μέθοδοι δίνουν τα ίδια αποτελέσματα. Δηλαδή $\bar{x}_1 = \bar{x}_2$.

Απαιτείται να ελεγχθεί αν η διαφορά των μέσων τιμών διαφέρει σημαντικά από το μηδέν.

Αν οι τυπικές αποκλίσεις των δύο μεθόδων δεν είναι σημαντικά διαφορετικές, τότε η συνολική τυπική απόκλιση *s* και ο στατιστικός όρος *t*, υπολογίζονται

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \qquad s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

$n_1 + n_2 - 2$, βαθμοί ελευθερίας

<u>Παράδειγμα</u>: Συγκρίνονται δύο μέθοδοι για τον προσδιορισμό *Cr* σε φυτικό ιστό. Πραγματοποιήθηκαν πέντε προσδιορισμοί για κάθε μέθοδο.

Μέθοδος 1: μέση τιμή 1,48 ng/g, τυπική απόκλιση 0,28 ng/g

Μέθοδος 2: μέση τιμή 2,33 ng/g, τυπική απόκλιση 0,31 ng/g

Μηδενική υπόθεση: Οι μέσες τιμές των δύο μεθόδων είναι στατιστικά ίσες.

Συνολική τυπική απόκλιση $s = 0{,}29$ και $t = 4{,}56$.

Για 8 βαθμούς ελευθερίας η κρίσιμη τιμή $t(8) = 2{,}31$ (για $P = 0{,}05$). Η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται.

ΟΤΑΝ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΔΕΝ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΤΟΝ ΙΔΙΟ ΠΛΗΘΥΣΜΟ (ΔΗΛ. ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΥΠΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ) ΥΠΑΡΧΟΥΝ ΑΛΛΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗΣ

Πίνακας Η κατανομή *t*

Τιμή *t* για ένα διάστημα εμπιστοσύνης της κρίσιμης τιμής | *t* | για τιμές *P* των βαθμών ελευθερίας	90% 0,10	95% 0,05	98% 0,02	99% 0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,76	2,14	2,62	2,98
16	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
50	1,68	2,01	2,40	2,68
∞	1,64	1,96	2,33	2,58

Οι κρίσιμες τιμές είναι κατάλληλες για αμφίπλευρες δοκιμασίες. Για μονόπλευρες δοκιμασίες, η τιμή λαμβάνεται από τη στήλη που είναι διπλάσια της επιθυμητής τιμής *P*, π.χ. για μία μονόπλευρη δοκιμασία, $P = 0{,}05$ και 5 βαθμούς ελευθερίας, η κρίσιμη τιμή λαμβάνεται από τη στήλη για $P = 0{,}10$ και είναι ίση με 2,02.

3. Δοκιμασία *t* για σύγκριση ζευγών (μονόπλευρη ή αμφίπλευρη)

Συχνά δύο μέθοδοι συγκρίνονται **μετρώντας δείγματα με διαφορετικές ποσότητες-συγκεντρώσεις ενός αναλύτη**. Επιθυμούμε να γνωρίζουμε αν οι μέθοδοι παράγουν στατιστικά σημαντικά διαφορετικά αποτελέσματα.

Η προηγούμενη μέθοδος σύγκρισης των μέσων τιμών δεν είναι κατάλληλη διότι *δεν διαχωρίζει τις διακυμάνσεις που προέρχονται από τη μέθοδο, από αυτές που προέρχονται από τα δείγματα (εδώ τα δείγματα είναι διαφορετικά!).*

Η δυσκολία ξεπερνάται εξετάζοντας τη διαφορά μεταξύ των ζευγών των αποτελεσμάτων από τις δύο μεθόδους.

Υπολογίζεται ο στατιστικός όρος-στατιστικό στοιχείο *t* για *n* αποτελέσματα-ζεύγη (*d* = διαφορά)

$$t = \bar{d}\sqrt{n}/s_d$$

Σύγκριση με την θεωρητική τιμή *t* για *n* – 1 βαθμούς ελευθερίας.

Πίνακας Η κατανομή *t*

Τιμή *t* για ένα διάστημα εμπιστοσύνης της κρίσιμης τιμής | *t* | για τιμές *P* των βαθμών ελευθερίας	90% 0,10	95% 0,05	98% 0,02	99% 0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,76	2,14	2,62	2,98
16	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
50	1,68	2,01	2,40	2,68
∞	1,64	1,96	2,33	2,58

Οι κρίσιμες τιμές είναι κατάλληλες για αμφίπλευρες δοκιμασίες. Για μονόπλευρες δοκιμασίες, η τιμή λαμβάνεται από τη στήλη που είναι διπλάσια της επιθυμητής τιμής *P*, π.χ. για μία μονόπλευρη δοκιμασία, $P = 0{,}05$ και 5 βαθμούς ελευθερίας, η κρίσιμη τιμή λαμβάνεται από τη στήλη για $P = 0{,}10$ και είναι ίση με 2,02.

Παράδειγμα: Αποτελέσματα προσδιορισμού παρακεταμόλης (mg/g) σε δέκα ταμπλέτες

Δείγμα	**UV-μέθοδος**	**Near IR μέθοδος**
1	84,63	83,15
2	84,38	83,72
3	84,08	83,84
4	84,41	84,20
5	………	………
6	………	………
7	………	………
8	………	………
9	………	………
10	84,03	84,24

Οι διαφορές μεταξύ των ζευγών των τιμών είναι:
+1,48, +0,66, +0,24, +0,21, −0,10, −0,61, −0,10, +0,09, +0,07, −0,21

$\bar{d} = 0{,}173 \quad s_d = 0{,}57$ (με τα πρόσημα)

και υπολογίζω t = 0,88. Η κρίσιμη τιμή είναι $t(9)$ = 2,26 (P = 0,05). Άρα η μηδενική υπόθεση διατηρείται (δηλαδή, οι μέθοδοι δεν δίνουν σημαντικά διαφορετικά αποτελέσματα για τα διαφορετικά δείγματα).

Η δοκιμασία *t* για σύγκριση ζευγών δεν απαιτεί οι επαναληψιμότητες των δύο μεθόδων να είναι ίσες αλλά οι διαφορές *d* να προέρχονται από κανονική κατανομή.
Η δοκιμασία *t* για σύγκριση ζευγών είναι ακατάλληλη για ανάλυση δειγμάτων που οι συγκεντρώσεις τους διαφέρουν πάνω από μια τάξη μεγέθους επειδή βασίζεται στην προϋπόθεση ότι τα τυχαία και συστηματικά σφάλματα είναι ανεξάρτητα της συγκέντρωσης (Απαιτείται *ανάλυση γραμμικής συσχέτισης*).

Μονόπλευρες ή αμφίπλευρες δοκιμασίες ???

Στα παραδείγματα που περιγράφηκαν ενδιέφερε η ύπαρξη διαφοράς μεταξύ δύο μέσων τιμών προς οποιαδήποτε κατεύθυνση.

Στις περισσότερες περιπτώσεις ο αναλυτής **δεν** γνωρίζει αν η διαφορά μεταξύ της πειραματικής μέσης τιμής και της τιμής αναφοράς είναι θετική ή αρνητική.

Άρα, η δοκιμασία πρέπει να καλύπτει και τις δύο πιθανότητες (**αμφίπλευρη δοκιμασία**).

Σε κάποιες άλλες περιπτώσεις, απαιτείται διαφορετικού είδους δοκιμασία (**μονόπλευρη**).

π.χ. η αύξηση της ταχύτητας μίας αντίδρασης παρουσία καταλύτη απαιτεί δοκιμασία σημαντικότητας προς τη μία (θετική) κατεύθυνση.

Τι γίνεται με τις θεωρητικές τιμές *t* ?

Για επίπεδο σημαντικότητας P = 0,05, η κατάλληλη τιμή για μονόπλευρη δοκιμασία βρίσκεται από τη στήλη που αντιστοιχεί σε P = 0,10 του αντίστοιχου πίνακα.

Πίνακας Η κατανομή *t*

Τιμή *t* για ένα διάστημα εμπιστοσύνης της κρίσιμης τιμής | *t* | για τιμές *P* των βαθμών ελευθερίας	90% 0,10	95% 0,05	98% 0,02	99% 0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,76	2,14	2,62	2,98
16	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
50	1,68	2,01	2,40	2,68
∞	1,64	1,96	2,33	2,58

Οι κρίσιμες τιμές είναι κατάλληλες για αμφίπλευρες δοκιμασίες. Για μονόπλευρες δοκιμασίες, η τιμή λαμβάνεται από τη στήλη που είναι διπλάσια της επιθυμητής τιμής *P*, π.χ. για μία μονόπλευρη δοκιμασία, *P* = 0,05 και 5 βαθμούς ελευθερίας, η κρίσιμη τιμή λαμβάνεται από τη στήλη για *P* = 0,10 και είναι ίση με 2,02.

Παράδειγμα

Υπάρχει η υποψία ότι μια οξεο-βασική ογκομετρική μέθοδος εμπεριέχει σημαντικό σφάλμα λόγω του έγχρωμου δείκτη που χρησιμοποιείται. Συνεπώς, η μέθοδος έχει την τάση να δίνει αποτελέσματα με θετικό συστηματικό σφάλμα. Για να μελετήσουμε την υπόθεση, χρησιμοποιείται διάλυμα του οξέος συγκέντρωσης 0,1 M για την ογκομέτρηση 25,00 mL διαλύματος βάσεως, συγκέντρωσης 0,1 M, με τα ακόλουθα αποτελέσματα.

25,06 25,18 24,87 25,51 25,34 25,41 (mL)

Να γίνει αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σχετικά με το αν υπάρχει ένδειξη για θετικό συστηματικό σφάλμα (positive bias).

Για τα δεδομένα ισχύει:
Μέση τιμή: 25,228 mL, τυπική απόκλιση: 0,238 mL
Υιοθετώντας τη μηδενική υπόθεση H_0, ότι δεν υπάρχει συστηματικό σφάλμα:
$x_{πραγμ}$ = 25,00 mL και

$$t = (25{,}228 - 25{,}00) \times \frac{\sqrt{6}}{0{,}238} = 2{,}35$$

Η κρίσιμη τιμή είναι t_s = 2,02 (P = 0,05, μονόπλευρη).
Η υπολογισθείσα τιμή του t είναι μεγαλύτερη από τη θεωρητική, άρα η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται. Συνεπώς, υπάρχει ένδειξη για θετικό συστηματικό σφάλμα.

<u>Στο προηγούμενο παράδειγμα</u>

Παρατήρηση: Για μια αμφίπλευρη δοκιμασία (t_5 = 2,57), η μηδενική υπόθεση δε θα απορριπτόταν!

Η απόφαση για εφαρμογή μονόπλευρης ή αμφίπλευρης δοκιμασίας εξαρτάται από την υποψία ή αναμονή θετικού συστηματικού σφάλματος.

Γενικά, οι αμφίπλευρες δοκιμασίες είναι πιο συνηθισμένες απ' τις μονόπλευρες.

Το ίδιο ισχύει και για τη <u>δοκιμασία *t* για σύγκριση ζευγών</u>

4. Δοκιμασία *F* για σύγκριση τυπικών αποκλίσεων

Μέχρι τώρα, οι δοκιμασίες αφορούσαν σύγκριση τιμών για συστηματικά σφάλματα.

Πολύ συχνά είναι σημαντικό να συγκρίνονται οι τυπικές αποκλίσεις, δηλαδή τα τυχαία σφάλματα σειρών δεδομένων.

Υπάρχουν δύο δυνατότητες σύγκρισης:

- Η μέθοδος *A* είναι πιο επαναλήψιμη από τη μέθοδο B (μονόπλευρη δοκιμασία).

- Η μέθοδος *A* και η μέθοδος B διαφέρουν ως προς την επαναληψιμότητα (αμφίπλευρη δοκιμασία).

Η δοκιμασία *F* λαμβάνει υπόψη το λόγο των δύο μεταβλητοτήτων (ή διακυμάνσεων)

$$\frac{s_1^2}{s_2^2}$$

Ο λόγος αυτός είναι πάντοτε ≥ 1. Αν η μηδενική υπόθεση H_0 ισχύει (δηλ. οι επαναληψιμότητες είναι ίδιες), τότε ο λόγος των δύο μεταβλητοτήτων είναι ~ 1. Οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε μεταβλητότητα είναι $n-1$.

Παράδειγμα: Δύο μέθοδοι συγκρίνονται μεταξύ τους για τον προσδιορισμό διαλυτού οξυγόνου (οκτώ προσδιορισμοί για κάθε μέθοδο):

Πρότυπη μέθοδος: 72 mg/l οξυγόνο και τυπική απόκλιση s = 3,31

Προτεινόμενη μέθοδος: 72 mg/l " και " " s = 1,51

Είναι η επαναληψιμότητα της προτεινόμενης μεθόδου σημαντικά μεγαλύτερη (δηλ. έχει μικρότερη μεταβλητότητα) από την αντίστοιχη της πρότυπης μεθόδου?

$$F = 3{,}31^2 / 1{,}51^2 = 4{,}8$$

Ενδιαφέρει αν η προτεινόμενη μέθοδος είναι πιο επαναλήψιμη από την πρότυπη μέθοδο. Εφαρμόζεται *μονόπλευρη* δοκιμασία.

Κρίσιμη τιμή $F_{7,7}$ = 3,787 (P = 0,05). Επειδή $F_{7,7}$ < 4,8, η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται. Δηλαδή, η μεταβλητότητα της πρότυπης μεθόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της προτεινόμενης μεθόδου.

Άρα, η προτεινόμενη μέθοδος είναι πιο επαναλήψιμη (δηλ. έχει μικρότερη μεταβλητότητα) από την πρότυπη.

Πίνακας Α.3 Κρίσιμες τιμές F για μονόπλευρη δοκιμασία ($P = 0{,}05$)

ν_2	ν_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45
3	10,13	9,552	9,277	9,117	9,013	8,941	8,887	8,845	8,812	8,786	8,745	8,703	8,660
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999	5,964	5,912	5,858	5,803
5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,772	4,735	4,678	4,619	4,558
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099	4,060	4,000	3,938	3,874
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677	3,637	3,575	3,511	3,445
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,687	3,581	3,500	3,438	3,388	3,347	3,284	3,218	3,150
9	5,117	4,256	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179	3,137	3,073	3,006	2,936
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,135	3,072	3,020	2,978	2,913	2,845	2,774
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	3,012	2,948	2,896	2,854	2,788	2,719	2,646
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796	2,753	2,687	2,617	2,544
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,832	2,767	2,714	2,671	2,604	2,533	2,459
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,764	2,699	2,646	2,602	2,534	2,463	2,388
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,790	2,707	2,641	2,588	2,544	2,475	2,403	2,328
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,657	2,591	2,538	2,494	2,425	2,352	2,276
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,614	2,548	2,494	2,450	2,381	2,308	2,230
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,577	2,510	2,456	2,412	2,342	2,269	2,191
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,544	2,477	2,423	2,378	2,308	2,234	2,155
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393	2,348	2,278	2,203	2,124

ν_1 = βαθμοί ελευθερίας για τον αριθμητή, ν_2 = βαθμοί ελευθερίας για τον παρονομαστή.

Στο παράδειγμα για τον προσδιορισμό χρωμίου σε φυτικό ιστό υποθέσαμε ότι οι μεταβλητότητες των δύο μεθόδων δεν διαφέρουν σημαντικά.

Υπενθυμίζω:

Μέθοδος 1: μέση τιμή 1,48 ng/g τυπική απόκλιση 0,28 ng/g

Μέθοδος 2: μέση τιμή 2,33 ng/g τυπική απόκλιση 0,31 ng/g

Άρα $F = 0{,}31^2 / 0{,}28^2 = 1{,}23$

Δεν έχουμε σοβαρό λόγο να περιμένουμε ότι κάποια από τις δύο παρουσιάζει μεγαλύτερη μεταβλητότητα από την άλλη.

Άρα, η *αμφίπλευρη* δοκιμασία είναι πιο κατάλληλη.

$F_{4,4} = 9{,}605$ ($P = 0{,}05$) > 1,23. Συνεπώς, δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο μεταβλητοτήτων σε επίπεδο αξιοπιστίας 95%.

Μερικές από τις στατιστικές μεθόδους, όπως τα t-tests και η analysis of variance, προϋποθέτουν ομοιογένεια μεταβλητοτήτων.
Για να εκτιμηθεί η ισότητα των μεταβλητοτήτων για δύο ή περισσότερες σειρές δεδομένων μιας μεταβλητής χρησιμοποιείται, κατά περίπτωση, η **δοκιμασία Bartlett's** ή η **δοκιμασία Levene**.

Πίνακας Α.4 Κρίσιμες τιμές *F* για αμφίπλευρη δοκιμασία ($P = 0{,}05$)

v_2	v_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647,8	799,5	864,2	899,6	921,8	937,1	948,2	956,7	963,3	968,6	976,7	984,9	993,1
2	38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37	39,39	39,40	39,41	39,43	39,45
3	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62	14,54	14,47	14,42	14,34	14,25	14,17
4	12,22	10,65	9,979	9,605	9,364	9,197	9,074	8,980	8,905	8,844	8,751	8,657	8,560
5	10,01	8,434	7,764	7,388	7,146	6,978	6,853	6,757	6,681	6,619	6,525	6,428	6,329
6	8,813	7,260	6,599	6,227	5,988	5,820	5,695	5,600	5,523	5,461	5,366	5,269	5,168
7	8,073	6,542	5,890	5,523	5,285	5,119	4,995	4,899	4,823	4,761	4,666	4,568	4,467
8	7,571	6,059	5,416	5,053	4,817	4,652	4,529	4,433	4,357	4,295	4,200	4,101	3,999
9	7,209	5,715	5,078	4,718	4,484	4,320	4,197	4,102	4,026	3,964	3,868	3,769	3,667
10	6,937	5,456	4,826	4,468	4,236	4,072	3,950	3,855	3,779	3,717	3,621	3,522	3,419
11	6,724	5,256	4,630	4,275	4,044	3,881	3,759	3,664	3,588	3,526	3,430	3,330	3,226
12	6,554	5,096	4,474	4,121	3,891	3,728	3,607	3,512	3,436	3,374	3,277	3,177	3,073
13	6,414	4,965	4,347	3,996	3,767	3,604	3,483	3,388	3,312	3,250	3,153	3,053	2,948
14	6,298	4,857	4,242	3,892	3,663	3,501	3,380	3,285	3,209	3,147	3,050	2,949	2,844
15	6,200	4,765	4,153	3,804	3,576	3,415	3,293	3,199	3,123	3,060	2,963	2,862	2,756
16	6,115	4,687	4,077	3,729	3,502	3,341	3,219	3,125	3,049	2,986	2,889	2,788	2,681
17	6,042	4,619	4,011	3,665	3,438	3,277	3,156	3,061	2,985	2,922	2,825	2,723	2,616
18	5,978	4,560	3,954	3,608	3,382	3,221	3,100	3,005	2,929	2,866	2,769	2,667	2,559
19	5,922	4,508	3,903	3,559	3,333	3,172	3,051	2,956	2,880	2,817	2,720	2,617	2,509
20	5,871	4,461	3,859	3,515	3,289	3,128	3,007	2,913	2,837	2,774	2,676	2,573	2,464

v_1 = βαθμοί ελευθερίας για τον αριθμητή, v_2 = βαθμοί ελευθερίας για τον παρονομαστή.

ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΝΟΝΙΚΟΤΗΤΑ ΜΙΑΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

Πολλές στατιστικές δοκιμασίες προϋποθέτουν ότι τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται προέρχονται από κανονικό πληθυσμό. Μια μέθοδος επιβεβαίωσης κανονικότητας είναι η δοκιμασία χ^2 (chi-squared) για περισσότερα από 50 δεδομένα.

Συνήθως, όμως, τα πειραματικά δεδομένα είναι αρκετά πιο περιορισμένα.

Ένας απλός οπτικός τρόπος είναι η κατασκευή καμπύλης αθροιστικής συχνότητας.

Use normal probability paper to investigate whether the data below could have been drawn from a normal population:

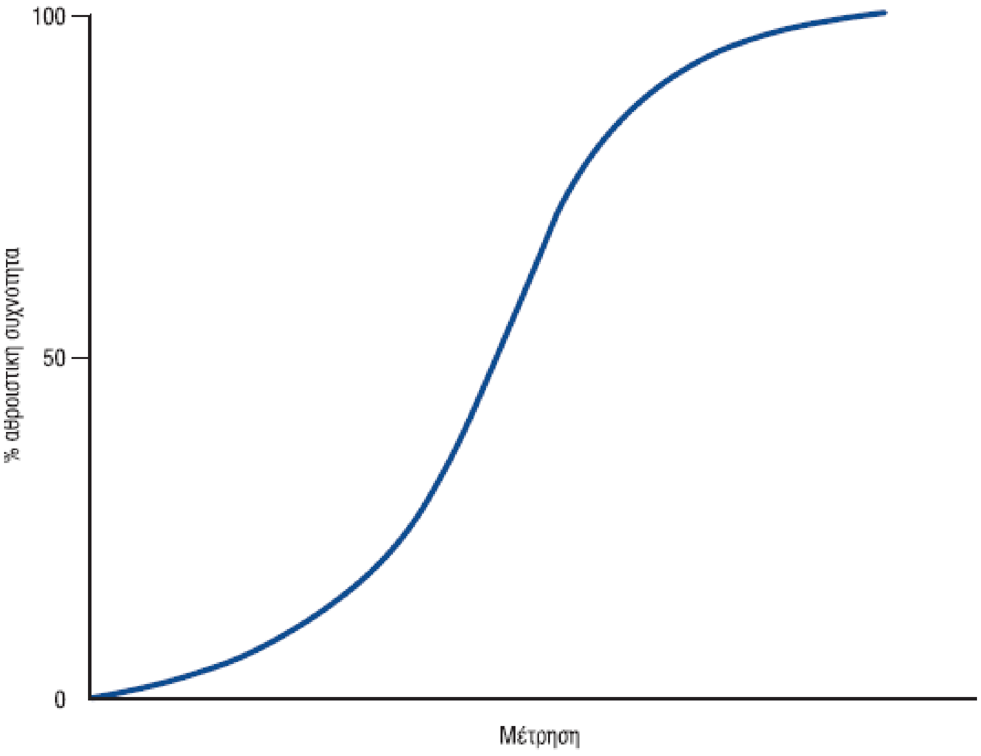
109, 89, 99, 99, 107, 111, 86, 74, 115, 107, 134, 113, 110, 88, 104

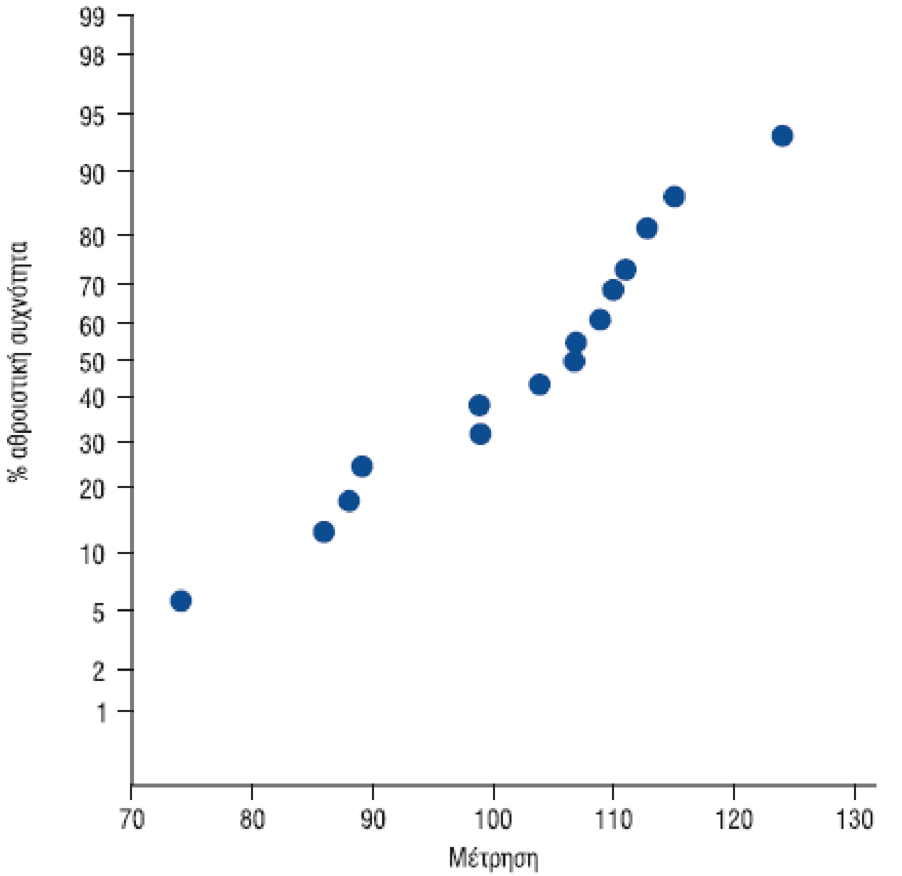
Measurement	Cumulative frequency	% Cumulative frequency
74	1	6.25
86	2	12.50
88	3	18.75
89	4	25.00
99	6	37.50
104	7	43.75
107	9	56.25
109	10	62.50
110	11	68.75
111	12	75.00
113	13	81.25
115	14	87.50
134	15	93.75

% cumulative frequency = 100 × cumulative frequency/$(n + 1)$

Η δεύτερη στήλη δίνει την αθροιστική ή συσσωρευτική συχνότητα για κάθε μέτρηση (δηλ. αριθμό μετρήσεων ίσο ή μικρότερο της μέτρησης)

Αν τα δεδομένα προέρχονται από κανονικό πληθυσμό το γράφημα της εκατοστιαίας συνολικής συχνότητας συναρτήσει των μετρήσεων παρέχει μία σιγμοειδή καμπύλη *S*.





Η μέθοδος **Kolmogorov-Smirnov** αποτελεί, επίσης, έναν τρόπο εκτίμησης κανονικής κατανομής.

Η συνολική κατανομή του στατιστικού δείγματος συγκρίνεται με την αθροιστική υποθετική (κανονική) κατανομή.

Στη μέθοδο Kolmogorov-Smirnov, τα δεδομένα μετασχηματίζονται με βάση την εξίσωση:

$$z = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$$

όπου $\bar{x}$, η μέση τιμή και *s* η τυπική απόκλιση

Παράδειγμα

Πραγματοποιήθηκαν οκτώ τιτλοδοτήσεις και έδωσαν τα παρακάτω αποτελέσματα: 25,13, 25,02, 25,11, 25,07, 25,03, 24,97, 25,14 και 25,09 mL. Προέρχονται τα αποτελέσματα από τον ίδιο κανονικό πληθυσμό?

Μηδενική υπόθεση: τα δεδομένα προέρχονται από κανονική κατανομή

Υπολογίζεται η μέση τιμή $\bar{x}$ = 25,07 και η τυπική απόκλιση s = 0,059.

Ακολούθως, υπολογίζονται οι τιμές z από τη σχέση

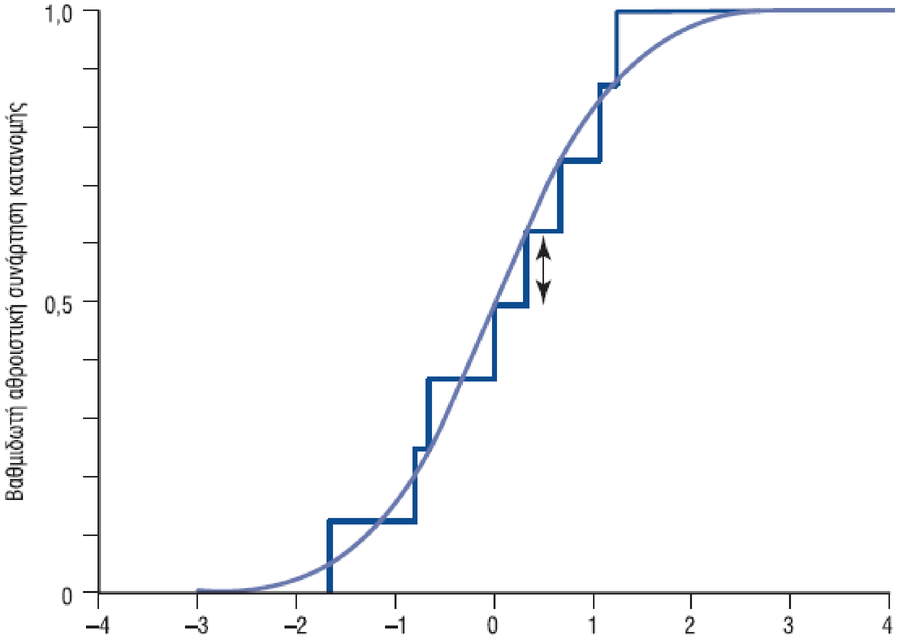
$$z = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$$

$$z = (x_i - 25{,}07) / 0{,}059$$

Οι οκτώ τιμές μετασχηματίζονται σε 1,01, –0,84, 0,67, 0, –0,67, –1,69, 1,18 και 0,34.

Οι τιμές διευθετούνται κατά αύξοντα αριθμό και σχηματίζεται ένα βηματικό γράφημα με ύψος βήματος $1/n$, όπου n είναι ο αριθμός των μετρήσεων. Σ' αυτή την περίπτωση είναι $1/n = 1/8 = 0{,}125$.

Δοκιμασία Kolmogorov για κανονική κατανομή



Critical two-tailed values at $P = 0.05$

n	Critical values
3	0.376
4	0.375
5	0.343
6	0.323
7	0.304
8	0.288
9	0.274
10	0.262
11	0.251
12	0.242
13	0.234
14	0.226
15	0.219
16	0.213
17	0.207
18	0.202
19	0.197
20	0.192

Βρίσκω τη μέγιστη διαφορά μεταξύ της υποθετικής (θεωρητικής) και της πειραματικής τιμής, που είναι 0,132 για z = 0,34. Για n = 8 και P = 0,05, η κρίσιμη τιμή είναι 0,288. Επειδή 0,132 < 0,288,

η *μηδενική υπόθεση* ισχύει και συνεπώς, τα δεδομένα προέρχονται από κανονική κατανομή.

Δοκιμασία Shapiro-Wilk

Στο **κριτήριο Shapiro-Wilk** οι m τιμές του δείγματος διατάσσονται κατά αύξουσα σειρά και ακολούθως υπολογίζεται η ποσότητα

$$W = \frac{\left(\sum_{i=1}^{k} a_i (x_{m-i+1} - x_i)\right)^2}{\sum_{i=1}^{m} (x_i - \bar{x})^2}$$

όπου $k = m/2$ ή $k = (m-1)/2$ ανάλογα αν ο m είναι άρτιος ή περιττός, ενώ οι σταθερές a_i λαμβάνονται από πίνακες.

H_0: Το δείγμα προέρχεται από κανονικό πληθυσμό,

H_a: Το δείγμα δεν προέρχεται από κανονικό πληθυσμό

Η δοκιμασία αυτή είναι μάλλον πιο περίπλοκη, καθώς ο υπολογισμός χρησιμοποιεί τόσο τις μεμονωμένες μετρήσεις όσο και τις διατεταγμένες μεμονωμένες μετρήσεις.

Εναλλακτικά, η **δοκιμασία Anderson-Darling**, που είναι επίσης μία ισχυρή δοκιμασία, απαιτεί όμως δείγματα με πλήθος τιμών μεγαλύτερο από 6.

Βήματα στη δοκιμασία (δοκιμή) σημαντικότητας

Συμπερασματικά, περισσότερες δοκιμασίες σημαντικότητας βασίζονται στα ίδια γενικά βήματα:

1. Αναφέρετε τη μηδενική υπόθεση σχετικά με τα δεδομένα που θέλετε να ελέγξετε.

2. Δηλώστε την εναλλακτική υπόθεση, που θα ληφθεί ως αληθής εάν η μηδενική υπόθεση απορριφθεί.

3. Ελέγξτε την κατανομή των δεδομένων. Μέχρις εδώ, όλες οι δοκιμασίες προϋποθέτουν ότι τα δεδομένα ακολουθούν (περίπου) κανονική κατανομή.

4. Επιλέξτε την κατάλληλη δοκιμασία.

5. Επιλέξτε το επίπεδο σημαντικότητας για τη δοκιμασία.

6. Επιλέξτε τον αριθμό των «ουρών» για τη δοκιμασία.

7. Υπολογίστε το στατιστικό στοιχείο της δοκιμασίας.

8. Λάβετε την κρίσιμη τιμή για τη δοκιμασία.

9. Συγκρίνετε το στατιστικό στοιχείο της δοκιμασίας με την κρίσιμη τιμή.*

Βήματα στη δοκιμασία (δοκιμή) σημαντικότητας

*** Σύγκριση του στατιστικού στοιχείου της δοκιμασίας με την κρίσιμη τιμή**

Για να αποφασιστεί εάν η μηδενική υπόθεση πρέπει να γίνει αποδεκτή ή να απορριφθεί, το στατιστικό στοιχείο της δοκιμασίας συγκρίνεται με την κατάλληλη κρίσιμη τιμή για τη δοκιμασία.

Εάν το υπολογιζόμενο στατιστικό στοιχείο υπερβαίνει την κρίσιμη τιμή στο επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης, η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται και το αποτέλεσμα περιγράφεται ως στατιστικά σημαντικό.

Βήματα στη δοκιμασία (δοκιμή) σημαντικότητας

Η χρήση τιμών *p*

Εάν χρησιμοποιείται ένα στατιστικό λογισμικό για τις δοκιμασίες σημαντικότητας, το λογισμικό δίνει μια τιμή *p*, μαζί με το στατιστικό στοιχείο και την κρίσιμη τιμή.

Η τιμή *p* αντιπροσωπεύει την πιθανότητα μια τιμή του στατιστικού στοιχείου να είναι μεγαλύτερη ή ίση με την κρίσιμη τιμή εάν η μηδενική υπόθεση ισχύει.

Εάν αυτή η πιθανότητα είναι χαμηλή, το παρατηρούμενο αποτέλεσμα είναι απίθανο να προκύψει τυχαία, ή (θυμίζω) όσο μικρότερη είναι η πιθανότητα η παρατηρούμενη διαφορά να συμβεί τυχαία, τόσο λιγότερο πιθανό είναι η μηδενική υπόθεση να ισχύει.

Κατά συνέπεια, μια τιμή *p* μικρότερη από το επίπεδο σημαντικότητας που χρησιμοποιήθηκε για τη δοκιμή σημαντικότητας υποδεικνύει ότι είναι απίθανο να είχαν ληφθεί τα αποτελέσματα εάν η μηδενική υπόθεση ίσχυε. Επομένως, η μηδενική υπόθεση πρέπει να απορριφθεί.

Οι απλοί κανόνες για την ερμηνεία των τιμών *p* μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- **Χαμηλή τιμή *p***: το αποτέλεσμα της δοκιμασίας είναι στατιστικά σημαντικό. Απορρίψτε τη μηδενική υπόθεση.
- **Υψηλή τιμή *p***: το αποτέλεσμα της δοκιμασίας δεν είναι στατιστικά σημαντικό. Αποδεχτείτε τη μηδενική υπόθεση.

Παράδειγμα

Να εξετασθεί αν η σταθερότητα μιας ουσίας είναι στατιστικά σημαντική όταν σε ένα διάλυμά της συγκέντρωσης 10 mg/L, μια μέρα από την παρασκευή του διαλύματος έγιναν 10 μετρήσεις που έδωσαν τιμές:

9,4 9,5 9,7 10,2 10,1 10,0 8,9 9,4 10,1 8,8

Οι υποθέσεις H_0 και H_a στο συγκεκριμένο πρόβλημα είναι H_0: $\bar{x}$ = 10 και H_a: $\bar{x}$ < 10 επειδή θέλουμε να ελέγξουμε αν διασπάται η ουσία και συνεπώς, αν η μέση τιμή είναι μικρότερη από 10.

1. Εφαρμογή δοκιμασίας κανονικότητας. Το δείγμα δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις από την κανονικότητα.

2. Άρα, μπορούμε να εφαρμόσουμε τη δοκιμασία *t* της μέσης τιμής (κατά προτίμηση μονόπλευρη).

Λογισμικό ChemStat

9,4	**One Sample tests**				
9,5					
9,7	**Anderson-Darling Normality test:**				
10,2					
10,1	p-value=	0,336049	Normality may be assumed		
10	**Parametric t-test**				
8,9	Mean=	9,61		Var=	0,249889
9,4	2 tailed t-test:				
10,1	t-value=	2,467125			
8,8	p-value=	0,035738	Null hypothesis, mean = 10, maybe rejected at level 0.05		
	2 tailed Permutation/Bootstrap tests				
	Iterations=	10000			
	p(permutation)=	0,0368	Null hypothesis, mean = 10 maybe rejected at level 0.05		
	p(bootstrap)=	0,0447	Null hypothesis, mean = 10 maybe rejected at level 0.05		
	Elapsed time =	0,003 min			

Παράδειγμα

Να εξετασθεί αν η σταθερότητα μιας ουσίας είναι στατιστικά σημαντική όταν σε ένα διάλυμά της συγκέντρωσης 10 mg/L, μια μέρα από την παρασκευή του διαλύματος έγιναν 10 μετρήσεις που έδωσαν τιμές:

9,4 9,5 9,7 10,2 10,1 10,0 8,9 9,4 10,1 8,8

Επειδή το πρόγραμμα εκτελεί πάντα αμφίπλευρο έλεγχο, πρέπει την τιμή *p* που παίρνουμε να τη διαιρέσουμε δια 2. Συνεπώς, έχουμε p-value = 0,036/2 = 0,01787 < 0,05 που δείχνει ότι η πιθανότητα η διαφορά της μέσης τιμής του δείγματος x = 9,61 από την τιμή 10 να οφείλεται σε τυχαίο σφάλμα είναι μικρότερη από 1,8% (1,787%).

Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το διάλυμα της ουσίας δεν είναι σταθερό.

Λογισμικό ChemStat

9,4	**One Sample tests**				
9,5					
9,7	**Anderson-Darling Normality test:**				
10,2					
10,1	p-value=	0,336049	Normality may be assumed		
10	**Parametric t-test**				
8,9	Mean=	9,61		Var=	0,249889
9,4	2 tailed t-test:				
10,1	t-value=	2,467125			
8,8	p-value=	0,035738	Null hypothesis, mean = 10, maybe rejected at level 0.05		
	2 tailed Permutation/Bootstrap tests				
	Iterations=	10000			
	p(permutation)=	0,0368	Null hypothesis, mean = 10 maybe rejected at level 0.05		
	p(bootstrap)=	0,0447	Null hypothesis, mean = 10 maybe rejected at level 0.05		
	Elapsed time =	0,003 min			

Μη παραμετρικές δοκιμασίες (non-parametric tests)

Οι στατιστικές δοκιμασίες που περιγράφηκαν **προϋποθέτουν ότι τα δεδομένα ακολουθούν κανονική κατανομή (παραμετρικές δοκιμασίες, parametric tests)**.

Το *Θεώρημα Κεντρικού Ορίου* δείχνει ότι *η κατανομή των μέσων τιμών είναι περίπου κανονική ακόμη κι όταν η κατανομή του αρχικού πληθυσμού είναι εντελώς διαφορετική.*

*Ω*στόσο, το θεώρημα δεν ισχύει (πάντα) για μικρές σειρές δεδομένων (τρία ή τέσσερα δεδομένα) που συνήθως χρησιμοποιούνται στην αναλυτική χημεία.

Οι δοκιμασίες που δεν προϋποθέτουν κανονική κατανομή των δεδομένων λέγονται *μη παραμετρικές* (**non-parametric)** ή ελεύθερες κατανομής (**distribution-free)**.

Στις μη παραμετρικές δοκιμασίες, ως μέτρο θέσης χρησιμοποιείται η *διάμεση τιμή* αντί της *μέσης τιμής* (το *ενδοτεταρτομοριακό εύρος* αντικαθιστά την τυπική απόκλιση).

Δοκιμασία προσήμων (sign test)

Είναι η πιο απλή από όλες τις μη παραμετρικές στατιστικές δοκιμασίες. Μπορεί να εφαρμοστεί με διαφορετικούς τρόπους.

Παράδειγμα

Ένα φαρμακευτικό σκεύασμα θεωρείται ότι περιέχει 8,0% από τη δραστική ουσία. Διαφορετικές παρτίδες βρέθηκαν ότι περιέχουν 7,3, 7,1, 7,9, 9,1, 8,0, 7,1, 6,8 και 7,3% από το συστατικό. Είναι τα αποτελέσματα αυτά συνεπή με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή? (Δηλαδή, υπάρχει διαφορά μεταξύ της θεωρητικής τιμής και της πειραματικής τιμής?)

Το *t*-test προϋποθέτει κανονική κατανομή των δεδομένων από τα οποία υπολογίζονται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση.

Η *δοκιμασία προσήμων* αποφεύγει την υπόθεση αυτή και είναι πιο εύκολο να εκτελεστεί.

Χρησιμοποιούνται οι ίδιες βασικές αρχές, όπως και σε άλλες δοκιμασίες σημαντικότητας:
ορίζεται η μηδενική υπόθεση

στην περίπτωση του παραδείγματος, *η μηδενική υπόθεση είναι ότι τα δεδομένα προέρχονται από ένα πληθυσμό με διάμεση τιμή (median) του συστατικού 8,0%.*

προσδιορίζεται η πιθανότητα *p* απόκτησης των πειραματικών δεδομένων

η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται εάν η πιθανότητα *p* είναι μικρότερη από ένα ορισμένο κρίσιμο επίπεδο.

Εφαρμογή της δοκιμασίας προσήμων στο προηγούμενο παράδειγμα:
Η υποτιθέμενη περιεκτικότητα (δηλ. 8,0%), αφαιρείται από κάθε πειραματική τιμή με τη σειρά και λαμβάνεται υπόψη το *πρόσημο* κάθε αποτελέσματος (θυμίζω … 7,3, 7,1, 7,9, 9,1, 8,0, 7,1, 6,8 και 7,3%)

Οι τιμές που είναι ίσες με τη διάμεσο αγνοούνται εντελώς.

Στην περίπτωση αυτή έχουμε ουσιαστικά επτά πειραματικές τιμές, έξι από αυτές χαμηλότερες από τη διάμεσο με πρόσημο αρνητικό και μία υψηλότερη από την διάμεσο με πρόσημο θετικό.

Διωνυμική κατανομή με παραμέτρους *n* και *p*, είναι η διακριτή κατανομή πιθανοτήτων ενός αριθμού επιτυχιών σε μια αλληλουχία *n* ανεξάρτητων πειραμάτων της μορφής ναι/όχι, καθένα από τα οποία έχει πιθανότητα επιτυχίας *p*.

Για να ελέγξουμε αν η επικράτηση του αρνητικού προσήμου (στο παράδειγμά μας) είναι σημαντική χρησιμοποιούμε το *διωνυμικό θεώρημα*. Το θεώρημα αυτό δείχνει ότι η πιθανότητα να λάβουμε *r* αρνητικά (ή θετικά) πρόσημα από ένα σύνολο *n* προσήμων δίνεται από τη σχέση

$$P(r) = {}^{n}C_{r}\, p^{r} q^{(n-r)}$$

όπου ${}^{n}C_{r}$ ο διωνυμικός συντελεστής, δηλ. ο αριθμός των συνδυασμών των στοιχείων (δηλ. προσήμων) *r* από ένα σύνολο *n* στοιχείων

(υπολογιζόμενο ως $\quad {}^{n}C_{r} = n!/r!(n-r)!$)

p η πιθανότητα ένα αποτέλεσμα να πάρει αρνητικό πρόσημο και
q η πιθανότητα ένα αποτέλεσμα να μην πάρει αρνητικό πρόσημο, δηλαδή

$$q = 1 - p$$

Δεδομένου ότι η διάμεσος ορίζεται έτσι ώστε το ήμισυ των πειραματικών δεδομένων να βρίσκονται πάνω από αυτό και το άλλο ήμισυ κάτω από αυτό, είναι σαφές ότι, αν η διάμεσος είναι 8,0, στην περίπτωση αυτή αμφότερα τα *p* και *q* πρέπει να είναι 1/2. Χρησιμοποιώντας την Εξίσωση

$$P(r) = {}^{n}C_{r}\,p^{r}q^{(n-r)}$$

βρίσκουμε την πιθανότητα να λάβουμε έξι αρνητικά πρόσημα

$$P(6) = {}^{7}C_{6} \times (\tfrac{1}{2})^{6} \times \tfrac{1}{2} = 7 \times (\tfrac{1}{2})^{6} \times \tfrac{1}{2} = 7/128$$

Ομοίως, μπορούμε να υπολογίσουμε ότι η πιθανότητα να λάβουμε επτά αρνητικά πρόσημα είναι

$$P(7), \text{ is } 1 \times (\tfrac{1}{2})^{7} \times 1 = 1/128$$

Ως εκ τούτου, συνολικά, η πιθανότητα να πάρουμε έξι ή περισσότερα αρνητικά πρόσημα στο πείραμά μας είναι **8/128**.

Ζητάμε να δούμε αν τα δεδομένα μας αυτά *διαφέρουν σημαντικά* από τη διάμεση τιμή. Έτσι, θα εκτελεστεί μια αμφίπλευρη δοκιμασία.

Άρα, όταν επτά αποτελέσματα λαμβάνονται τυχαία, πρέπει να βρούμε την πιθανότητα απόκτησης έξι ή περισσότερων όμοιων προσήμων (δηλαδή 6 θετικά ή 6 αρνητικά πρόσημα). Αυτή η πιθανότητα *p* αντιστοιχεί σε $2\times8/128 = 16/128 = 0{,}125$.

Στη συνέχεια συγκρίνουμε την τιμή αυτή με το $P=0{,}05$,
δηλαδή πραγματοποιούμε τη δοκιμή σε επίπεδο σημαντικότητας 5% (το κρίσιμο επίπεδο πιθανοτήτων που χρησιμοποιείται συνήθως).

Δεδομένου ότι 0,125 > 0,05, η μηδενική υπόθεση, ότι τα δεδομένα προέρχονται από έναν πληθυσμό με διάμεση τιμή 8,0, *δεν* μπορεί να απορριφθεί (δηλαδή ισχύει).

Η δοκιμασία προσήμων μπορεί επίσης να εφαρμοστεί ως μια εναλλακτική μη παραμετρική δοκιμασία *t* για σύγκριση ζευγών τιμών.

Παράδειγμα

Αν οκτώ δείγματα αναλύονται με δύο μεθόδους *A* και B, μπορούμε να ελέγξουμε αν οι δύο μέθοδοι δίνουν στατιστικά διαφορετικά αποτελέσματα.

Μηδενική υπόθεση H_0 : οι δύο μέθοδοι δεν δίνουν (στατιστικά) σημαντικά διαφορετικά αποτελέσματα.

Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι η πιθανότητα να εμφανιστεί ένα θετικό (ή αρνητικό) πρόσημο για κάθε διαφορά είναι $\frac{1}{2}$. Ο αριθμός των θετικών ή αρνητικών προσήμων που πραγματικά λαμβάνεται μπορεί να συγκριθεί με την πιθανότητα που εξάγεται από την εξίσωση

$$P(r) = {}^{n}C_{r}\, p^{r} q^{(n-r)}$$

Παράδειγμα

Οι συγκεντρώσεις της ανοσογλοβουλίνης (σε mg/mL) στο αίμα δέκα δοτών μετρήθηκαν με δύο μεθόδους με τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Δότης:	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Μέθοδος A:	1,3	1,5	0,7	0,9	1,0	1,1	0,8	1,8	0,4	1,3
Μέθοδος B:	1,1	1,6	0,5	0,8	0,8	1,0	0,7	1,4	0,4	0,9

Είναι στατιστικά σημαντικές οι διαφορές των δύο μεθόδων με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα?

Αν οι τιμές της μεθόδου B αφαιρεθούν από τις αντίστοιχες της μεθόδου *A*, τα πρόσημα που προκύπτουν είναι + - + + + + + + 0 +.

Στην πραγματικότητα έχουμε εννιά αποτελέσματα, οκτώ με πρόσημο + κι ένα με πρόσημο -.

Η πιθανότητα να είναι όμοια τα οκτώ πρόσημα από το σύνολο των εννιά είναι P = 0,04.

Έτσι, για επίπεδο σημαντικότητας P = 0,05, η μηδενική υπόθεση H_0 απορρίπτεται: τα αποτελέσματα είναι σημαντικά διαφορετικά.

Δοκιμασία *U* Mann–Whitney

Είναι η μη-παραμετρική δοκιμασία ισοδύναμη της δοκιμασίας *t* μέσων τιμών δύο δειγμάτων χωρίς να απαιτείται η υπόθεση γύρω από την κατανομή του πληθυσμού.

Η δοκιμασία ***U* Mann–Whitney** είναι απλή στην κατανόηση και εκτέλεση, η εφαρμογή της οποίας αποδεικνύεται πιο εύκολα με ένα παράδειγμα.

Παράδειγμα

Ένα δείγμα ορού αίματος αναλύθηκε για τη συγκέντρωσή του σε αλβουμίνη, με μια χρωματομετρική μέθοδο με τη χρήση χρωστικής και πέντε διαδοχικές μετρήσεις που έδωσαν τιμές 3,8, 4,2, 4,7, 3,5 και 4,5 g/100 mL. Μετά την εφαρμογή μιας νέας θεραπείας σχεδιασμένης για τη μείωση του επιπέδου της αλβουμίνης, το δείγμα αναλύθηκε ξανά με την ίδια διαδικασία, με πέντε διαδοχικές μετρήσεις, που έδωσαν τιμές 1,7, 3,7, 2,0, 3,9 και 3,0 g/100 mL. Υπάρχει κάποια ένδειξη ότι η νέα μέθοδος θεραπείας προκάλεσε σημαντική μείωση στα επίπεδα της αλβουμίνης;

Ορός χωρίς τη θεραπεία	Υψηλότερες τιμές στον ορό μετά τη θεραπεία	Αριθμός υψηλότερων τιμών
3,8	3,9	1
4,2	-	0
4,7	-	0
3,5	3,7, 3,9	2
4,5	-	0

Ορός χωρίς τη θεραπεία	Υψηλότερες τιμές στον ορό μετά τη θεραπεία	Αριθμός υψηλότερων τιμών
3,8	3,9	1
4,2	-	0
4,7	-	0
3,5	3,7, 3,9	2
4,5	-	0

Θεωρούμε ότι η συγκέντρωση της αλβουμίνης του ορού μετά τη θεραπεία, πρέπει, αν μη τι άλλο, να είναι *χαμηλότερη* από αυτή του ορού που δεν έχει υποβληθεί σε θεραπεία. Επομένως, είναι κατάλληλη μια μονόπλευρη δοκιμασία.

Αναμένουμε ότι: ο αριθμός των περιπτώσεων στις οποίες ο ορός που έχει υποβληθεί σε θεραπεία δίνει υψηλότερη τιμή από έναν ορό που δεν έχει υποβληθεί σε θεραπεία να είναι μικρός.

Ορός χωρίς τη θεραπεία	Υψηλότερες τιμές στον ορό μετά τη θεραπεία	Αριθμός υψηλότερων τιμών
3,8	3,9	1
4,2	-	0
4,7	-	0
3,5	3,7, 3,9	2
4,5	-	0

Το σύνολο των αριθμών στην τρίτη στήλη, σε αυτήν την περίπτωση, είναι 3 και είναι το **στατιστικό στοιχείο της δοκιμασίας**.

Οι κρίσιμες τιμές που οδηγούν στην απόρριψη της μηδενικής υπόθεσης είναι εκείνες που είναι *μικρότερες ή ίσες* των αριθμών που παρουσιάζονται στον πίνακα.

Mann–Whitney U-test. Critical values for U or the lower of T_1 and T_2 at $P = 0.05$

n_1	n_2	One-tailed test	Two-tailed test
3	3	0	NA
3	4	0	NA
3	5	1	0
3	6	2	1
4	4	1	0
4	5	2	1
4	6	3	2
4	7	4	3
5	5	4	2
5	6	5	3
5	7	6	5
6	6	7	5
6	7	8	6
7	7	11	8

The null hypothesis can be rejected when U or the lower T value is less than or equal to the tabulated value. NA indicates that the test cannot be applied.

Για μια μονόπλευρη δοκιμασία για P = 0,05, με πέντε μετρήσεις σε κάθε περίπτωση, το στατιστικό στοιχείο πρέπει να είναι ≤ 4 εάν η μηδενική υπόθεση πρόκειται να απορριφθεί.

Στο παράδειγμά μας μπορούμε, έτσι, να απορρίψουμε την H_0, δηλαδή, η θεραπεία, πιθανώς, μειώνει το επίπεδο της πρωτεΐνης στον ορό.

Παράδειγμα (μη αναλυτικό)

Στον πίνακα δίνονται τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (total suspended particles,TSP) σε μg/m^3 στον αέρα, στους σταθμούς Παγκράτι και Κατεχάκη, τους δύο πρώτους μήνες του 2017. Να ελεγχθεί αν υπάρχει στατιστική διαφορά στη ρύπανση μεταξύ των σταθμών.

Ημερομηνία	Παγκράτι	Ημερομηνία	Κατεχάκη
10/1/2017	61,67	2/1/2017	83,49
22/1/2017	48,75	4/1/2017	37,96
26/1/2017	40,83	6/1/2017	34,71
28/1/2017	29,17	8/1/2017	62,57
30/1/2017	20,42	10/1/2017	106,11
1/2/2017	50,42	12/1/2017	101,07
5/2/2017	28,75	14/1/2017	61,85
7/2/2017	97,08	5/2/2017	32,13
9/2/2017	108,75	7/2/2017	53,94
11/2/2017	55,00	9/2/2017	136,76
13/2/2017	58,33	11/2/2017	51,79
15/2/2017	37,92	13/2/2017	62,94
17/2/2017	16,67	17/2/2017	47,14
19/2/2017	29,17	19/2/2017	41,37
23/2/2017	36,67	21/2/2017	65,56
		23/2/2017	70,44

Ανάλυση στο λογισμικό ChemStat

Ο έλεγχος της κανονικότητας είναι απαραίτητος.
Με το κριτήριο *Anderson-Darling* και για επίπεδο σημαντικότητας p = 0,05 δεν διαπιστώνονται στατιστικά σημαντικές αποκλίσεις από την κανονικότητα.

Η παραμετρική δοκιμασία για τις μέσες τιμές δείχνει ότι η μηδενική υπόθεση δεν μπορεί να απορριφθεί (p = 0,085).

Το σχετικά μικρό τους μέγεθος και το γεγονός ότι πρόκειται για περιβαλλοντικά δείγματα πρέπει να μας κάνει επιφυλακτικούς ως προς την κανονικότητα.

Το ισχυρό κριτήριο των Shapiro-Wilk στο πρώτο δείγμα διαπιστώνει στατιστικά σημαντικές αποκλίσεις από την κανονικότητα.

Εναλλακτικά, εξετάζουμε τα αποτελέσματα μη παραμετρικών ελέγχων.
Η μη παραμετρική δοκιμασία με το κριτήριο Mann-Whitney και η παραλλαγή της με τη μέθοδο Monte-Carlo με αντιμεταθέσεις δείχνουν ότι η μηδενική υπόθεση πρέπει να απορριφθεί (p-value = 0,032 και 0,031, αντίστοιχα). Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην αέρια ρύπανση των δύο περιοχών.

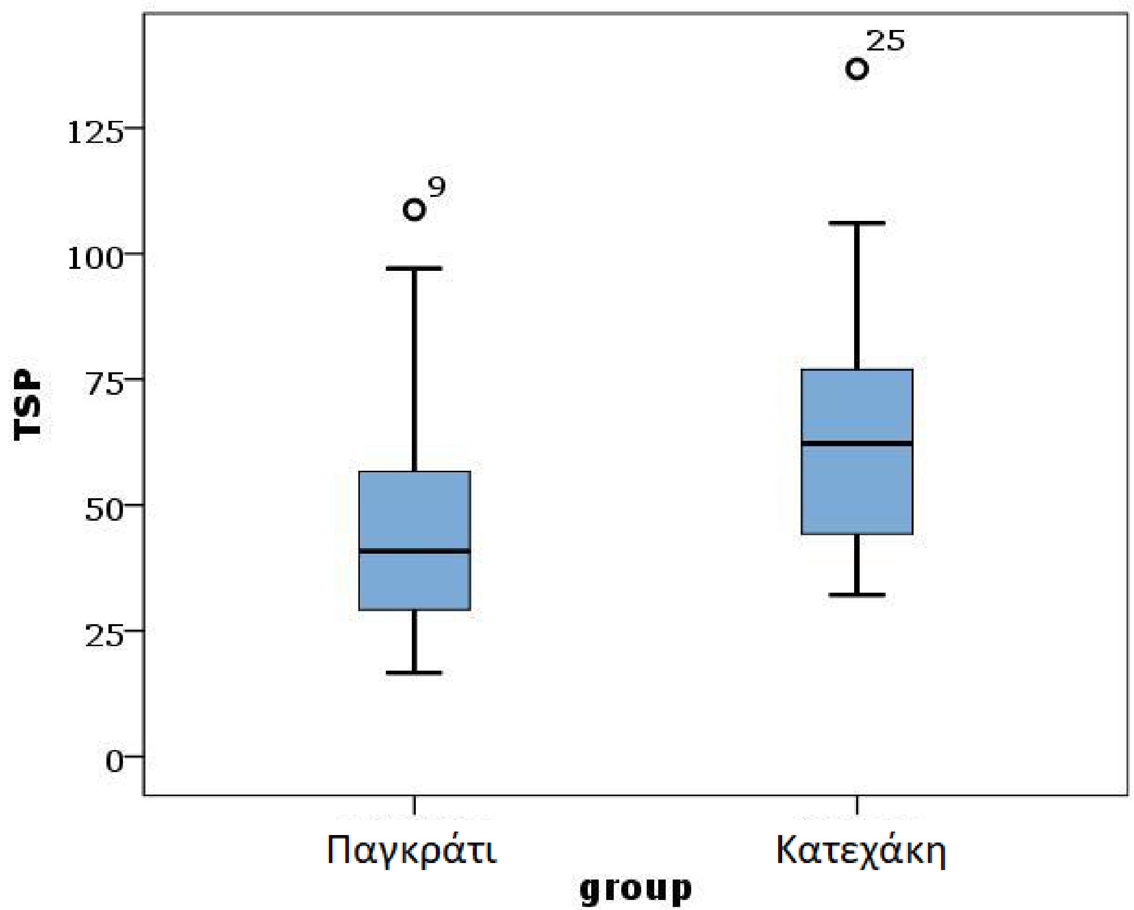
Two Independent Samples tests - 2 tailed

Anderson-Darling Normality test:				
p1-value=	0,062292	Sample1-Normality may be assumed		
p2-value=	0,110994	Sample2-Normality may be assumed		
Mean1=	47,97222		Mean2=	65,61616
Var1=	682,338		Var2=	828,6293
Test of variances with F test				
p-value=	0,721449	Equality of variances may be assumed		
2 tailed parametric t test:				
	If equality of variances may be assumed			
t-value=	1,783135			
p-value=	0,085036	Null hypothesis, mean1=mean2, may be assumed at level 0.05		
	If equality of variances may be rejected			
t-value=	1,788904			
p-value=	0,084082	Null hypothesis, mean1=mean2, may be assumed at level 0.05		
2 tailed Permutation test				
p(permut.)=	0,0793	Equal variances are assumed		
2 tailed Mann-Witney Non-Parametric test				
U-value=	66	Z=	-2,13475	
p(asymp.)=	0,032781	Null hypothesis may be rejected at level 0.05		
2 tailed Mann-Whitney Permutation test				
p(permut.)=	0,0312	Null hypothesis, d = 0, may be rejected at level 0.05		
Monte-Carlo i	10000			
Elapsed time	0,053 min			

Για να δούμε σε ποια περιοχή η ρύπανση είναι μικρότερη, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα Θηκογράμματα.

Παγκράτι: διάμεσος = 40,83 μg/m^3 Κατεχάκη: διάμεσος = 62,21 μg/m^3

Συνεπώς, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στο Παγκράτι η αέρια ρύπανση φαίνεται να είναι μικρότερη από την ρύπανση στην Κατεχάκη (τουλάχιστον στους δύο πρώτους μήνες του 2017).



Παράδειγμα

Εμβολιάζονται 200 άνθρωποι για το νέο ιό της γρίπης και οι 185 αποκτούν ανοσία. Ζητείται να ορίσουμε το ποσοστό επιτυχιών *p* καθώς και να ορίσουμε ένα διάστημα εμπιστοσύνης 99,5 % για το παραπάνω αποτέλεσμα.

Το μικρότερο υποσύνολο πρέπει να έχει τουλάχιστον 10 παρατηρήσεις. Εδώ έχουμε 15 αποτυχίες > 10.
Εκτιμούμε τις πιθανότητες βάσει του δείγματος: p = 185 / 200 = 0,925, q = 1-p = 0,075.

Βρίσκουμε το z_0, όπως κάναμε πιο πάνω που είναι ίσο με 2,58.

Βρίσκουμε διάστημα εμπιστοσύνης: 0,925 ± 2,58 × (0,925 × 0,075/200)1/2 = 0,925 ± 0,048 = 0,877 έως 0,973.

Άλλες σημαντικές δοκιμασίες
Tukey's
Dunn's
Kruskal-Wallis η μη-παραμετρική ισοδύναμη της Ανάλυσης Διακύμανσης-Analysis of Variance (ANOVA)

Παρουσίαση στατιστικών δεδομένων σε μία ερευνητική αναφορά

Τα αποτελέσματα των στατιστικών αναλύσεων βοηθούν στην κατανόηση του αποτελέσματος της μελέτης, π.χ.

αν κάποια μεταβλητή επηρεάζει το αποτέλεσμα,

αν οι μεταβλητές σχετίζονται,

αν οι διαφορές μεταξύ των ομαδοποιημένων δεδομένων-παρατηρήσεων διαφέρουν ή όχι κλπ.

Η στατιστική θα πρέπει να χρησιμοποιείται για να τεκμηριώσει τα ευρήματα και να βοηθήσει στην εξαγωγή αντικειμενικών συμπερασμάτων.

Επομένως, όταν αναφέρετε τα στατιστικά αποτελέσματα που σχετίζονται με τη μελέτη σας, «υποτάξτε τα» στα πραγματικά αποτελέσματα.

Δομή ερευνητικής αναφοράς: Τίτλος, περίληψη, εισαγωγή, μέθοδοι-θεωρητικό υπόβαθρο, αποτελέσματα, συζήτηση, συμπεράσματα, βιβλιογραφία

Αναφορά αποτελεσμάτων περιγραφικής στατιστικής

Μέσες τιμές

1. Αναφέρετε πάντα τη μέση τιμή μαζί με ένα μέτρο μεταβλητότητας (τυπική απόκλιση ή τυπικό σφάλμα του μέσου όρου).

Δύο συνηθισμένοι τρόποι για να εκφραστεί ο μέσος όρος και η μεταβλητότητα φαίνονται παρακάτω:

"Συνολική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων σε δείγματα νερού (n = 128) από τη λίμνη Παμβώτιδα, το Μάιο του 2004, κατά μέσο όρο 1,2 mg/L (s = 0,4 mg/L)."

s = τυπική απόκλιση

"Συνολική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων σε δείγματα νερού (n = 128) από τη λίμνη Παμβώτιδα, το Μάιο του 2004, κατά μέσο όρο 1,2 ± 0,4 mg/L."

Ο τελευταίος αυτός τρόπος απαιτεί συγκεκριμένα να αναφέρεται στις *Μεθόδους* της εργασίας ποιο είναι το μέτρο μεταβλητότητας που αναφέρεται στο μέσο όρο.

Αναφορά αποτελεσμάτων περιγραφικής στατιστικής

Μέσες τιμές

2. Εάν τα συνοπτικά στατιστικά στοιχεία παρουσιάζονται σε γραφική μορφή (σχήμα), μπορεί απλά να αναφέρεται το αποτέλεσμα στο κείμενο ως:

"Η μέση τιμή της συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων στη λίμνη Παμβώτιδα αυξήθηκε κατά 15% (ή δίνεται η απόλυτη αύξηση σε mg/L) μεταξύ Μαΐου και Σεπτεμβρίου 2004 (σχήμα...)"

Συχνότητες

Τα δεδομένα συχνότητας πρέπει να συνοψίζονται στο κείμενο με κατάλληλα μέτρα, όπως ποσοστά ή αναλογίες.

"Κατά την περίοδο του φθινοπώρου, το 47% των δειγμάτων νερού και το 24% των δειγμάτων του νερού των πόρων (pore water) των ιζημάτων περιείχαν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1,0 mg/L (Πίνακας ή Ραβδόγραμμα-Ιστόγραμμα)."

Αναφορά αποτελεσμάτων συμπερασματικής στατιστικής

Στο παρακάτω παράδειγμα, το βασικό αποτέλεσμα εμφανίζεται με μπλε χρώμα και το στατιστικό αποτέλεσμα, το οποίο *τεκμηριώνει* το εύρημα, είναι με κόκκινο.

"Η μέση συνολική συγκέντρωση νιτρικών ιόντων στο νερό της λίμνης Παμβώτιδας μεταξύ Μαΐου (1,2 ± 0,4 mg/L, n = 128) και Σεπτεμβρίου (1,6 ± 0,3 mg/L, n = 114) του έτους 2004 παρουσίασε σημαντική αύξηση (0,4 mg/L) (δοκιμασία *t* δύο μέσων τιμών δειγμάτων, p < 0,001)."

Συνόψιση των στατιστικών αποτελεσμάτων των στατιστικών δοκιμασιών σε γραφήματα

Εάν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται σ' ένα σχήμα έχουν υποστεί μια συμπερασματική δοκιμασία, είναι σκόπιμο να συνοψίζονται τα στοιχεία της δοκιμασίας αυτής σ' ένα γράφημα, για τη γρήγορη κατανόηση της σημασίας των ευρημάτων. Επιβάλλεται να συμπεριλαμβάνονται πληροφορίες στις *Μεθόδους* ή στη λεζάντα του σχήματος, για να εξηγείται το σύστημα κωδικοποίησης που χρησιμοποιείται.

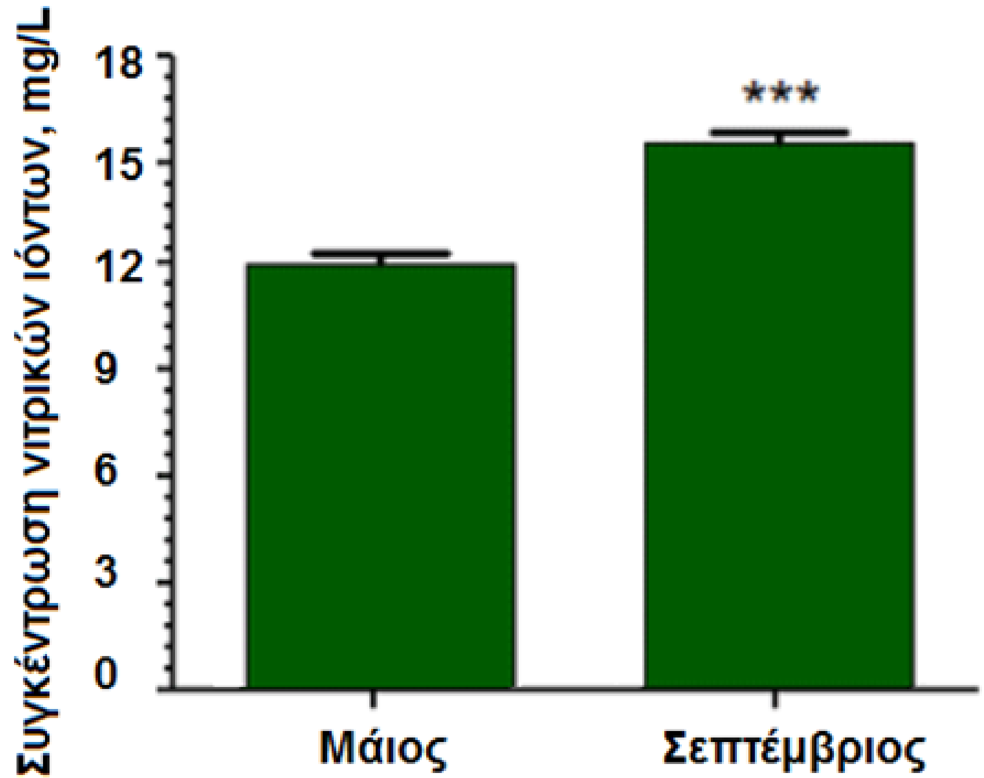
Μέθοδοι περιγραφής των στατιστικών αποτελεσμάτων παρουσιάζονται παρακάτω.

Παραδείγματα: Σύγκριση ομάδων δεδομένων (δοκιμασίες *t*, ANOVA κλπ.)

Η σύγκριση των μέσων τιμών των δύο ή περισσοτέρων ομάδων απεικονίζεται συνήθως σε ραβδογράμματα (bar graphs) των μέσων τιμών με τις σχετικές γραμμές σφάλματος.

Σύνοψη των στατιστικών αποτελεσμάτων των στατιστικών δοκιμασιών σε γραφήματα

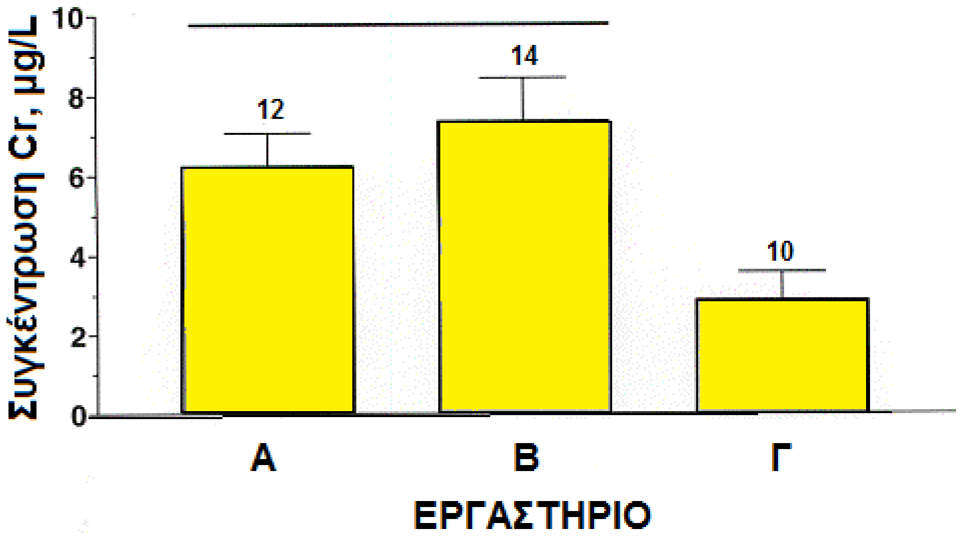
Για δύο ομάδες, ο μεγαλύτερος μέσος όρος μπορεί να έχει 1-4 αστερίσκους κεντραρισμένους πάνω στη γραμμή σφάλματος για να δείξει το σχετικό επίπεδο της τιμής *p*. Γενικά, "*" σημαίνει *p* <0,05, "**" σημαίνει *p* <0,01, "***" σημαίνει *p* <0,001 και "****" σημαίνει *p* <0,0001.
Σε όλες τις περιπτώσεις, η τιμή *p* πρέπει να αναφέρεται και στη λεζάντα του σχήματος.



Μέσες τιμές συγκεντρώσεων (± τυπική απόκλιση) νιτρικών ιόντων στο νερό της λίμνης Παμβώτιδας το Μάιο και το Σεπτέμβριο του 2004. Αριθμός δειγμάτων: Μάιος n=128 Σεπτέμβριος n=114
Δοκιμασία t-unpaired
Βαθμοί ελευθερίας: 240, p <0,01.

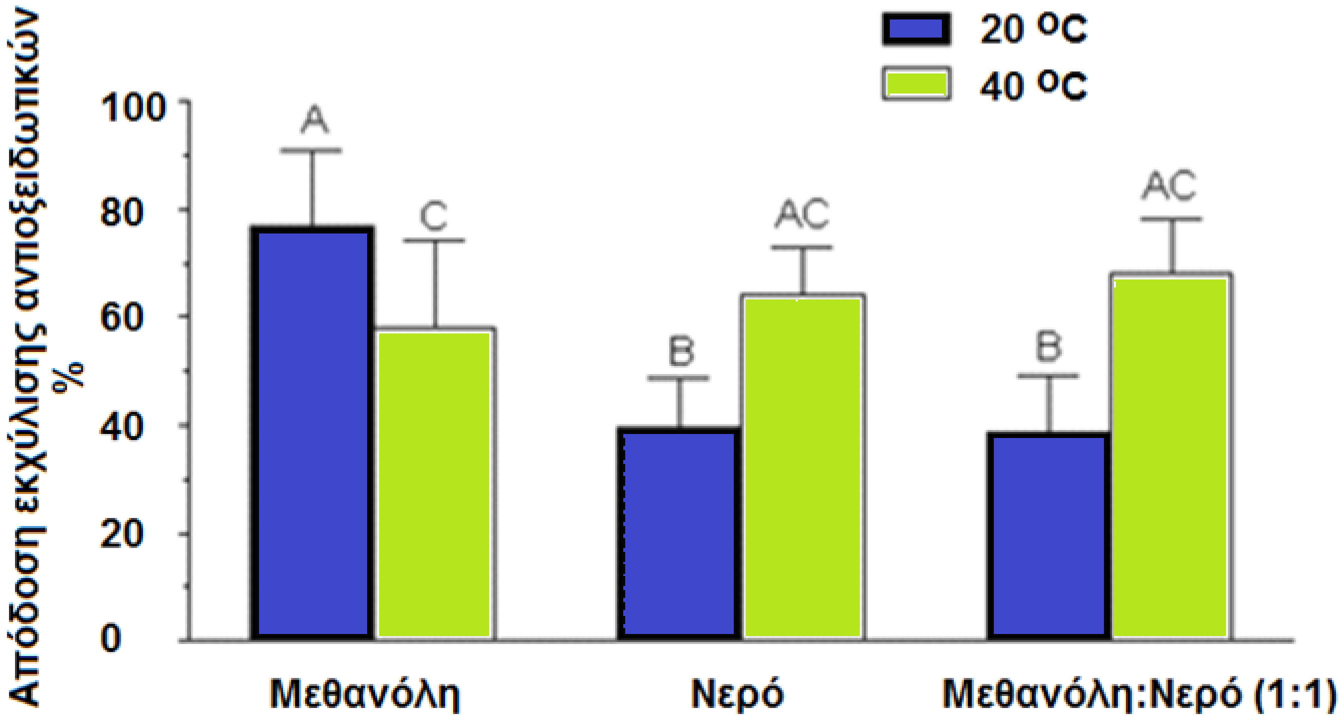
Για τρεις ή περισσότερες ομάδες υπάρχουν δύο τρόποι που συνήθως χρησιμοποιούνται: γραμμές ή γράμματα. Το σύστημα που προτιμάται εξαρτάται από το πόσο περίπλοκη είναι η σύνοψη των αποτελεσμάτων.

Το παρακάτω παράδειγμα δείχνει τη σύγκριση τριών μέσων τιμών συγκέντρωσης Cr σε δείγματα πόσιμου νερού από τρία Αναλυτικά Εργαστήρια (Α, Β, Γ). Η γραμμή που εκτείνεται σε δύο γειτονικές ράβδους υποδεικνύει ότι δεν είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές οι μέσες τιμές (με βάση το δοκιμασία πολλαπλών συγκρίσεων). Καθώς η γραμμή δεν περιλαμβάνει τη μέση τιμή του Γ, δείχνει ότι ο μέσος όρος του είναι σημαντικά διαφορετικός τόσο από του Α όσο και από το μέσο όρο του Β. Πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο ερμηνείας του συστήματος κωδικοποίησης (γραμμή ή γράμματα) δίνονται στη λεζάντα του σχήματος.



Αποτελέσματα συγκεντρώσεων Cr (δίνονται οι μέσες τιμές ± τυπική απόκλιση) σε δείγματα πόσιμου νερού, από τρία Αναλυτικά Εργαστήρια (Α, Β, Γ). Η γραμμή πάνω από τις ράβδους δείχνει ομάδες αποτελεσμάτων που δεν διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους (Δοκιμασία Kruskal-Wallis και Δοκιμασία Dunn's πολλαπλών συγκρίσεων). Οι αριθμοί πάνω από τις ράβδους δείχνουν τον αντίστοιχο αριθμό δειγμάτων.

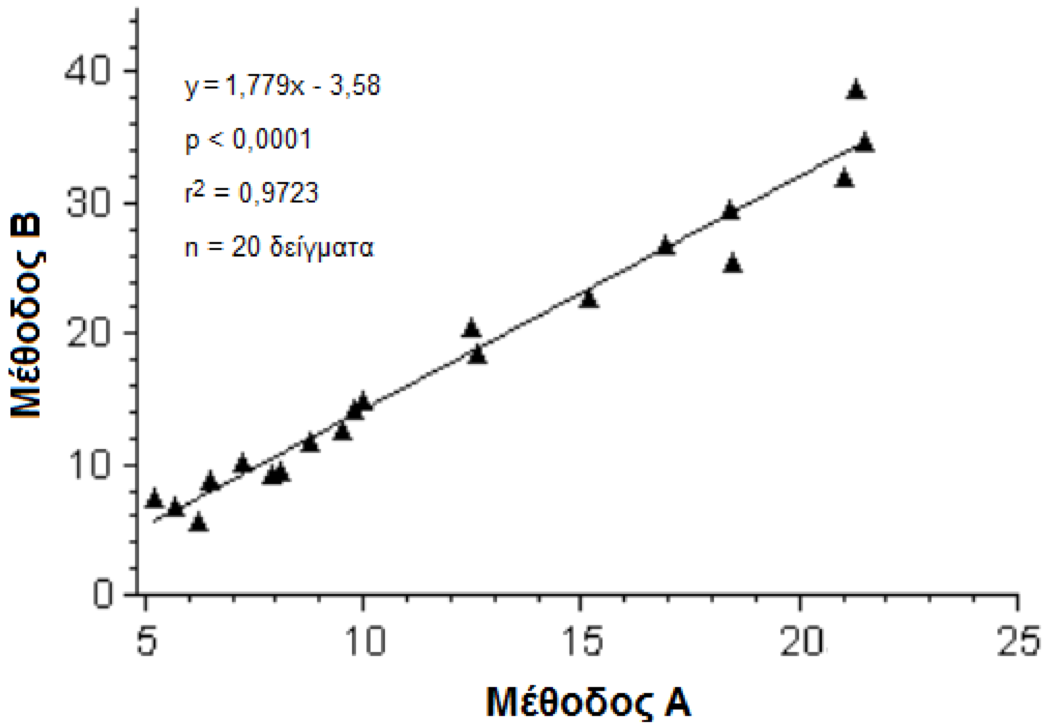
Όταν οι γραμμές δεν μπορούν εύκολα να χαραχθούν για να συνοψίσουμε το αποτέλεσμα, η εναλλακτική λύση είναι να χρησιμοποιηθούν τα (κεφαλαία) γράμματα τοποθετημένα πάνω από τις γραμμές σφάλματος. Τα κοινά γράμματα μεταξύ των ομάδων δεδομένων δείχνουν μη στατιστικά σημαντική διαφορά.



Επίδραση του διαλύτη και της θερμοκρασίας στην απόδοση εκχύλισης (μέση τιμή% ± τυπική απόκλιση) αντιοξειδωτικών συστατικών από φαρμακευτικά φυτά. Τα διαφορετικά γράμματα δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μέσων τιμών (δοκιμασία Tukey's, p <0,05)

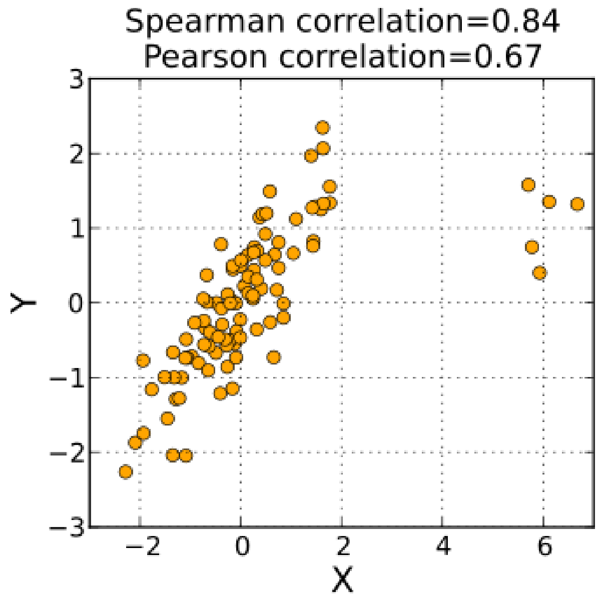
Σύνοψη αναλύσεων συσχέτισης και παλινδρόμησης

Για τα δεδομένα συσχέτισης (γραφήματα X,Y) στα οποία έχει γίνει μια ανάλυση συσχέτισης ή παλινδρόμησης, είναι σύνηθες να δίνεται μια αναφορά των κυριότερων στατιστικών δοκιμασιών (π.χ. r, r^2) και μιας τιμής p πάνω στο γράφημα, με σχετικά μικρή γραμματοσειρά, έτσι ώστε να είναι διακριτική. Για οποιαδήποτε παλινδρόμηση, πρέπει να χαραχθεί η ευθεία καλύτερης προσαρμογής και η εξίσωση της γραμμικής συσχέτισης που παρέχεται επίσης στο γράφημα.



Σύγκριση δύο αναλυτικών μεθόδων (A και B) για τον προσδιορισμό ενός αναλύτη σε είκοσι δείγματα

Ο αστερίσκος μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε πινακοποιημένα αποτελέσματα συντελεστών συσχέτισης, όπως φαίνεται παρακάτω.
Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε μια υποσημείωση για να ορίσετε τις τιμές *p* που αντιστοιχούν στον αριθμό των αστερίσκων.



Συντελεστές συσχέτισης (Spearman rank-correlation coefficient) μεταξύ περιβαλλοντικών παραμέτρων και αφθονίας ζωοπλαγκτόν, βιομάζας, βενθικών ειδών και ψαριών σε μια λίμνη

	Θερμοκρασία	Αλατότητα	Διαλυτό οξυγόνο	pH	Βάθος	Θολερότητα
ζωοπλαγκτόν	0,501***	-0,092μσ	0,373***	0,272***	-0,091	0,345***
βιομάζα	0,350***	-0,285***	0,189μσ	0,074μσ	-0,370***	0,216*
βενθικά είδη	-0,450***	0,230**	-0,522***	-0,077μσ	0,278***	-0,511***
ψάρια	-0,583***	0,426***	-0,379***	-0,261***	0,408***	-0,437***

*Αριθμός δειγμάτων n: 78, μσ: μη σημαντικό, *p < 0,05, **p < 0,01, ***p < 0,001*

Τυπική απόκλιση (standard deviation)

Μέτρο της διασποράς των δεδομένων από τη μέση τιμή.

Για κανονική κατανομή δεδομένων, η τυπική απόκλιση έχει μια επιπλέον πληροφορία, τον κανόνα 68-95-99,7, ο οποίος μας λέει ποιο ποσοστό των δεδομένων βρίσκεται σε απόσταση 1, 2 ή 3 φορές την τυπική απόκλιση από τη μέση τιμή.

Τυπικό σφάλμα μέσης τιμής (standard error of the mean)
Μέτρο της εγγύτητας της εκτίμησής μας στη μέση τιμή. Δίνει το διάστημα εμπιστοσύνης γύρω από την εκτιμούμενη μέση τιμή όπου ακολουθεί τον ίδιο κανόνα 68-95-99,7 **ΑΛΛΑ** αυτή τη φορά όχι για τα δεδομένα αυτά καθ' αυτά αλλά για τη μέση τιμή.
Αυτό μπορεί να επεκταθεί στη δοκιμασία (test) των διαφορών μεταξύ μέσων τιμών (π.χ. μηδενικής υπόθεσης).
(Αν το διάστημα εμπιστοσύνης 95% γύρω από την εκτιμούμενη απόδοση εκχύλισης ενός συστατικού με τη διαδικασία Α δεν τέμνει (επικαλύπτει) την εκτιμούμενη απόδοση με τη διαδικασία Β, τότε οι αποδόσεις είναι στατιστικά σημαντικά διαφορετικές μεταξύ τους.)

Σημαντική σημείωση: Το τυπικό σφάλμα της μέσης τιμής εξαρτάται από το μέγεθος του (στατιστικού) δείγματος. Καθώς το μέγεθος του δείγματος τείνει προς το άπειρο, το τυπικό σφάλμα τείνει στο μηδέν.

Πότε θα χρησιμοποιήσω την τυπική απόκλιση και πότε το τυπικό σφάλμα?

Εξαρτάται... Αν το μήνυμα που θέλουμε να δώσουμε σχετίζεται με τη διασπορά (μεταβλητότητα) των δεδομένων, τότε η τυπική απόκλιση είναι το κατάλληλο μέτρο.

Αν ενδιαφέρει η διακύμανση των μέσων τιμών ή η σύγκριση (δοκιμασία) διαφορών μεταξύ μέσων τιμών, τότε το τυπικό σφάλμα είναι το μέτρο.

If the purpose is Descriptive use standard Deviation; if the purpose is Estimation use Standard Error

Το διάστημα εμπιστοσύνης γύρω από τα δεδομένα (SD) ή τη μέση τιμή (SEM) απαιτεί τα δεδομένα να ακολουθούν κανονική κατανομή.

Οι βαθμοί ελευθερίας καθορίζουν και την τιμή *t*.
Συνεπώς, όταν σχεδιάζονται πειράματα πρέπει να καταλήγουμε σ ένα συμβιβασμό μεταξύ του επιπέδου εμπιστοσύνης και του φόρτου εργασίας (αριθμός δειγμάτων).
Στον πίνακα των τιμών *t*, οι τιμές μειώνονται απότομα από τους 2 στους 5 *df* (3 έως 6 επαναλήψεις) αλλά πολύ πιο αργά στη συνέχεια.

Σημείωση: *Ο* πίνακας των τιμών *t* δεν έχει χώρο για την αναφορά όλων των βαθμών ελευθερίας. Για αριθμό μετρήσεων μεγαλύτερο του 50 χρησιμοποιείται η τιμή *t* του 50.