SKLEP

- Analizna metoda vključuje vrsto korakov, ki jih moramo upoštevati preden pričnemo z delom
- Analizni postopek zavisi od izbrane tehnike, vrste vzorcev in zahtev analize
- Vrednosti eksperimentalni rezultatov so obremenjene z napako.

Opisna statistika in kvaliteta procesov in meritev

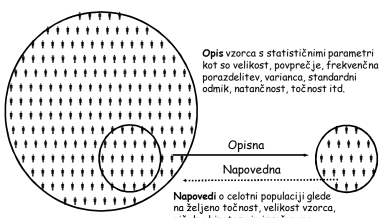
Razlika med opisno in napovedno statistiko

Populacija in vzorec

Statistika je del matematičnih ved, ki preučuje množice objektov, njihove opise in značilnosti ter ugotavlja zveze, ki veljajo med različno velikimi deli skupin istovrstnih objektov. Skupino istovrstnih objektov (kemijske analize izdelkov, živil, zdravil, procesnih postopkov, kemijskih struktur, receptur izdelkov itd.,) imenujemo populacijo. Vsem objektom v populaciji lahko izmerimo eno ali več lastnosti. Numerične vrednosti posameznih lastnosti objektov v populaciji so različno porazdeljene. ***Zelo malo*** lastnosti je porazdeljenih v normalni ali Gaussovi porazdelitvi.

1. primer. Poznamo opis in parametre velike množice. Z merjenjem lastnosti objektov v manjšem vzorcu, želimo ugotoviti ali mali vzorec pripada veliki množici ali ne. (Ugotavljanje kompatibilnosti s standardi).

2. primer. Želimo opisati zelo veliko množico, ki nas zanima, a ne poznamo njenih statističnih parametrov. Zato izberemo manjši vzorec in na njem izmerimo in izračunamo ustrezne vrednosti. (Napoved lastnosti velike množice).



Opis vzorca s statističnimi parametri kot so velikost, povprečje, frekvenčna porazdelitev, varianca, standardni odmik, natančnost, točnost itd.

Napovedi o celotni populaciji glede na željeno točnost, velikost vzorca, ničelno hipotezo in izračunane podatke iz vzorca.

2

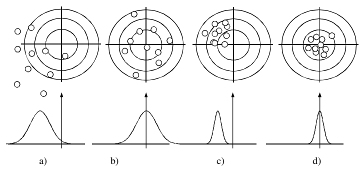
Povprečje, varianca, standardni odmik in napaka povprečja

Osnovni parametri, ki opisujejo vzorce in populacije so:

- povprečje - $\bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i$
- modus - vrednost, ki jo ima največ objektov (meritev) v vzorcu, $modus\{ x_1, x_2, ..., x_i, ..., x_m \} = x_i \leftarrow max\{ f(x_i) \}$
- mediana - vrednost, ki razdeli vzorec z *N* objekti (meritvami) na dva številčno enaka dela, ki imata po delitvi ali *N/2* (sodi vzorci) ali *(N-1)/2* objektov (lihi vzorci). $x_{mediana} = \frac{1}{2}[x_{\frac{N}{2}} + x_{\frac{(N+1)}{2}}]$, *ali* $x_{mediana} = x_{\frac{N+1}{2}}$
- varianca - povprečni kvadrat odmikov posameznih vrednosti od središča vzorca. $v = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \frac{1}{N}(\sum_{i=1}^{N} x_i)^2}{N-1}$
- standardni odmik - kvadratni koren variance. $s = \sqrt[2]{v} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{1}{N}(\sum_{i=1}^{N} x_i)^2}{N-1}}$
- razpon - razlika med najmanjšo in največjo vrednostjo iste lastnosti objektov v populaciji $Razpon = x_{max} - x_{min}$
- napaka povprečja – je odvisna od velikosti vzorca (N), medtem ko standardni odmik ni! $s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{N}}$

3

Točnost in natančnost (accuracy and precision)



Točnost (accuracy) in natnačnost (precision) meritev. Meritev na skrajni levi a) je nenatančna in netočna, naslednja b) je točna ni pa natančna, meritev c) je natančna, a ni točna in zadnja meritev d) je hkrati točna in natančna.

Točnost (accuracy) meritve je odvisna od razlike med izmerjenim povprečjem vzorca in dejansko povprečno vrednostjo populacije (tarče). Čim večja je ta razlika, tem manjša je točnost. Točnost je pogosto povezana z neznanimi napakami pri meritvah (bias), s slabimi standardi in s pojavi, ki brez naše vednosti vplivajo na meritve.

Natančnost (precision) meritve je neposredno povezana z velikostjo standardnega odmika. Čim večji je standardni odmik, tem slabša je natančnost. Natančnost je povezana z naravo meritve in jo navadno zelo dobro poznamo in tudi določimo. Natančnost povprečja vzorcev lahko popravimo z večanjem števila meritev. Natančnosti same metode pa ne moremo izboljšati.

Normalna porazdelitev ter uvod v testiranje hipotez

Ničelna hipoteza

Osnova napovedne statistike je preverjanje hipotez: njihova potrditev ali zavrnitev. Najbolj običajna hipoteza v statistiki je ničelna hipoteza H_0, ki trdi, da med povprečno vrednostjo meritve μ_1 in poznano (standardno) vrednostjo povprečja μ_o ni razlike.

Nasprotje ničelni hipotezi je hipoteza H_1, imenovana tudi alternativna hipoteza in jo vedno lahko izoblikujemo v eni od treh možnih različic:

1. $\mu_1 \neq \mu_0$
2. $\mu_1 > \mu_0$
3. $\mu_1 < \mu_0$

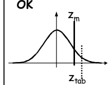
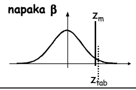
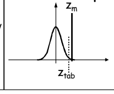
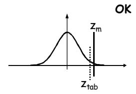
Zato da ugotovimo ali potrebujemo enostranski ali obojestranski (dvostranski) test moramo vedno oblikovati alternativno hipotezo H_1. Prva oblika zahteva obojestranski, drugi dve pa enostranski test ničelne hipoteze.

Pri testu s katerokoli hipotezo je potrebno vnaprej predpisati kritično mejo ali interval zaupanja, se pravi tveganje α, s katerim bo odločitev o hipotezi sprejeta ali završena.

V največjem številu primerov privzemamo (predpišemo) 5 % tveganje.

Napaki I in II reda (napaki α in β)

Pri testiranju ničelne hipoteze H_0 imamo vedno štirih možne izide testa. Dve možnosti glede na dejansko stanje, ko H_0 drži ali ne, in dve glede na ugotovitev testa, ki H_0 bodisi potrdi bodisi ovrže.

<table>
<tr><td></td><td colspan="2">Dejansko stanje</td></tr>
<tr><td></td><td>H_0 drži</td><td>H_0 ne drži</td></tr>
<tr><td>Izid testa:
H_0 drži $|z_m|<|z_{tab}|$</td><td>OK
</td><td>napaka β
</td></tr>
<tr><td>Izid testa:
H_0 ne drži $|z_m|\geq|z_{tab}|$</td><td>napaka α
</td><td>OK
</td></tr>
</table>

Primerjava povprečja s kritično vrednostjo

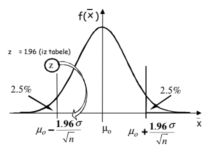
Ničelno hipotezo H_0, da se izmerjeno povpreč je $\bar{x}$ ne razlikuje od standardne vrednosti μ_0, lahko potrdimo s tveganjem α, če je kritična vrednost z, manjša od vrednosti v tabelah:

$$|z|_{meritev} = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{\sigma_{\bar{x}}} = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{\sigma / \sqrt{n}}$$

$$|z|_{meritev} < |z|_{tabele,\alpha} \Rightarrow \textit{hipoteza sprejeta}$$

$$|z|_{meritv} = |t|_{meritev} < |t|_{tabele,\alpha,ps} \Rightarrow \textit{hipoteza sprejeta}$$

Dvostranski test



V tabelah gledamo vrednosti pri $\alpha/2$

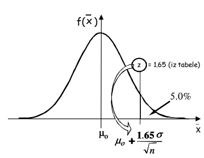
Primerjava povprečja s kritično vrednostjo

$$|z| = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{\sigma_{\bar{x}}} = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{\sigma / \sqrt{n}}$$

$$|z|_{meritev} < |z|_{tabele,\alpha} \Rightarrow \textit{hipoteza sprejeta}$$

$$|z|_{meritv} = |t|_{meritev} < |t|_{tabele,\alpha,ps} \Rightarrow \textit{hipoteza sprejeta}$$

Enostranski test



V tabelah gledamo vrednosti pri α

Primerjava dveh povprečnih vrednosti, Z-test, skupna varianca

Veliki vzorci: n_1 in $n_2 \geq 30$

$$|z| = \frac{|(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - \mu_0|}{\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$$

$$\sigma^2_{\bar{x}_1 \pm \bar{x}_2 \pm \bar{x}_3 \pm \ldots \bar{x}_m} = \frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2} + \frac{\sigma_1^2}{n_3} + \ldots + \frac{\sigma_2^2}{n_m}$$

$$|z|_{meritev} < |z|_{tabele,\alpha} \Rightarrow \textit{hipoteza sprejeta}$$

Primer: majhni vzorci: n_1 in $n_2 < 30$

Prvi korak k primerjavi povprečij dveh vzorcev je ta, da preverimo ali varianci obeh vzorcev pripadata isti populaciji ali ne. Za to opravimo *F*-test, ki je obdelan v naslednjem poglavju.

Ko ugotovimo (z *F*-testom), da sta obe varianci statistično enaki (pripadata isti populaciji), lahko izračunamo skupno varianco obeh vzorcev (pooled variance za majhne vzorce) na naslednji način:

$$s^2_{pooled} = \frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2} \qquad splošno \Rightarrow s^2_{pooled} = \frac{\sum_{i=1}^{k}(n_i-1)s_i^2}{\sum_{i=1}^{k}(n_i-1)}$$

Poseben, a zelo pogost primer je izračun skupne (pooled) variance *k* vzorcev, ki imajo vsak le po dve meritvi x_{i1} in x_{i2}:

$$s^2_{pooled} = \frac{\sum_{i=1}^{k}(x_{i,1}-x_{i,2})^2}{2k}$$

Primer: majhni vzorci: n_1 in $n_2 < 30$

$$|t| = \frac{|(\bar{x}_1-\bar{x}_2)-\mu_0|}{\sigma_{\bar{x}_1-\bar{x}_2}} = \frac{|\bar{x}_1-\bar{x}_2|}{\sqrt{s^2_{pooled}(\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2})}} \qquad s^2_{pooled} = \frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2}$$

$$|t|_{meritev} < |t|_{tabele}(\alpha, n_1+n_2-2) \Rightarrow hipoteza\ H_0\ sprejeta$$

1	1.24	1.32	1.280	-0.080	0.0064	
2	1.56	1.33	1.445	0.230	0.0529	
		|x1p-x2p|	0.165		0.0593	vsota
					0.0148	vsota/4 = s^2
					0.1218	s(pooled)
					0.1218	s(razlike)
		|t| =|x1p-x2p|/s(razlike)	1.355			
		|t| tabele (0.025,2)	4.303			

Primer: Preveri ali sta povprečji dveh danih vzorcev enaki ali ne. Prvi vzorec ima pet, drugi pa štiri meritve, podane v spodnji tabeli.

1	1.79	1.32	3.2041	1.7424	
2	1.56	1.33	2.4336	1.7689	
3	1.47	1.24	2.1609	1.5376	
4	1.71	1.52	2.9241	2.3104	
5	1.52		2.3104		
Vsota	8.05	5.41	13.0331	7.3593	
Povprečje	1.61	1.35			
Vsota^2/(n-1)	12.9605	7.3170			
Varianca	0.0181	0.0141		s(pooled)^2=	0.0164
t(meritev)	2.996				
t(0.025,7)	2.365				

$$t_{meritev} = \frac{|\bar{x}_1-\bar{x}_2|}{\sqrt{s^2_{pooled}(\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2})}}$$

Število prostostnih stopenj je $n_1 + n_2 - 2$

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}^2 - \frac{1}{n_i}(\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij})^2}{n_i - 1} \qquad s^2_{pooled} = \frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2} \qquad t_{meritev} > t_{\alpha, n_1+n_2-2} \Rightarrow hipoteza\ \ ni\ \ sprejeta$$

Primerjava razpršenosti ali primerjava dveh varianc, *F*-test

Da lahko statistične primerjave naredimo, moramo najprej preveriti hipotezo ali sta oba vzorca vzeta iz iste populacije ali ne.

Test za primerjavo varianc se imenuje primerjava razpršenosti ali *F*-test (črka F je uporabljena v čast statistiku Fisherju) .

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} < F_{tabela}(\alpha, n_1 - 1, n_2 - 1) \;\Rightarrow\; \textit{vzorca pripadata isti populaciji}$$

Ker damo v števec vedno večji standardni odmik, je vrednost *F* vedno večja ali kvečejmu enaka ena. O *F*-testu bomo govorili še pri poglavju o analizi variance (ANOVA) in poglavju o kalibracijski premici.

Primerljivosti porazdelitev, χ^2 – test

$$X^2 = \sum_{i=1}^{k} \frac{(f_i^o - f_i^t)^2}{f_i^t} < \chi^2(\alpha, ps) \Rightarrow \textit{vzorec je reprezentativen}$$

	fo	ft	fo-ft	(fo-ft)^2	[(fo=ft)^2]/ft
1	17	20	-3	9	0.45
2	25	20	5	25	1.25
3	13	20	-7	49	2.45
4	19	20	-1	1	0.05
5	28	20	8	64	3.20
6	18	20	-2	4	0.20

f^o_i in f^t_i sta frekvenci opazovanega vzorca in teoretične populacije, *ps* pa je število prostostnih stopenj (Za primer v levi tabeli *ps = k-1*). Če primerjamo vzorec z normalno porazdelitvijo pri čemer moramo σ in μ izračunati, je *ps = k-3*.

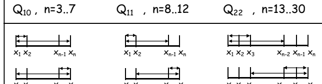
Test za odkrivanje ubežnike (outlier test), Dixonov in Grubbsov test

Pri večini analitičnega dela računamo povprečja iz meritev pri katerih se pogosto pojavi vprašanje ali je katera od meritev (največja ali najmanjša) "ubežnik" oziroma outlier in bi jo bilo treba ponovno preveriti, ali morda pri računu povprečja in standardnega odmika celo izpustiti. Poleg zelo priljubljenega Dixonovega testa, je bil z ISO 5725-2:1994(E) normo predlagan Grubbsov test ubežnikov, ki je ravno tako enostaven, a nima nekaterih pomanjkljivosti Dixonovega testa (n.pr. občutljivosti na premike vrednosti znotraj enakega razpona).
Dixonov test, ISO 5725-1986(E), se sedaj večinoma uporablja le pri medlaboratorijskih testih.

Oba testa predpostavljata, da je vseh *n* vrednosti x_i v vzorcu urejenih po velikosti: od najmanjšega x_1, do največjega x_n.

Dixon

Q_{10} , n=3..7 $\quad$ Q_{11} , n=8..12 $\quad$ Q_{22} , n=13..30



$$Q_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \qquad Q_{11} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1} \qquad Q_{22} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$$

$$Q_{10} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \qquad Q_{11} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2} \qquad Q_{22} = \frac{x_n - x_{n=2}}{x_n - x_3}$$

Grubbs

G_1 (single) $\quad$ G_2 (pair)

$$G_1 = \frac{x_1 - \bar{x}}{s} \qquad G_1 = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$$

$$G_2 = \frac{\sum_{i=3}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \qquad G_2 = \frac{\sum_{i=1}^{n-2}(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}$$

Q_{ij} in D_i tabele so na voljo za vrednosti *α = 0.05* in *0.01* ter za velikosti vzorcev od 3 do 30 najdete v knjigi: Massart,... (Part A), strani 111 in 113

Določanje ubežnikov

Ugotovite, ali so v nizu vrednosti: 22.1, 22.4, 22.9, 23.0, 23.5, 23.7, 23.9, 26.5, ubežniki ali ne.

Grubbs

G_1 (en ubežnik) G_2 (dva ubežnika)

$$G_1 = \frac{x_1 - \bar{x}}{s} \qquad G_2 = \frac{\sum_{i=3}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}$$

$$G_1 = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \qquad G_2 = \frac{\sum_{i=1}^{n-2}(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}$$

Dixon

Ker imamo 8 meritev uporabimo:

$$Q_{11} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1} \qquad Q_{11} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$$

Meritve	xi
1	22.1
2	22.4
3	22.9
4	23.0
5	23.5
6	23.7
7	23.9
8	26.5
povprečje μ0	23.5
povprečje brez prvih dveh	23.9
povprečje brez zadnjih dveh	22.9
Dixonov test za 8 meritev	
Tabela: Q11(0.05,8)	0.608
(x2-x1)/(xn-1-x1)	0.167
(xn-xn-1)/(xn-x2)	0.634
Grubsov test za enega ubežnika	
Tabela: G1(0.05,8)	2.126
(x1-μ0)/s0	1.028
(xn-μ0)/s0	2.203

Meritve	xi	(xi-μ0)^2	[xi-μ(-p2)]^2	(xi-μ(-z2)^2
1	22.1	1.960		0.694
2	22.4	1.210		0.284
3	22.9	0.360	1.034	0.001
4	23.0	0.250	0.840	0.004
5	23.5	0.000	0.174	0.321
6	23.7	0.040	0.047	0.588
7	23.9	0.160	0.000	
8	26.5	9.000	6.674	
		SS0	SS(1,2)	SS(n,n-1)
		12.980	8.768	1.893
Tabela: G2(0.05,8)	0.110			
G2 = SS(1,2)/SS0	0.676	nista ubežnika		
G2 = SS(n,n-1)/SS0	0.146	nista ubežnika		

Za test ubežnikov moramo urediti vrednosti po velikosti od najmanjšega x_1, do največjega x_n.

Če je $Q_{ij}^{iz\ meritev} > Q_{ij}^{tabele}$ je vzorec ubežnik *Dixonov test*
Če je $G_1^{iz\ meritev} > G_1^{tabele}$ je vzorec ubežnik *Grubbsov test*
Če je $G_2^{iz\ meritev} < G_2^{tabele}$ sta vzorca ubežnika *Grubbsov test*

Rezultat Dixonovega testa: najmanjša vrednost ni, največja pa je ubežnik.
Rezultat Grubsovega testa: prva vrednost ni, zadnja pa je ubežnik; niti zadnji dve meritvi niti prvi dve nista ubežnika!

G_i tabele so na voljo za vrednosti α = *0.05* in *0.01* ter za velikosti vzorcev od 3 do 30 najdete v knjigi: Massart,... (Part A), strani 111 in 113

Ugotovite, ali so v nizu vrednosti: 21.1, 22.4, 22.9, 23.0, 23.5, 23.7, 26.0, 26.5, ubežniki ali ne.

Grubbs

G_1 (en ubežnik) G_2 (dva ubežnika)

$$G_1 = \frac{x_1 - \bar{x}}{s} \qquad G_2 = \frac{\sum_{i=3}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}$$

$$G_1 = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \qquad G_2 = \frac{\sum_{i=1}^{n-2}(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}$$

Dixon

Ker imamo 8 meritev uporabimo:

$$Q_{11} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1} \qquad Q_{11} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$$

Dixon-ov test

Q_{11} = (26.5 – 26.0)/(26.5 – 22.4) = 0.122

Grubbs-ov test

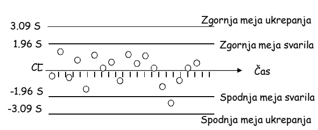
$G = SS_{7,8}/SS_0$ = 1.89/18.52 = 0.1021

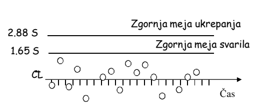
Rezultat Dixonovega testa: niti najmanjša vrednost, niti največja nista ubežnika.
Rezultat Grubsovega testa: zadnji dve meritvi sta ubežnika!

Kontrolne karte (control charts)

Kotrolne karte je že leta 1931 razvil Shewhart in so osnova kontrole kvalitete in statistične procesne kontrole. Glavni cilj take kontrole je oceniti ali se proces nahaja v okviru statistično določenih meja, z drugimi besedami ali se centralna točka sistema in njegova disperzija bisveno spreminjata tekom časovne skale. S tako kontrolo dejansko spremljamo spremembe sistematičnih in nakjučnih napak.

Za dosego omenjenega cilja si izberemo n objektov ali vzorcev iz produkcijske linije in jim izmerimo kvaliteto oz. količino, ki bo indikator stabilnosti procesa proizvodnje. Izračunamo centralno točko in disperzijo in ju narišemo vzdolž časovne skale. Najpogosteje uporabljamo povprečne kontrolne karte 'mean charts'.





Oddaljenost <u>meje ukrepanja</u> in <u>meje svarila</u> od povprečne oziroma standardne vrednost $\overline{CL}$, sta pri enostranski in obojestranski kontroli različni. Obe sta prirejeni za 95 oziroma 99.8 % verjetnost. Centralno linijo (CL) navadno določimo kot povprečje meritev vsaj 10 vzorcev, vendar je priporočljivo uporabiti 20 vzorcev. S^2 je lahko skupna (pooled) varianca varianc vseh vzorcev, lahko je to povprečna varianca posameznih varianc vzorcev ali pa se izračuna iz območja vseh meritev z uporabo Hartley-jeve konstante (Massart, Part A, str. 153).

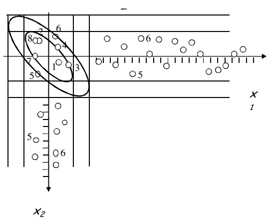
Povprečne kontrolne karte nam pomagajo pri odkrivanju naslednjih pojavov:

- pojav pristaranih (biased) vrednosti,
- cikličnih in periodičnih sprememb,
- pojav trendov (drift).

Pravila za ukrepanje:

- točka pade izven meja ukrepanja,
- dve zaporedni točki padeta izven meja svarila,
- sedem zaporednih točk je na isti strani CL ali 10 od 11 točk je na isti strani CL,
- sedem zaporednih točk kaže naraščanje.

Dobro znan nabor pravil za ukrepanje je poznan pod imenom 'Western Electric rules'.



Pomembna je tudi <u>hkratna</u> kontrolna karte za spremljanje dveh ali celo več spremenljivk istega procesa ali postopka. Izmerjene vrednosti dveh spremenljivk x_1 in x_2 vnašamo vsako v svojo kontrolno karto, ki sta postavljeni pravokotno druga na drugo. Hkrati delamo s pomočjo obojnih vrednosti x še 2d-projekcijo (zgoraj levo) iz katere lahko vidimo, kdaj padejo nekatera stanja procesa ali postopka preko svarilne ali celo preko akcijske meje, čeprav je vsaka posamezna spremenljivka še znotraj lastnega intervala zaupanja. S spremljanjem vsake kontrolne karte posebej, takih anomalij ne bi mogli odkriti.