

Prilikom izvođenja statističkih testova postoje određeni koraci kojih se treba pridržavati da bi zaključak bio pouzdan:

1. Postaviti nultu hipotezu
2. Izabrati nivo pouzdanosti
3. Odrediti veličinu uzorka
4. Izabrati statistički test za testiranje hipoteze
5. Utvrditi kritičnu vrednost za odabrani statistički test
6. Prikupiti podatke
7. Izračunati statističku veličinu za odabrani statistički test
8. Doneti statistički zaključak
9. Izraziti statistički zaključak.

Šta ćete raditi danas?

- Testovi za proveru prisustva spoljašnjih vrednosti: ***Q - , G - test.***
- Poređenje varijansi: ***F – test.***
- Poređenje srednjih vrednosti: ***t – test.***

Za testiranje hipoteze koriste se parametrijski i neparametrijski testovi. Parametrijske metode koriste se za upoređivanje dve ili više grupa podataka i zasnivaju se na pretpostavci da su podaci normalno raspodeljeni. Ove metode se uvek zasnivaju na teoriji verovatnoće i uvek se u njima pojavljuje potreba za ocenjivanjem pojedinih parametara (srednje vrednosti, standardne devijacije ili varijanse). Međutim, kada ne može sa sigurnošću da se utvrdi da li je raspodela jedne grupe podataka normalna, izračunavanje pojedinih parametara i primena parametrijskih metoda daju vrlo nepouzdane zaključke. U tim slučajevima se primenjuju neparametrijske metode, koje se zasnivaju na pretpostavci da postoji bilo koja verovatnoća raspodele.

Q- i G-test

Eliminisanje „spoljnih“ rezultata, vrednosti koje se izdvajaju u odnosu na ostale.

Dixon-ov test (Q-test) – za male uzorke (3-7)

$$Q = \frac{|sumnjiva\ vrednost - najbliza\ vrednost|}{(\max\ vrednost - \min\ vrednost)}$$

Nulta hipoteza, H_0 - posmatrana vrednost nije posledica grube greške.

Grubbs-ov test (G-test)

$$G = \frac{|sumnjiva\ vrednost - \bar{x}|}{s}$$

Primer 1. Q- i G-test

Određivan je sadržaj cinka u nekom uzorku i dobijene sledeće vrednosti:

16,84 16,86 16,91 16,93 17,61%.

Da li je poslednji rezultat posledica grube greške?

$$Q = \frac{|17,61 - 16,93|}{(17,61 - 16,84)} = 0,883$$

Izračunata vrednost Q upoređuje se sa kritičnom vrednošću; ukoliko je $Q_{izr} > Q_{krit}$ nulta hipoteza se odbacuje, tj. posmatrana vrednost jeste posledica grube greške i treba je odbaciti; ukoliko je $Q_{izr} < Q_{krit}$ nulta hipoteza se zadržava, tj. posmatrana vrednost nije posledica grube greške.

Kritična vrednost Q za veličinu uzorka $n=5$ iznosi 0,717. Pošto je izračunata vrednost Q veća od kritične vrednosti, nulta hipoteza se odbacuje, tj. posmatrana vrednost jeste posledica grube greške.

- Na koliko merenja se može primeniti Q, a na koliko G test? Da li se Q i G test može primeniti na merenja koja ne pripadaju istoj populaciji?
- Na osnovu Q i G testa proveriti da li neki od rezultata predstavljaju spoljne vrednosti pri nivou pouzdanosti od 95%?

25.34	25.64	25.55	25.44	25.98	25.52		
4.13	4.12	4.12	4.14	4.13	4.15	4.13	4.25
183.12	183.56	183.33	183.99	183.55	184.01	183.25	183.15
15.3	15.4	15.6	15.4	15.3	15.2	15.9	

- U sledećem setu podataka koristeći se Q testom za nivou poverenja od 95% izračunati kritične vrednosti ispod i iznad kojih bi rezultat bio odbačen kao spoljašnja vrednost:
- 11.2 11.3 11.2 11.4 11.3 11.2 11.1 11.3
 150.18 150.22 150.19 150.16 150.21 150.19 150.17 150.19
 0.5558 0.5552 0.5554 0.5554 0.5553 0.5556 0.5555 0.553

- Pri određivanju himozinskog broja spektrofotometrijski su izmerene sledeće vrednosti apsorbancije plavog jod - skrobnog inkluzionog kompleksa:

0,341; 0,335; 0,347; 0,359; 0,353; 0,346; 0,347; 0,346; 0,343; 0,342; 0,356; 0,350; 0,363; 0,353; 0,348.

Proveriti dati set rezultata na eventualno prisustvo spoljnih vrednosti (Q ili G test?). Izračunati: srednju vrednost, medijanu, geometrijsku sredinu, varijansu, standardnu devijaciju, relativnu standardnu devijaciju, interval i interval pouzdanosti za $\alpha = 0,05$ ovih merenja.

F-test

F-test služi da utvrdi da li je razlika između varijansi dva uzorka značajna.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad s_1 > s_2$$

Primer 2. F-test

Sadržaj titana u čeliku određivan je atomsko-apsorpcionom spektrometrijom u dve laboratorije. Dobijeni su sledeći rezultati:

Lab 1: 0,529; 0,490; 0,489; 0,521; 0,486; 0,502

Lab 2: 0,470; 0,448; 0,463; 0,449; 0,482; 0,454; 0,477; 0,409.

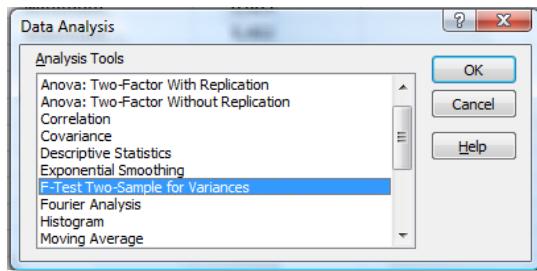
Da li postoji statistički značajna razlika u preciznosti u radu između ove dve laboratorije?

Kada ne znamo da li će ishod određenog posmatranja biti pozitivan ili negativan, test mora da pokrije obe mogućnosti \Rightarrow **dvosmerni test** (two-tailed). Kada nas interesuje samo jedan ishod određene analize \Rightarrow **jednosmerni test** (one-tailed).

Nakon provere prisustva „spoljnih“ rezultata, postojanje razlike u preciznosti utvrđuje se primenom F-testa. U okviru Data Analysis ToolPack-a postoji alatka **F-Test Two-Sample for Variances**. Odaberite opciju sa padajućeg menija Tools/Data Analysis; starujte komandu F-Test Two-Sample for Variances.

U polje **Input Range**, kao **Variable 1** unesite opseg ćelija između kojih su smešteni vaši podaci sa većom standardnom devijacijom, odnosno varijansom; **Variable 2** su vam podaci sa manjom varijansom.

U polje **Output Range** unesite ćeliju ispod koje i desno do koje nema nikakvih podataka na radnom listu, u suprotnom excel će vam saopštiti da će rezultate prepisati preko već postojećih podataka.



Ukoliko ste sve ispravno uradili trebalo bi da konačan rezultat izgleda ovako:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1														
2	0,529	0,470			Column1		Column1							
3	0,490	0,448			Mean	0,502167	Mean	0,4565						
4	0,485	0,463			Standard Error	0,0077	Standard Error	0,008113						
5	0,521	0,449			Median	0,496	Median	0,4585						
6	0,486	0,482			Mode	#N/A	Mode	#N/A						
7	0,502	0,454			Standard Deviation	0,018862	Standard Deviation	0,022947						
8	0,477				Sample Variance	0,000356	Sample Variance	0,000527						
9	0,409				Kurtosis	-1,70769	Kurtosis	2,189574						
10					Skewness	0,666826	Skewness	-1,26569						
11					Range	0,044	Range	0,073						
12					Minimum	0,485	Minimum	0,409						
13					Maximum	0,529	Maximum	0,482						
14					Sum	3,013	Sum	3,652						
15					Count	6	Count	8						
16														
17														
18														

Izračunata F-vrednost upoređuje se sa kritičnom vrednošću; ukoliko je $F_{izr} > F_{krit}$ nulta hipoteza se odbacuje, tj. razlika koja se javlja između standardnih devijacija ne može biti objašnjena samo uticajem slučajnih grešaka; ukoliko je $F_{izr} < F_{krit}$ nulta hipoteza se zadržava, tj. razlika koja se javlja između standardnih devijacija je posledica slučajnih grešaka. Kada ovaj test radite u excel-u morate voditi računa o tome da excel daje kritičnu vrednost samo za jednosmerni test; ukoliko vi radite dvosmerni test kritičnu vrednost očitavate iz tablica.

U Primeru 2. primenjujemo dvosmerno testiranje. Kritična vrednost parametra F za dvosmerni test iznosi 6,853. Pošto je izračunata vrednost parametra F manja od kritične, nulta hipoteza se zadržava, tj. ne postoji statistički značajna razlika u preciznosti u radu između ove dve laboratorije.

Zadaci A

- U rudarsko-topioničarskom basenu Bor ispitivan je sastav jalovine koja zaostaje posle prerade rude bakra na sadrzaj olova. U cilju formiranja standardne metode testirane su dve metode: prva, zasnovana na spektrofotometrijskom određivanju kompleksa olova sa ditizonom i druga zasnovana na polarografskom određivanju. Dobijeni su sledeći rezultati:

Spektrofotometrijski	0.153	0.162	0.158	0.154	0.157	0.157	0.160	0.152
Polarografski	0.160	0.158	0.159	0.161	0.160	0.158	0.159	0.159

Da li postoji razlika u preciznosti između ove dve metode?
- Pri određivanju sadržaja vitamina E u uzorku nekog ulja standardnom voltametrijskom i novom FIA metodom dobijeni su sledeći rezultati:
 Standardna metoda: 32,1; 32,3; 31,9; 32,1; 32,0; 32,1; 31,8 %
 FIA metoda: 31,9; 31,8; 31,7; 31,8; 31,6; 31,9; 31,8 %.
 a) Da li se razlika među ovim rezultatima može pripisati isključivo slučajnim greškama na nivou značajnosti od $P = 0,05$?
 b) Da li je FIA metoda preciznija od standardne voltametrijske metode?

t - test

t-test se koristi za utvrđivanje postojanja sistematskih grešaka

Koristi se u sledećim slučajevima:

- a) Kada se upoređuje srednja vrednost grupe podataka sa pravom vrednošću (određivanje tačnosti)
- b) Kada se upoređuju srednje vrednosti dve grupe podataka
- c) Kod paralelnih određivanja.

UPOREĐIVANJE EKSPERIMENTALNO ODREĐENE SREDNJE VREDNOSTI SA PRAVOM VREDNOŠĆU

Parametar t se izračunava prema sledećoj jednačini: $t = \frac{(\bar{x} - \mu) \times \sqrt{N}}{s}$

Dobijena vrednost se upoređuje sa kritičnom t-vrednošću, koja se za dati nivo pouzdanosti i broj stepeni slobode, očitava u tablici. Ako vrednost t prelazi određenu kritičnu vrednost nulta hipoteza se odbacije. U suprotnom ne postoje dokazi za postojanje sistematske greške (ovo ne znači da sistematska greška ne postoji već samo da ona nije izražena).

Nulta hipoteza, H_0 – između posmatrane i poznate, prave vrednosti, ne postoji druga razlika od one koja može da se pripiše slučajnim greškama.

Primer 3. t-test; Poređenje srednje i stvarne vrednosti

U standardnom uzorku seruma, u kome je sadržaj natrijuma $135,4 \text{ mmol/dm}^3$, određivan je natrijum plamenom fotometrijom i dobijeni sledeći rezultati:

134,6 137,5 135,6 135,9 135,8 136,2 135,8 134,2 136,7
137,6 135,7 134,9 135,8 136,5 136,0 mmol/dm^3 .

Pokazati kakva je tačnost metode.

$$N = 15, \quad \bar{x} = 135,9 \text{ mmol/dm}^3, \quad s = 0,9367 \text{ mmol/dm}^3, \quad \mu = 135,4 \text{ mmol/dm}^3$$

$$t = \frac{(135,9 - 135,4) \times \sqrt{15}}{0,9367} = 2,067$$

$$t_{\text{krit}} = 2,145 \quad t < t_{\text{krit}}$$

H_0 se zadržava, tj. između izračunate srednje vrednosti i deklarisanog sadržaja seruma nema statistički značajne razlike, odnosno metoda daje tačne vrednosti.

UPOREĐIVANJE DVE EKSPERIMENTALNO ODREĐENE SREDNJE VREDNOSTI

Ovde razlikujemo dva slučaja:

- 1) Kada su standardne devijacije dve metode bliske i kada se standardna devijacija može spojiti u jednu zajedničku absolutnu standardnu devijaciju

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}}} \quad s = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2}{(N_1 + N_2 - 2)}} \quad v = N_1 + N_2 - 2$$

- 2) Kada su standardne devijacije dve metode značajno razlikuju

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad v = \frac{\left(\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2} \right)^2}{\frac{s_1^4}{N_1^2(N_1 - 1)} + \frac{s_2^4}{N_2^2(N_2 - 1)}}$$

Primer 4. t-test; Poređenje dve srednje vrednosti dva seta podataka

Pri određivanju sadržaja kalaja u hrani, uzorci sa hlorovodoničnom kiselinom su refluktovani različito vreme. Neki od dobijenih rezultata su sledeći:

Vreme refluktovanja (min)	Sadržaj kalaja (mg/kg)
30	55, 57, 59, 56, 56, 59
75	57, 55, 58, 59, 59, 59

Da li dužina refluktovanja ima uticaja na ishod analize?

Nakon provere prisustva „spoljnih“ rezultata, bliskost standardnih devijacija utvrđuje se **dvosmernim F-testom**.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1														
2		55	57		<i>Column1</i>			<i>Column1</i>			F-Test Two-Sample for Variances			
3		57	55											
4		59	58	Mean		57	Mean		57,83333					
5		56	59	Standard Error		0,68313	Standard Error		0,654047		Variable 1	Variable 2		
6		56	59	Median		56,5	Median		58,5		Mean		57	57,83333
7		59	59	Mode		59	Mode		59		Variance		2,8	2,566667
8				Standard Deviation	1,67332		Standard Deviation	1,602082			Observations		6	6
9				Sample Variance	2,8		Sample Variance	2,566667			df		5	5
10				Kurtosis	-1,78571		Kurtosis	1,239669			F		1,090909	
11				Skewness	0,384181		Skewness	-1,35376			P(F<=f) one-tail		0,463129	
12				Range	4		Range	4			F Critical one-tail		5,050329	
13				Minimum	55		Minimum	55						
14				Maximum	59		Maximum	59						
15				Sum	342		Sum	347						
16				Count	6		Count	6						
17														
18														

Kritična vrednost parametra F za dvosmerni test iznosi 7,146. Pošto je izračunata vrednost parametra F manja od kritične, nulta hipoteza se zadržava, tj. standardne devijacije su bliske. Za upoređivanje srednjih vrednosti ova dva seta podataka se zbog toga koristi t-test koji prepostavlja da su standardne devijacije bliske.

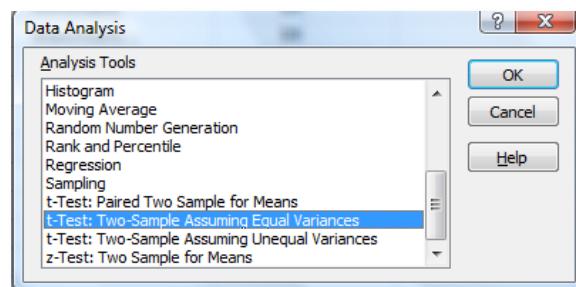
Nulta hipoteza, H_0 – dve metode daju jednake rezultate, tj. $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ se ne razlikuje mnogo od nule.

U okviru Data Analysis ToolPack-a postoji alatka **t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances**.

Odaberite opciju sa padajućeg menija Tools/Data Analysis; starujte komandu t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances.

U polje **Input Range**, kao **Variable 1** unesite opseg ćelija između kojih je smešten jedan set vaših podataka; **Variable 2** vam je drugi set podataka.

U polje **Output Range** unesite ćeliju ispod koje i desno do koje nema nikakvih podataka na radnom listu, u suprotnom excel će vam saopštiti da će rezultate prepisati preko već postojećih podataka.



Za upoređivanje dva seta podataka čije se standardne devijacije statistički značajno razlikuju koristi se alatka **t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances**, koja se nalazi u okviru Data Analysis ToolPack-a.

Ukoliko ste sve ispravno uradili trebalo bi da konačan rezultat izgleda ovako:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1														
2		55	57		Column1		Column1							
3		57	55											
4	59	58		Mean	57	Mean	57,83333							
5	56	59		Standard Error	0,68313	Standard Error	0,654047							
6	56	59		Median	56,5	Median	58,5							
7	59	59		Mode	59	Mode	59							
8				Standard Deviation	1,67332	Standard Deviation	1,602082							
9				Sample Variance	2,8	Sample Variance	2,566667							
10				Kurtosis	-1,78571	Kurtosis	1,239669							
11				Skewness	0,384181	Skewness	-1,35376							
12				Range	4	Range	4							
13				Minimum	55	Minimum	55							
14				Maximum	59	Maximum	59							
15				Sum	342	Sum	347							
16				Count	6	Count	6							
17														
18														
19														
20														
21														
22														
23														
24														
25														
26														
27														
28														

$$t = -0,88 \quad t_{\text{krit}} = 2,23 \quad t < t_{\text{krit}}$$

H_0 se zadržava, tj. vreme trajanja refluktovanja nema uticaja na količinu pronađenog kalaja.

UPOREDNI T-TEST (PAIRED T-TEST)

- Upoređivanje dve metode ispitivanjem uzoraka koji sadrže različite količine analita.
- U ovom slučaju ne može da se upotrebi test za upoređivanje dve srednje vrednosti jer on ne razdvaja varijaciju između metoda od varijacije uzrokovane razlikama između uzoraka
- Ne može da se koristi kada je širok opseg koncentracija, jer se zasniva na pretpostavci da bilo koja greška, slušajna ili sistematska, je nezavisna od koncentracije. *Alternativa – linearna regresiona analiza.*

Primer 5. Simultano određivanje koncentracija gvožđa u različitim uzorcima pomoću dve metode

Podaci u tabeli pokazuju koncentraciju gvožđa ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) određenu dvema različitim metoda u svakom od četiri uzorka.

Uzorak	Oksidacija	Ekstrakcija
1	71	76
2	61	68
3	50	48
4	60	57

Utvrđiti da li se srednje vrednosti dobijene različitim metodama značajno razlikuju.

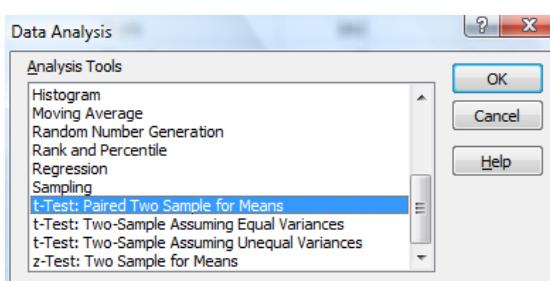
Uporednim t-testom se testira značajnost srednje vrednosti razlike parova \bar{d} prema sledećoj jednačini: $t = \frac{\bar{d}\sqrt{N}}{s_d}$, gde je s_d – standardna devijacija dobijenih razlika. Ukoliko je izračunata vrednost parametra t veća od tablične (kritične vrednosti), nulta hipoteza se odbacuje i kaže se da se \bar{d} značajno razlikuje od nule, odnosno da je razlika u parovima statistički značajna.

U okviru Data Analysis ToolPack-a postoji alatka **t-Test: Paired Two-Sample for Means**.

Odaberite opciju sa padajućeg menija Tools/Data Analysis; starujte komandu t-Test: Paired Two-Sample for Means.

U polje **Input Range**, kao **Variable 1** unesite opseg ćelija između kojih je smešten jedan set vaših podataka; **Variable 2** vam je drugi set podataka.

U polje **Output Range** unesite ćeliju ispod koje i desno do koje nema nikakvih podataka na radnom listu, u suprotnom excel će vam saopštiti da će rezultate prepisati preko već postojećih podataka.



Ukoliko ste sve ispravno uradili trebalo bi da konačan rezultat izgleda ovako:

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		71	76		t-Test: Paired Two Sample for Means			
3		61	68					
4		50	48			Variable 1	Variable 2	
5		60	57		Mean	60,5	62,25	
6					Variance	73,66667	150,9167	
7					Observations	4	4	
8					Pearson Correlation	0,946829		
9					Hypothesized Mean	0		
10					df	3		
11					t Stat	-0,70117		
12					P(T<=t) one-tail	0,266846		
13					t Critical one-tail	2,353363		
14					P(T<=t) two-tail	0,533692		
15					t Critical two-tail	3,182446		
16								

$$t = -0,70 \quad t_{\text{krit}} = 3,18 \quad t < t_{\text{krit}}$$

H_0 se zadržava, tj. dve metode ne daju značajno velike razlike srednjih vrednosti.

Zadaci B

- U cilju poređenja dva metoda za određivanje hroma u zelenom čaju urađeno je pet merenja:
Metod 1: $\bar{x} = 1,48$; $s = 0,28$; $n = 5$
Metod 2: $\bar{x} = 2,33$; $s = 0,31$; $n = 5$
Da li postoji statistička razlika između rezultata dobijenih pomoću ova dva metoda?
- 10,00 cm³ rastvora NaOH, C = 0,1 M titrovano je rastvorom HCl iste koncentracije. Dobijeni su sledeći rezultati:
9,88; 10,18; 10,23; 10,39; 10,25 cm³. Ovakvi rezultati ukazuju na prisustvo:
a) pozitivne sistematske greške b) negativne sistematske greške
c) samo slučajnih grešaka u ovim merenjima.
- Koncentracija tiola u krvnom lizatu kod grupe obolelih od reumatoidnog artritisa i zdravih pacijenata iznosi:

Zdravi	1.84	1.92	1.94	1.92	1.85	1.91	2.07
Reumatoiodna grupa	2.81	4.06	3.62	3.27	3.27	3.76	

Da li se koncentracija tiola statistički razlikuje u ove dve grupe?

Da li je koncentracija tiola veća u grupi sa reumatoiodnim artritismom?

- U sledećoj tabeli data je koncentracija norepinefrina ($\mu\text{mol/g}$ kreatinina) u urinu zdravih doborovoljaca u njihovim ranim dvadesetim godinama

Momci	0.48	0.36	0.20	0.55	0.45	0.46	0.47	0.23
Devojke	0.35	0.37	0.27	0.29				

Da li postoji razlika između polova u nivou norepinefrina?

5. Sledеći rezultati se odonose na određivanje hroma u različitim biljnim uzorcima koristeći se dvema metodama. Za svaki biljni materijal odredi da li se rezultati dobijeni različitim metodama značajno razlikuju?

Materijal	Metod	\bar{x}	s	n
Iglice bora	I	2.15	0.26	5
	II	2.45	0.14	5
Lišće	I	5.12	0.80	5
	II	7.27	0.44	5
Vodene biljke	I	23.08	2.63	5
	II	32.01	4.66	5

6. Pošto je otklonjen kvar na Pašen – Rungeovom cilindru ICP uređaja u valjaonici bakra – Sevojno, pristupilo se određivanju Hg u standardnim uzorcima legura. Hemičar koji je analizu ponovio nekoliko puta posmatra rezultate koje je imao pre i nakon popravke:

Pre popravke 100.12 100.15 100.22 100.14

Posle popravke 101.12 100.22 100.55 101.23

Da li postoji razlika između ova dva seta rezultata na nivou poverenja od 95%? Da li je preciznost nakon popravke difrakcione rešetke smanjena?

7. Nova enzimska metoda za određivanje peroksida u vodi poređena je sa konvencionalnom, permanganometrijskom. Obe metode primenjene su na uzorke peroksida za farmaceutske namene:

Broj uzorka	Enzimska metoda	Permanganometrijska
1	31.1	32.6
2	29.6	31.0
3	31.0	30.3

Da li postoji značajna razlika između rezultata dobijenih jednom i drugom metodom?

8. Šest analitičara je napravilo po šest određivanja paracetamola u tabletama iz istog pakovanja. Rezultati su prikazani ispod:

Analitičar	Sadržaj paracetamola (% m/m)					
A	84.32	84.51	84.63	84.61	84.64	84.51
B	84.24	84.25	84.41	84.13	84.00	84.30
C	84.29	84.40	84.68	84.28	84.40	84.36
D	84.14	84.22	84.02	84.48	84.27	84.33
E	84.50	83.88	84.49	83.91	84.11	84.06
F	84.70	84.17	84.11	84.36	84.61	83.81

Da li postoji značajna razlika između srednjih vrednosti dobijenih od strane različitih analitičara?

9. Sledеći rezultati se donose na koncentraciju albumina (g/dm^3) u krvnom serumu šesnaest zdravih odraslih jedinki:

37, 39, 37, 42, 39, 45, 42, 39, 44, 44, 40, 39, 45, 47, 47, 43, 41

Prvih osam rezultata se odnosi na muškarce a preostalih osam na žene. Da li se srednje vrednosti nivoa albumina razlikuju značajno za muškarce i žene?