

Upoređivanje srednjih vrednosti više setova rezultata; npr. upoređivanje srednjih vrednosti koncentracija proteina u rastvorima čuvanim pod različitim uslovima, upoređivanje srednjih vrednosti rezultata dobijenih za koncentraciju analita primenom nekoliko različitih metoda; upoređivanje srednjih vrednosti rezultata titracije dobijenih od strane nekoliko eksperimenatora na istoj aparaturi.

Nulta hipoteza:

Svi uzorci potiču iz iste populacije sa srednjom vrednošću μ i varijansom σ_0^2 .

Ako je nulta hipoteza tačna, dva određivanja σ_0^2 ne treba da se razlikuju značajno.

Ako je nulta hipoteza netačna, odstupanje između uzoraka će biti značajno veće od odstupanja unutar uzoraka.

Vrši se upoređivanje varijansi unutar i između uzoraka jednosmernim F-testom.

Utvrđivanje setova rezultata koji su razlog odstupanja:

- Srednje vrednosti se poređaju u rastući niz vrednosti.
- Vrši se određivanje najmanje značajne razlike (*least significant difference*)

$$s \sqrt{\frac{2}{n}} \times t_{h(n-1)}$$

s - odstupanje unutar uzorka, $h(n-1)$ – broj stepeni slobode pomenutog određivanja.
- Upoređivanje razlika srednjih vrednosti sa najmanjom značajnom razlikom.

Primer 1. ANOVA

Određivana je stabilnost fluoresceina upoređivanjem uzoraka u kojima je fluorescein čuvan pod različitim uslovima. U tabeli su dati rezultati intenziteta fluorescentnog signala u rastvorima u kojima je koncentracija fluoresceina jednaka.

Uslovi	Intenzitet signala
A - sveže pripremljen rastvor	102, 100, 101
B - rastvor čuvan u mraku 1h	101, 101, 104
C - rastvor čuvan u polumraku 1h	97, 95, 99
D - rastvor čuvan na svetlosti 1h	90, 92, 94

Da li uzorci potiču iz iste populacije? (Da li postoji uticaj uslova pod kojima je rastvor fluoresceina čuvan?)

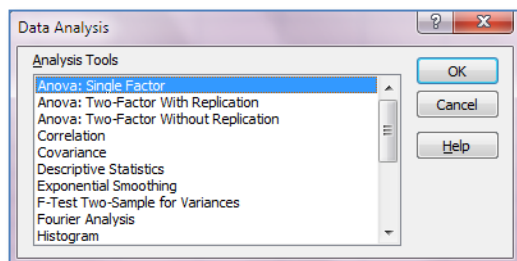
U okviru Data Analysis ToolPack-a postoji alatka **Anova: Single Factor**. Odaberite opciju sa padajućeg menija Tools/Data Analysis; starujte komandu Anova: Single Factor.

U polje **Input Range** unesite opseg ćelija između kojih su smešteni vaši podaci.

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.

Šta ćete raditi danas?

- Analiza varijansi – upoređivanje srednjih vrednosti više setova rezultata.
- Revizija – statistički testovi



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		102	101	97	90		Anova: Single Factor							
3		100	101	95	92									
4		101	104	99	94		SUMMARY							
5							<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>			
6							Column 1	3	303	101	1			
7							Column 2	3	306	102	3			
8							Column 3	3	291	97	4			
9							Column 4	3	276	92	4			
10														
11							ANOVA							
12							<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>	
13							Between Groups	186	3	62	20.66667	0.0004	4.066181	
14							Within Groups	24	8	3				
15														
16							Total	210	11					
17														
18														
19														

Izračunata F-vrednost upoređuje se sa kritičnom vrednošću; ukoliko je $F_{izr} > F_{krt}$ nulta hipoteza se odbacuje, tj. svi uzorci ne potiču iz iste populacije; ukoliko je $F_{izr} < F_{krt}$ nulta hipoteza se zadržava, tj. uzorci potiču iz iste populacije.

Pošto je izračunata vrednost parametra F veća od kritične, nulta hipoteza se odbacuje, tj. srednje vrednosti uzoraka se značajno razlikuju.

Utvrdjivanje seta rezultata koji uslovljava odstupanja vrši se tako što se srednje vrednosti poređaju u rastući niz i upoređuju razlike susednih vrednosti sa najmanjom značajnom razlikom. Srednje vrednosti uzoraka, poređane u rastući niz, su sledeće:

$$\bar{x}_D = 92 \quad \bar{x}_C = 97 \quad \bar{x}_A = 101 \quad \bar{x}_B = 102$$

Najmanja značajna razlika iznosi:

$$\sqrt{3} \cdot \sqrt{2/3} \cdot 2,306 = 3,26$$

Upoređivanjem ove vrednosti sa razlikama između srednjih vrednosti uočava se da uslovi D i C, kao i C i A daju rezultate koji se značajno razlikuju jedni od drugih i od rezultata dobijenih u uslovima A i B. Sa druge strane, rezultati dobijeni u uslovima A i B se ne razlikuju značajno jedni od drugih. Sve ovo nas navodi na zaključak da izlaganje uzorka svetlosti utiče na fluorescenciju.

Zadaci

1. Četiri analitičara vršili su određivanje sadržaja Hg (ppb) u istom uzorku. Dobijeni su sledeći rezultati:

Analitičar 1	Analitičar 2	Analitičar 3	Analitičar 4
10,38	10,14	10,20	10,19
10,26	10,25	10,11	10,15
10,29	10,04	10,02	10,16
10,42	10,28	10,15	10,28
10,31	10,16	10,50	10,10
10,19	10,09	10,12	10,32

- Odrediti srednju vrednost, standardnu devijaciju i 95%-interval pouzdanosti svakog seta podataka.
 - Utvrđiti da li postoji statistički značajna razlika ($P = 0,05$) između srednjih vrednosti prvog i trećeg seta rezultata.
 - Uporediti srednje vrednosti sva četiri seta rezultata ($P = 0,05$).
 - Odrediti zajedničku srednju vrednost i ukupnu standardnu devijaciju rezultata.
 - Uporediti zajedničku srednju vrednost sa pravom vrednošću sadržaja Hg od 10,18 ppb. Odrediti apsolutnu i relativnu grešku određivanja.
2. Podaci prikazani u tabeli predstavljaju rezultate određivanja koncentracije paracetamola (% m/m) u tabletama, dvema različitim metodama. Deset tableta iz deset različitih šarži analizirano je u cilju utvrđivanja postojanja razlike u dvema metodama.

Šarža	Metoda 1	Metoda 2
1	84,63	83,15
2	84,38	83,72
3	84,08	83,84
4	84,41	84,20
5	83,82	83,92
6	89,56	84,16
7	83,92	86,28
8	83,69	83,60
9	84,06	84,13
10	84,03	84,24

Utvrđiti da li postoji statistički značajna razlika ($P = 0,05$) u dobijenim rezultatima.

3. Koncentracija analita A određivana je u nekom uzorku primenom tri metode. Dobijeni su sledeći rezultati, izraženi u ppm:

Metoda 1	Metoda 2	Metoda 3
22,6	13,6	16,0
23,0	14,2	15,9
21,5	13,9	16,3
21,9	13,9	16,9
21,3	13,5	16,7
22,1	13,5	17,4
23,1	13,9	17,5
21,7	13,5	16,8
22,2	12,9	17,2
21,7	13,8	16,7

- za svaki set rezultata odrediti srednju vrednost, medijanu, opseg (interval), standardnu devijaciju, varijansu, koeficijent varijacije, 95% interval pouzdanosti;
- proveriti da li se rezultati dobijeni primenom metoda 2 i 3 statistički značajno razlikuju na nivou pouzdanosti $P = 0,05$;

- c) proveriti da li postoji statistički značajna razlika (za $P = 0,05$) između rezultata dobijenih primenom ove tri metode.

4. Pri određivanju sadržaja antimona u nekom uzorku dobijeni su sledeći rezultati:

49.0	50.8	51.3
52.0	50.6	49.3
51.0	51.0	49.3
51.2	54.2	50.7
52.0	49.4	48.3
55.8	52.8	52.3
50.6	53.4	49.7
49.6	54.2	51.5

- Za svaki set rezultata odrediti srednju vrednost, medijanu, opseg (interval), standardnu devijaciju, 95% interval pouzdanosti;
- Utvrditi da li postoji statistički značajna razlika na nivou pouzdanosti $P = 0,05$ između srednjih vrednosti prvog i trećeg seta rezultata;
- Uporediti srednje vrednosti sva tri seta rezultata na nivou pouzdanosti $P = 0,05$.

5. Tri različite analitičke metode korišćene su za određivanje Ca: kolorimetrija, kompleksometrijska titracija i atomsko-apsorpciona spektrometrija. Dobijeni su sledeći rezultati (ppm Ca):

n	Kolorimetrija	Kompleksometrija	AAS
1	3,92	2,99	4,40
2	3,23	2,89	4,92
3	4,18	2,17	3,51
4	3,53	3,40	3,97
5	3,35	3,92	4,59

- Za svaki set rezultata odrediti srednju vrednost, medijanu, interval, standardnu devijaciju, relativnu standardnu devijaciju, varijansu, interval pouzdanosti na nivou pouzdanosti od 95%;
- Proveriti da li se srednje vrednosti dobijene kolorimetrijski i AAS.metodom statistički značajno razlikuju na nivou pouzdanosti $P = 0,05$;
- Odrediti da li se srednje vrednosti sva tri seta merenja statistički značajno razlikuju na istom nivou pouzdanosti.