Errors in Chromatography

Part II: Random error

R. Kaiser

BASF M 325, D-67 Ludwigshafen/Rh.

Die gleiche Arbeit können Sie in deutscher Sprache auf Seite 220 lesen

Vous trouverez ce travail en langue française en page 228

The article in the preceding issue of the Green Pages dealing with errors stated the following:

By natural law, each measurement is subject to errors. The measuring results are called data.

Judgments or decisions on the basis of data are only possible if the following values are known:

1. the mean value of repetitive measurements ($\bar{x}$),
  2. the standard deviation (s),
  3. the number of the repetitive measurements (n),
- and if mathematical statistical tests are carried out with these characteristic values.

It is only on the basis of these test results possible to arrive to an unanimous judgment or decision from the results of one measurement.

The previous article also described the calculation of the mean value (arithmetic mean) $\bar{x}$ and of the approximate standard deviation s , and the first test treated was the Nalimov test for "runaway values".

Hereafter we are going to describe the graphic methods of statistical mathematics which permit us to obtain the following information:

First, one can evaluate whether the data show a normal statistical distribution. Only in this case it is permitted to apply the tests described below.

When checking the data for normal statistical distribution, approximate values for the mean value $\bar{x}$ and for the standard deviation s are also obtained simultaneously.

As a rule, the quantitative results of chromatographic measurements correspond to a normal distribution. If graphical checking shows, that the distribution is not normal, the number of individual values must be increased by further repetitive measurements, and groups of mean values must be formed. Mean values will correspond with even greater probability to a normal distribution.

It is a widely believed misconception that statistical tests necessitate many repetitive measurements. Only three measurements are sufficient for determining an approximate standard deviation, and four to six repetitive measurements are enough to carry out relatively sophisticated statistical tests.

If the cost of a measurement is high, it is not recommended in chromatography to carry out more than 10 repetitive measurements.

Although it is normally desirable, to have about 20 measurements testing the statistical normal distribution, it is possible to carry out a (rough) test by means of three to ten repetitive measurements.

Checking the normal distribution on the basis of 3–20 individual measurements

The following steps are necessary for the graphical approximate determination of the mean value and of the standard deviation:

1. Determine 3–20 individual values (example: five individual values obtained by repetitive measurements).
2. List the values in a table by increasing order and number them consecutively from $a = 1$ to $a = n$. This consecutive numbering is necessary for the calculation of points y_1 through y_n on the ordinate.
3. Calculate the points y_1 through y_n for the individual values according to the following formula:

$$y = 50 + 100 \frac{a - \frac{n+1}{2}}{n}$$

and list the values of y in the table shown in the example.

Example:

Measured values: 37.70; 36.28; 37.30; 37.13; 36.88.

There are five results, i.e. $n = 5$.

List the measured values by increasing order and number them from $a = 1$ through $a = n$; then calculate y :

Serial number	Measured values	Points on the ordinate
$a = 1$	$x_1 = 36.28$	$y_1 = 10$
2	$x_2 = 36.88$	$y_2 = 30$
3	$x_3 = 37.13$	$y_3 = 50$
4	$x_4 = 37.30$	$y_4 = 70$
$5 = n$	$x_5 = 37.70$	$y_5 = 90$

Example for calculating point y_2 corresponding to the result of the second measurement (for $a = 2$, this value is $x_2 = 36.88$):

$$\text{Formula: } y_2 = 50 + 100 \frac{a - \frac{n+1}{2}}{n}$$

Values: $a = 2; n = 5$

$$\begin{aligned} \text{Calculation: } y_2 &= 50 + 100 \frac{2 - \frac{5+1}{2}}{5} \\ &= 50 + 100 \frac{2-3}{5} \\ &= 50 + 100 \left(-\frac{1}{5}\right) \\ &= 50 - 20 \\ y_2 &= 30 \end{aligned}$$

4. Use a probability paper with a linear abscissa scale and with an ordinate scale corresponding to the Gaussian integral; plot the measured values (x_1 , etc.) against the calculated values of y , etc. (see Fig. 1). In Figure 1 the abscissa is named as g and the ordinate as $\Sigma\%$. Connect the plotted points by a straight line. This is the so-called Hazen's line.

The value of $y = 50\%$ on the ordinate corresponds to the value of $\bar{x}$, on the abscissa which is equal to the mean value of the five individual values.

The two abscissa points corresponding to the respective ordinate points of $y = 15.9\%$ and $y = 84.1\%$ establish the limiting values of the approximate standard deviation from $-s$ to $+s$. From Fig. 1 it may be read:

$\bar{x}$ is located at ~ 37.05

$-s$ is located at 36.51

$+s$ is located at 37.60

The distance between $-s$ to $+s = 2s$ equal to

$37.60 - 36.51 = 1.09$ i.e. $2s = 1.09$, or the approximate standard deviation $s = \pm 0.55$.

As a control, we may calculate the values of $\bar{x}$ and s according to the formulas given in the first part of this paper; the results are

$$\bar{x} = 37.058$$

$$s = \pm 0.53.$$

It is quite obvious that the method just described will lead to rather approximate data which, in turn, are again subject to errors. It is therefore desirable to use more data to check the statistical normal distribution. If twenty or more individual values are available, the following procedure can be adapted:

1. Calculate the difference between the measured highest and the lowest value.

Example:	36.6	38.3	37.4	35.4
	38.5	37.2	36.7	37.6
	35.1	36.6	36.1	39.5
	37.3	38.0	37.1	35.1
	36.4	38.7	36.5	37.0

Highest value: 39.5

Lowest value: 35.1

Difference: 4.4

2. Determine 5–6 equal ranges in which all the measured values can be included.

In the present example, the five ranges of 35.0–36.0; 36.0–37.0; 37.0–38.0; 38.0–39.0; 39.0–40.0 meet this requirement since the difference between the highest and the lowest value is $4.4 \sim 5$.

Fig. 1

3. By means of a checklist, establish the number of the individual measured values located in each of the selected ranges; in case of the values located precisely on the limit between two ranges, divide them evenly between the lower and the higher range.

Check list:

Ranges	Number of meas. values		Frequency
	full	half	
35.0 – 36.0	///		3
36.0 – 37.0	////	—	6.5
37.0 – 38.0	////	—	6.0
38.0 – 39.0	///	—	3.5
39.0 – 40.0	/		1
			$\Sigma = 20.0$

4. Calculate the sum of the frequency of the measured values in each range, both individually and successively, as the percent of the sum of frequencies in all ranges.

Example: There are 20 measured values.

In the range between 39.0 and 40.0 there is only one value, which is thus 5 % of 20.

Ranges	Frequency	Frequency % of total	successive sums as % of total (Σ %)
35.0 – 36.0	3	= 15.0 %	15.0 %
36.0 – 37.0	6.5	= 32.5 %	47.5 %
37.0 – 38.0	6.0	= 30.0 %	77.5 %
38.0 – 39.0	3.5	= 17.5 %	95.0 %
39.0 – 40.0	1	= 5.0 %	100.0 %

5. Using the probability paper with a linear abscissa scale and with an ordinate scale corresponding to the Gaussian integral, plot the Σ % values (15.0 %; 47.5 %; 77.5 % ...) against the corresponding upper limiting values of the ranges (g), i.e. $x = 36.0$ against Σ % = 15.0, $x = 37.0$ against Σ % = 47.5, $x = 38.0$ against Σ % = 77.5, etc. (see Fig. 2).

The ordinate value Σ % = 50 corresponds to the abscissa value $x = \bar{x}$, which is the mean value of the 20 individual values.

The distance between the abscissa value for Σ % = 15.9 % and the abscissa value for Σ % = 84.1 % corresponds to the range from $-s$ to $+s = 2s$.

From Fig. 2 it can be read:

$$\bar{x} = 37.11$$

$2s$ extends from 35.96 to 38.28, thus $2s = 2.32$, and $s = \pm 1.16$.

With numerical calculation the result is

$$\bar{x} = 37.055$$

$$s = \pm 1.1763$$

The graphical check of the data material has shown that the spreading of the measured values corresponds to a normal distribution, and the relationship of the plotted points may be described quite well by a straight line; consequently the measurements supply values corresponding to a normal distribution. Thus, the following statistical tests are admissible.

Fig. 2

t-test for the comparison of mean values

This test permits to evaluate whether two mean values $\bar{x}_A$ and $\bar{x}_B$ are indeed different, or any given difference is not significant.

Such an evaluation on the basis of mathematic-statistical facts permits the following conclusions:

- In case if two samples have been compared, and if systematic measuring errors are excluded: the samples used for these measurements are different.
- In case if identical samples have been analyzed in two instruments or in two separation systems: one or both instruments or separation systems produce systematic measuring errors. (This is also valid for the comparison of detectors, integrators, calibration factors, etc.)
- In case if $\bar{x}_A$ and $\bar{x}_B$ are the results of measurements of the same product at different times or at different places: the two mean values may be combined into one, provided that the F-test for the comparison of standard deviations permits it.

A. The following data are necessary: $\bar{x}_A$, s_A , n_A and $\bar{x}_B$, s_B , n_B .

B. Calculate the test value τ .

$$\tau = \left| \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{s_d} \right| \times \sqrt{\frac{n_A \times n_B}{n_A + n_B}}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{(n_A - 1) \times s_A^2 + (n_B - 1) \times s_B^2}{n_A + n_B - 2}}$$

C. Compare the value of τ with the statistical values $t(95)$, $t(99)$, and $t(99.9)$ which are dependent on $f = n_A + n_B - 2$. The statistical values $t(95 \dots 99.9)$ as a function of f are listed in the t-Table.

If $\tau \geq t(95)$, then $\bar{x}_A$ does not differ from $\bar{x}_B$. Both values may be combined into one common mean value $\bar{x}$ which has the advantage of facilitating further statistical tests with better precision because now, n is the sum of n_A and n_B .

The method of calculating the common standard deviation and the total mean value of all measured values for $\bar{x}_A$ and $\bar{x}_B$ will be described in the next issue of the Green Pages.

If $t(95) \leq \tau < t(99)$: x_A differs from x_B with 95 % confidence.

If $t(99) \leq \tau < t(99.9)$: $\bar{x}_A$ differs significantly from $\bar{x}_B$.

If $\tau \geq t(99.9)$: $\bar{x}_A$ differs most significantly from $\bar{x}_B$.

D. Numerical example:

$$\begin{array}{lll} n_A = 5 & \bar{x}_A = 30.445 & s_A = \pm 0.193 \\ n_B = 6 & \bar{x}_B = 30.611 & s_B = \pm 0.169 \end{array}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{4 \times 0.193^2 + 5 \times 0.169^2}{5 + 6 - 2}} = 0.18006$$

$$\tau = \left| \frac{30.445 - 30.611}{0.18006} \right| \times \sqrt{\frac{5 \times 6}{5 + 6}} = 1.522$$

$$n_A = 5 \text{ and } n_B = 6, \text{ i.e. } f = 5 + 6 - 2 = 9$$

For $f = 9$ the following values are listed in the t-Table:

$$t(95) = 2.26 \quad t(99.9) = 4.78$$

$$t(99) = 3.25$$

Decision: $\tau = 1.522$ is smaller than $t(95) = 2.26$, i.e. the mean values $\bar{x}_A$ and $\bar{x}_B$ do not differ.

The fact whether they may be combined into a new mean value must be decided by the F-test.

F-test for the comparison of standard deviations

This test permits to evaluate whether the two standard deviations s_A and s_B really differ from each other, or whether any given difference is not significant.

Such an evaluation based on mathematic-statistical facts permits the following conclusions:

- In case when the data have been obtained on two instruments, or by two measuring procedures, two methods of evaluation, or have been measured by two operators one can decide, whether these procedures, instruments, or working methods show any significant difference. It can be stated that that instrument, or working method, is better which, under otherwise identical conditions (same sample), shows the lower standard deviation.
- If the standard deviations from two measurement series do not show any significant difference and if, as a result of the t-test (see above), the mean values also show no difference, the values obtained in both measurement series may be combined together.

A. The following data are necessary: s_A , n_A , s_B , and n_B .

B. Calculate the test value PF.

$$PF = \left(\frac{s_A}{s_B} \right)^2 \quad \text{if } s_A > s_B$$

or

$$PF = \left(\frac{s_B}{s_A} \right)^2 \quad \text{if } s_B > s_A.$$

The index 1 is given to the n of that data group which belongs to the higher value of the standard deviation. Thus, if $s_B > s_A$, then $n_B = n_1$ and $n_A = n_2$.

C. Compare the value of PF with the statistical values $F(95)$, $F(99)$, and $F(99.9)$ for $f_1 = n_1 - 1$ and $f_2 = n_2 - 1$. The statistical values $F(95 \dots 99.9)$ as a function of f_1 and f_2 are listed in the F-table.

If $PF \geq F(95)$, then s_A does not differ from s_B . If, the t-test (see above), concluded that the mean values $\bar{x}_A$ and $\bar{x}_B$ do not show any significant difference, then the entire data may be combined in a statistically even more adequate group for the calculation of the common values $\bar{x}$, $\bar{s}$, $\bar{n}$. This will be described in the next issue of the Green Pages.

If $F(95) \leq PF < F(99)$: s_A differs from s_B with 95 % confidence.

If $F(99) \leq PF < F(99.9)$: s_A differs significantly from s_B .

If $PF \geq F(99.9)$: s_A differs most significantly from s_B .

D. Numerical example:

$$\begin{array}{ll} n_A = 5 & s_A = 0.2525 \\ n_B = 5 & s_B = 0.0856 \end{array}$$

$$PF = \left(\frac{0.2525}{0.0856} \right)^2 = 8.701$$

$$\begin{array}{l} n_A = n_1 \text{ because } s_A > s_B \\ f_1 = n_A - 1, \quad f_2 = n_B - 1 \\ f_1 = 3, \quad f_2 = 4 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{For these values of } f_1 \text{ and } f_2, & F(95) = 6.59 \\ & F(99) = 16.69 \\ & F(99.9) = 56.18 \end{array}$$

This means that $F(99) > PF = 8.701 > F(95)$;
consequently, s_A is probably higher than s_B .

If this result with a 95 % confidence level is not satisfactory,
more measurements should be carried out. The F-test is
not particularly accurate if too few repetitive measure-
ments are available.

t- values see page 224

F-values see pages 225, 226, 227

In der vorangegangenen Folge der grünen Seiten über Fehler wurde festgestellt:

Jede Messung ist naturgesetzlich mit Fehlern behaftet. Die Meßergebnisse werden Daten genannt.

Urteile und Entscheidungen auf Grund von Daten sind nur möglich, wenn man

1. den Mittelwert $\bar{x}$ von wiederholten Messungen,
2. die Standardabweichung s ,
3. die Zahl n der wiederholten Messungen

kennt und mit diesen Kenngrößen mathematisch statistische Tests ausführt.

Erst die Ergebnisse dieser Tests liefern die Grundlage, auf welcher ein Urteil oder eine Entscheidung aus den Werten einer Messung naturwissenschaftlich einwandfrei möglich ist.

Es wurde die Berechnung des Mittelwertes (arithmetisches Mittel) $\bar{x}$ und der Näherungsstandardabweichung s angegeben. Als erster Test wurde der Nalimov-Test auf „Ausreißer“ behandelt.

Im folgenden sollen graphische Methoden der statistischen Mathematik beschrieben werden, welche folgende Informationen liefern:

Man erkennt, ob die Daten statistisch normalverteilt sind. Nur dann ist es erlaubt, die im folgenden beschriebenen Tests anzuwenden.

Bei der Prüfung auf Normalverteilung erhält man zugleich Näherungswerte für den Mittelwert $\bar{x}$ und die Standardabweichung s .

In der Regel sind die quantitativen Resultate chromatographischer Messungen normalverteilt. Ergibt die graphische Prüfung, daß keine Normalverteilung vorliegt, dann muß man durch wiederholte Messungen die Zahl der Einzelwerte erhöhen und Gruppen von Mittelwerten bilden. Mittelwerte sind mit noch größerer Wahrscheinlichkeit normalverteilt.

Es ist ein weitverbreiteter Irrtum, daß man für statistische Tests sehr viele wiederholte Messungen benötigt.

Schon aus drei Messungen läßt sich eine Näherungsstandardabweichung ermitteln.

Schon vier bis sechs wiederholte Messungen erlauben relativ scharfe statistische Tests.

Mehr als zehn Wiederholmessungen zu machen, ist, wenn die Kosten der Einzelmessung groß sind, in der Chromatographie nicht zu empfehlen.

Es ist sogar möglich, mit drei bis zehn Wiederholmessungen eine (grobe) Prüfung auf statistische Normalverteilung durchzuführen. Normalerweise sind aber etwa zwanzig Messungen erwünscht.

Prüfung auf Normalverteilung bei Vorliegen von 3 bis 20 Einzelmessungen

Graphische Näherungsbestimmung des Mittelwertes und der Standardabweichung

1. Bestimme 3 bis 20 Einzelwerte (Beispiel: 5 Einzelwerte durch wiederholte Messung).
2. Ordne die Werte nach ihrer Größe in einer Tabelle und bezeichne sie fortlaufend mit $a = 1$ bis $a = n$. Diese fortlaufende Bezeichnung wird benötigt, um nach der folgenden Formel die Ordinatenpunkte y_1 bis y_n berechnen zu können.
3. Berechne die Ordinatenpunkte y_1 bis y_n für die einzelnen Meßwerte nach der Formel

$$y = 50 + 100 \frac{a - \frac{n+1}{2}}{n}$$

und trage die Werte für y in die folgende Tabelle ein:

Beispiel:

Meßwerte: 37.70; 36.28; 37.30; 37.13; 36.88.

Es liegen 5 Meßwerte vor, also $n = 5$.

Ordne die Meßwerte nach ansteigendem Wert und lege deren Kennzeichnung $a = 1$ bis $a = n$ fest; berechne y :

Kennzeichnung	Meßwert	Ordinatenpunkte
$a = 1$	36.28	$y_1 = 10$
2	36.88	$y_2 = 30$
3	37.13	$y_3 = 50$
4	37.30	$y_4 = 70$
$5 = n$	37.70	$y_5 = 90$

Beispiel für die Berechnung des Ordinatenpunktes y_2 für den 2. Meßwert (zu $a = 2$ lautet der Meßwert 36.88):

Formel:

$$y_2 = 50 + 100 \frac{a - \frac{n+1}{2}}{n}$$

Werte:

$$a = 2; n = 5$$

Berechnung:

$$y_2 = 50 + 100 \frac{2 - \frac{5+1}{2}}{5}$$

$$= 50 + 100 \frac{2-3}{5}$$

$$= 50 + 100 \left(-\frac{1}{5}\right)$$

$$= 50 - 20$$

$$y_2 = 30$$

4. Beschaffe Wahrscheinlichkeitspapier, dessen x-Achse linear und dessen y-Achse nach dem Gauß'schen Integral geteilt ist, und trage bei den berechneten Werten für y die Größe der zugehörigen Meßwerte ein, siehe Bild 1. Die x-Achse ist dort mit g bezeichnet, die y-Achse mit $\Sigma \%$. Verbinde die x, y-Punkte mit einer Geraden. Diese heißt Hazen'sche Gerade.

Zum Ordinatenwert y = 50 % gehört der Abszissenwert $\bar{x}$, das ist der Mittelwert der 5 Einzelwerte.

Zu den Ordinatenpunkten y = 15.9 % und y = 84.1 % gehören 2 Abszissenwerte, welche die Grenzwerte für

die Näherungsstandardabweichung von -s bis +s einschließen. Man kann in Bild 1 ablesen:

$\bar{x}$ liegt bei ~ 37.05

-s liegt bei 36.51

+s liegt bei 37.60

Der Wert von -s bis +s = 2s reicht von x = 36.51 bis x = 37.60, also beträgt 2s = 1.09 oder die Näherungsstandardabweichung ± 1 s beträgt ~ 0.55 .

Rechnet man x und s numerisch nach den in der ersten Folge dieser grünen Seiten angegebenen Formeln aus, so erhält man

$$\bar{x} = 37.058$$

$$s = \pm 0.53$$

Es ist ganz klar, daß die soeben beschriebene Methode zu recht groben Daten führt, die ihrerseits wiederum fehlerbehaftet sind. Es ist daher wünschenswert, mehr Daten zur Prüfung auf statistische Normalverteilung einzusetzen. Hat man 20 und mehr Einzelmeßwerte, dann geht man wie folgt vor:

1. Stelle die Differenz zwischen dem größten und kleinsten Meßwert fest.

Beispiel:	36.6	38.3	37.4	35.4
	38.5	37.2	36.7	37.6
	35.1	36.6	36.1	39.5
	37.3	38.0	37.1	35.1
	36.4	38.7	36.5	37.0

Größter Wert:	39.5	Differenz:	4.4
Kleinster Wert:	35.1		

Fig. 1

Fig. 2

2. Bestimme 5 bis 6 gleich große Meßwertbereiche, in denen alle Einzelmeßwerte liegen.
Im vorliegenden Beispiel ergibt sich, daß 5 Meßwertbereiche von 35.0–36.0; 36.0–37.0; 37.0–38.0; 38.0–39.0; 39.0–40.0 die Forderung von Punkt 2 erfüllen, da die Differenz zwischen größtem und kleinstem Wert 4.4 ~ 5 beträgt.

3. Stelle in Form einer Strichliste fest, wieviele Einzelmeßwerte in den jeweiligen Meßbereich fallen, zähle die genau auf die Grenze von 2 Bereichen fallenden Meßwerte je zur Hälfte dem kleineren und größeren Bereich zu.

Strichliste:

Bereiche	Anzahl Meßwerte ganze	halbe	Häufigkeit*)
35.0–36.0	///		3
36.0–37.0	//////	-	6.5
37.0–38.0	////	--	6.0
38.0–39.0	///	-	3.5
39.0–40.0	/		1
			$\Sigma = 20.0$

4. Berechne die Summe der Häufigkeit der in die Meßwertbereiche fallenden Werte einzeln und fortlaufend in Prozent.

Beispiel: Es lagen 20 Meßwerte vor.

Im Bereich 39.0–40.0 befindet sich 1 Meßwert, das sind 5 % von 20 Werten.

Bereiche	Häufigkeit	Häufigkeit %	fortlaufende Summen % (Σ %)
35.0–36.0	3	= 15.0 %	15.0 %
36.0–37.0	6.5	= 32.5 %	47.5 %
37.0–38.0	6.0	= 30.0 %	77.5 %
38.0–39.0	3.5	= 17.5 %	95.0 %
39.0–40.0	1	= 5.0 %	100.0 %

5. Trage in Wahrscheinlichkeitspapier, dessen x-Achse linear und dessen y-Achse nach dem Gauß'schen Integral geteilt ist, zu den Σ %-Werten (15.0 %, 47.5 %, 77.5 % ...) die zugehörigen oberen Grenzwerte der Meßwertbereiche (g) ein, also zu $x = 36.0$ den Wert Σ % = 15.0, zu $x = 37.0$ den Wert Σ % = 47.5, zu $x = 38.0$ den Wert Σ % = 77.5 usw., siehe Bild 2.

Zu Σ % = 50 gehört der Abszissenwert $x = \bar{x}$, das ist der Mittelwert der 20 Einzelwerte.

Zwischen dem Abszissenwert zu Σ % = 15.9 % und dem Abszissenwert zu Σ % = 84.1 % liegt der Bereich von $-s$ bis $+s = 2s$.

Aus Bild 2 liest man ab:

$$\bar{x} = 37.11$$

$2s$ reicht von 35.96 bis 38.28, d.h. $2s = 2.32$, also $s = \pm 1.16$

Numerisch berechnet findet man:

$$\bar{x} = 37.055$$

$$s = \pm 1.1763$$

Die graphische Prüfung des Zahlenmaterials hat ergeben: Die Streuung der Meßwerte ist normalverteilt, der Verlauf der Meßpunkte wird recht gut durch eine Gerade beschrieben.

*) Häufigkeit: Dies ist hier die Summe der ganzen und halben Striche in der Strichliste

Demzufolge liefert das Meßverfahren normalverteilte Meßwerte, also sind die folgenden statistischen Tests zulässig.

t-Test zum Vergleich von Mittelwerten

Dieser Test erlaubt das Urteil, ob sich 2 Mittelwerte $\bar{x}_A$ und $\bar{x}_B$ voneinander wirklich unterscheiden oder ob ein Unterschied nicht signifikant ist.

Ein solches mathematisch-statistisch gesichertes Urteil erlaubt folgende Aussagen:

- Wenn 2 Proben verglichen wurden und systematische Meßfehler ausgeschlossen sind: Die den Messungen zugrundeliegenden Proben sind unterschiedlich.
- Wenn exakt gleiche Proben auf 2 Geräten oder in 2 Trennsystemen untersucht wurden: Eines oder beide Geräte bzw. Trennsysteme erzeugen systematische Meßfehler. (Gilt auch für den Vergleich von Detektoren, Integratoren, Eichfaktoren usw.)
- Wenn $\bar{x}_A$ und $\bar{x}_B$ das Ergebnis von Messungen am gleichen Produkt zu unterschiedlichen Zeiten oder an unterschiedlichen Orten sind: Die beiden Mittelwerte dürfen zusammengefaßt werden, vorausgesetzt, der F-Test zum Vergleich von Standardabweichungen läßt dies zu.

A. Man benötigt die Daten $\bar{x}_A$, s_A , n_A und $\bar{x}_B$, s_B , n_B .

B. Man berechnet die Prüfgröße TAU.

$$TAU = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{s_d} \times \sqrt{\frac{n_A \times n_B}{n_A + n_B}}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{(n_A - 1) \times s_A^2 + (n_B - 1) \times s_B^2}{n_A + n_B - 2}}$$

C. Man entscheidet durch Vergleich von TAU mit den statistischen Werten $t(95)$, $t(99)$ und $t(99.9)$, die von $f = n_A + n_B - 2$ abhängen. Die statistischen Werte $t(95 \dots 99.9)$ in Abhängigkeit von f findet man in der t-Tabelle, siehe unten.

Wenn $TAU \geq t(95)$, dann unterscheidet sich $\bar{x}_A$ von $\bar{x}_B$ nicht. Man darf beide Werte zu einem Gesamtmittelwert $\bar{x}$ zusammenfassen, was den Vorteil hat, daß weitere statistische Tests mit größerer Schärfe möglich sind, denn n ist dann die Summe von n_A und n_B . Wie gemeinsame Standardabweichung und der Gesamtmittelwert aller Meßwerte zu $\bar{x}_A$ und $\bar{x}_B$ berechnet werden, wird in der nächsten Folge der grünen Seiten angegeben.

Wenn $t(95) \leq TAU < t(99)$: $\bar{x}_A$ unterscheidet sich mit 95 % Sicherheit von $\bar{x}_B$.

Wenn $t(99) \leq TAU < t(99.9)$: $\bar{x}_A$ unterscheidet sich signifikant von $\bar{x}_B$.

Wenn $TAU \geq t(99.9)$: $\bar{x}_A$ unterscheidet sich hochsignifikant von $\bar{x}_B$.

D. Zahlenbeispiel:

$$\begin{array}{lll} n_A = 5 & \bar{x}_A = 30.445 & s_A = \pm 0.193 \\ n_B = 6 & \bar{x}_B = 30.611 & s_B = \pm 0.169 \end{array}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{4 \times 0.193^2 + 5 \times 0.169^2}{5 + 6 - 2}} = 0.18006$$

$$TAU = \left| \frac{30.445 - 30.611}{0.18006} \right| \times \sqrt{\frac{5 \times 6}{5 + 6}} = 1.522$$

$$n_A = 5 \text{ und } n_B = 6, \text{ also } f = 5 + 6 - 2 = 9$$

$$\begin{array}{ll} \text{Zu } f = 9 \text{ findet man in der t-Tabelle:} & t(95) = 2.26 \\ & t(99) = 3.25 \\ & t(99.9) = 4.78 \end{array}$$

Entscheid: $TAU = 1.522$ ist kleiner als $t(95) = 2.26$, also unterscheiden sich die Mittelwerte $\bar{x}_A$ und $\bar{x}_B$ nicht.

Ob man sie zu einem neuen Mittelwert zusammenfassen darf, entscheidet der F-Test.

F-Test zum Vergleich von Standardabweichungen

Dieser Test erlaubt das Urteil, ob sich 2 Standardabweichungen s_A und s_B voneinander wirklich unterscheiden oder ob ein Unterschied nicht signifikant ist.

Ein solches mathematisch-statistisch gesichertes Urteil erlaubt folgende Aussagen:

- Wenn 2 Instrumente, 2 Meßverfahren, 2 Auswertemethoden oder Werte von 2 Bearbeitern die Daten lieferten, ob sich die Verfahren, Instrumente oder Arbeitsweisen signifikant unterscheiden. Das bessere Verfahren oder Instrument oder die bessere Arbeitsweise ist jene, welche unter sonst gleichen Bedingungen (gleiche Probe) die kleinere Standardabweichung lieferte.
- Wenn sich aus 2 Meßreihen die Standardabweichungen nicht signifikant unterscheiden und als Ergebnis des t-Tests (siehe oben) auch die Mittelwerte nicht unterscheiden, dürfen alle Daten beider Meßreihen zu Gesamtdaten zusammengefaßt werden.

A. Man benötigt die Daten s_A , n_A , s_B und n_B .

B. Man berechnet die Prüfgröße PF.

$$PF = \left(\frac{s_A}{s_B} \right)^2, \text{ wenn } s_A > s_B$$

oder

$$PF = \left(\frac{s_B}{s_A} \right)^2, \text{ wenn } s_B > s_A.$$

Das n jener Datengruppe bekommt den Index 1, welches zum größeren Wert der Standardabweichung gehört. Wenn also $s_B > s_A$, dann heißt $n_B = n_1$ und $n_A = n_2$.

C. Man entscheidet durch Vergleich von PF mit den statistischen Werten $F(95)$, $F(99)$ und $F(99.9)$ für $f_1 = n_1 - 1$ und $f_2 = n_2 - 1$. Die statistischen Werte $F(95 \dots 99.9)$ in Abhängigkeit von f_1 und f_2 findet man in der F-Tabelle.

Wenn $PF \geq F(95)$, dann unterscheidet sich s_A von s_B nicht. Man darf, wenn sich nach dem t-Test (siehe oben) auch die Mittelwerte $\bar{x}_A$ und $\bar{x}_B$ nicht signifikant unterscheiden, aus dem gesamten Datenmaterial eine neue statistisch noch schlagfähigere gemeinsame Datengruppe $\bar{x}$, $\bar{s}$, $\bar{n}$ berechnen. Dies wird in der nächsten Folge der grünen Seiten beschrieben.

Wenn $F(95) \leq PF < F(99)$: s_A unterscheidet sich mit 95 % Sicherheit von s_B .

Wenn $F(99) \leq PF < F(99.9)$: s_A unterscheidet sich signifikant von s_B .

Wenn $PF \geq F(99.9)$: s_A unterscheidet sich hochsignifikant von s_B .

D. Zahlenbeispiel:

$$\begin{aligned} n_A &= 4 & s_A &= 0.2525 \\ n_B &= 5 & s_B &= 0.0856 \end{aligned}$$

$$PF = \left(\frac{0.2525}{0.0856} \right)^2 = 8.701$$

$$\begin{aligned} n_A &= n_1, \text{ weil } s_A > s_B \\ f_1 &= n_A - 1, \quad f_2 = n_B - 1 \\ f_1 &= 3, \quad f_2 = 4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Für diese Werte von } f_1 \text{ und } f_2 \text{ ist } F(95) &= 6.59 \\ F(99) &= 16.69 \\ F(99.9) &= 56.18 \end{aligned}$$

Also: $F(99) > PF = 8.701 > F(95)$, demnach ist s_A wahrscheinlich größer als s_B .

Wenn man mit diesem nur auf 95 % sicheren Ergebnis nicht zufrieden ist, sollte man mehr Messungen durchführen. Der F-Test ist nicht besonders scharf, wenn zu wenige Wiederholmessungen vorliegen.

t – Tabelle

f	t (95)	t (99)	t (99.9)
1	12.71	63.66	636.62
2	4.30	9.92	31.60
3	3.18	5.84	12.92
4	2.78	4.60	8.61
5	2.57	4.03	6.86
6	2.45	3.71	5.96
7	2.37	3.50	5.41
8	2.31	3.36	5.04
9	2.26	3.25	4.78
10	2.23	3.17	4.59
11	2.20	3.11	4.44
12	2.18	3.06	4.32
13	2.16	3.01	4.22
14	2.15	2.98	4.14
15	2.13	2.95	4.07
16	2.12	2.92	4.02
17	2.11	2.90	3.96
18	2.10	2.88	3.92
19	2.09	2.86	3.88
20	2.08	2.85	3.85
25	2.060	2.787	3.725
30	2.042	2.750	3.646
35	2.030	2.724	3.592
40	2.021	2.704	3.551
45	2.014	2.689	3.521
50	2.009	2.678	3.496
100	1.984	2.626	3.390
200	1.972	2.601	3.340
300	1.969	2.595	3.328
400	1.967	2.590	3.318
500	1.965	2.586	3.310
600	1.964	2.585	3.307
700	1.963	2.584	3.304
800	1.963	2.583	3.302
∞	1.960	2.576	3.291

F – Tabelle für F(95)

$\frac{f_1}{f_2}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.6	236.8	238.9	240.9	241.9	243.9	245.4	246.5	247.3	248.0	248.5	249.0	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.39	19.41	19.42	19.43	19.44	19.44	19.45	19.45	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.88	8.84	8.81	8.78	8.74	8.71	8.69	8.67	8.66	8.65	8.64	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.87	5.84	5.82	5.80	5.78	5.77	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.64	4.60	4.58	4.56	4.54	4.53	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.96	3.92	3.90	3.87	3.85	3.84	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.63	3.57	3.53	3.49	3.47	3.44	3.42	3.41	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.34	3.28	3.24	3.20	3.17	3.15	3.13	3.12	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.13	3.07	3.03	2.99	2.96	2.94	2.92	2.90	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.13	3.07	3.02	2.97	2.91	2.86	2.83	2.80	2.77	2.75	2.74	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.74	2.70	2.67	2.65	2.63	2.61	2.40
12	4.75	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.64	2.60	2.57	2.54	2.52	2.50	2.30
13	4.67	3.80	3.41	3.18	3.02	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.55	2.51	2.48	2.46	2.44	2.42	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.64	2.60	2.53	2.48	2.44	2.41	2.39	2.37	2.35	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.70	2.64	2.59	2.54	2.48	2.42	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.65	2.59	2.53	2.49	2.42	2.37	2.33	2.30	2.28	2.26	2.24	2.01
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.57	2.51	2.45	2.41	2.34	2.29	2.25	2.22	2.19	2.17	2.15	1.92
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.22	2.18	2.15	2.12	2.10	2.08	1.84
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.17	2.15	2.10	2.07	2.05	2.03	1.78
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.15	2.09	2.05	2.03	2.00	1.98	1.73
26	4.22	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.38	2.32	2.26	2.22	2.15	2.09	2.05	2.02	1.99	1.97	1.95	1.69
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.44	2.35	2.29	2.23	2.19	2.12	2.06	2.02	1.99	1.96	1.93	1.91	1.63
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.04	1.99	1.96	1.93	1.91	1.89	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.07	2.00	1.95	1.90	1.87	1.84	1.81	1.79	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.52	2.37	2.25	2.16	2.10	2.04	1.99	1.92	1.86	1.82	1.78	1.75	1.72	1.70	1.39
∞	3.84	2.99	2.60	2.37	2.21	2.09	2.00	1.94	1.88	1.83	1.75	1.69	1.64	1.60	1.57	1.54	1.52	1.00

F - Tabelle für F(99)

$\frac{f_1}{f_2}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	∞
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5929	5981	6023	6056	6106	6143	6165	6191	6208	6222	6234	6366
2	98.49	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.35	99.36	99.38	99.40	99.42	99.43	99.44	99.45	99.45	99.46	99.46	99.50
3	34.12	30.81	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.34	27.23	27.05	26.92	26.82	26.75	26.69	26.64	26.60	26.12
4	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.54	14.37	14.24	14.15	14.08	14.02	13.97	13.93	13.46
5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.44	10.27	10.14	10.04	9.89	9.77	9.68	9.61	9.55	9.51	9.47	9.02
6	13.74	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72	7.60	7.52	7.45	7.40	7.35	7.31	6.88
7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47	6.36	6.27	6.21	6.16	6.11	6.07	5.65
8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67	5.56	5.48	5.41	5.36	5.32	5.28	4.86
9	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11	5.00	4.92	4.86	4.81	4.77	4.73	4.31
10	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71	4.60	4.52	4.46	4.41	4.37	4.33	3.91
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40	4.29	4.21	4.15	4.10	4.06	4.02	3.60
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16	4.05	3.97	3.91	3.86	3.82	3.78	3.36
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96	3.86	3.78	3.72	3.66	3.62	3.59	3.17
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.70	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.70	3.62	3.56	3.51	3.47	3.43	3.00
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.11	4.00	3.89	3.80	3.67	3.56	3.49	3.42	3.37	3.33	3.29	2.87
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55	3.45	3.37	3.31	3.26	3.22	3.18	2.75
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.27	3.19	3.13	3.08	3.04	3.00	2.57
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23	3.13	3.05	2.99	2.94	2.90	2.86	2.42
22	7.94	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.58	3.45	3.34	3.25	3.12	3.02	2.94	2.88	2.83	2.79	2.75	2.31
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.49	3.36	3.25	3.16	3.03	2.93	2.85	2.79	2.74	2.70	2.66	2.21
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	2.96	2.86	2.78	2.72	2.66	2.62	2.58	2.13
28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12	3.03	2.90	2.79	2.72	2.65	2.60	2.56	2.52	2.06
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.06	2.97	2.84	2.74	2.66	2.60	2.55	2.51	2.47	2.01
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66	2.56	2.48	2.42	2.37	2.33	2.29	1.80
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.50	2.39	2.31	2.25	2.20	2.16	2.12	1.60
∞	6.64	4.60	3.78	3.32	3.02	2.80	2.63	2.51	2.40	2.31	2.18	2.07	1.99	1.92	1.87	1.83	1.79	1.00

F – Tabelle für F(99.9)

$\frac{f_1}{f_2}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	∞
1	4.05X10 ⁵	5.00X10 ⁵	5.40X10 ⁵	5.63X10 ⁵	5.76X10 ⁵	5.86X10 ⁵	5.93X10 ⁵	5.98X10 ⁵	6.02X10 ⁵	6.06X10 ⁵	6.11X10 ⁵	6.14X10 ⁵	6.17X10 ⁵	6.19X10 ⁵	6.21X10 ⁵	6.22X10 ⁵	6.23X10 ⁵	6.37X10 ⁵
2	998.5	999.0	999.2	999.2	999.3	999.3	999.3	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.5	999.5	999.5	999.5	999.5	999.5
3	167.5	148.5	141.1	137.1	134.6	132.8	131.5	130.6	129.8	129.2	128.3	127.6	127.1	126.7	126.5	126.2	125.9	123.5
4	74.14	61.25	56.18	53.44	51.71	50.53	49.66	49.00	48.47	48.05	47.71	47.16	46.74	46.42	46.16	45.95	45.77	44.05
5	47.04	36.61	33.20	31.09	29.75	28.84	28.15	27.64	27.23	26.91	26.42	26.05	25.83	25.57	25.40	25.26	25.14	23.78
6	35.51	27.00	23.70	21.90	20.81	20.03	19.46	19.03	18.68	18.41	17.99	17.68	17.44	17.26	17.11	16.99	16.89	15.75
7	29.22	21.69	18.77	17.19	16.21	15.52	15.01	14.63	14.32	14.08	13.71	13.43	13.22	13.06	12.93	12.82	12.73	11.69
8	25.42	18.49	15.83	14.39	13.49	12.86	12.39	12.04	11.76	11.53	11.19	10.94	10.74	10.60	10.48	10.38	10.30	9.34
9	22.86	16.39	13.90	12.56	11.71	11.13	10.70	10.37	10.10	9.89	9.57	9.33	9.14	9.00	8.89	8.80	8.72	7.81
10	21.04	14.41	12.55	11.28	10.48	9.92	9.51	9.20	8.95	8.75	8.45	8.22	8.03	7.91	7.80	7.71	7.64	6.76
11	19.69	13.81	11.56	10.35	9.58	9.05	8.65	8.35	8.11	7.92	7.63	7.41	7.24	7.11	7.01	6.92	6.85	6.00
12	18.64	12.97	10.80	9.63	8.89	8.38	8.00	7.71	7.47	7.28	7.00	6.79	6.62	6.50	6.40	6.32	6.25	5.42
13	17.81	12.31	10.21	9.07	8.35	7.86	7.49	7.21	6.98	6.80	6.52	6.31	6.15	6.03	5.93	5.85	5.78	4.97
14	17.14	11.78	9.73	8.62	7.92	7.43	7.07	6.80	6.58	6.40	6.13	5.92	5.77	5.65	5.55	5.48	5.41	4.60
15	16.59	11.34	9.34	8.25	7.57	7.09	6.74	6.37	6.25	6.07	5.81	5.61	5.45	5.34	5.24	5.16	5.10	4.31
16	16.12	10.97	9.00	7.94	7.27	6.81	6.46	6.19	5.98	5.81	5.55	5.35	5.20	5.08	4.99	4.91	4.85	4.06
18	15.38	10.39	8.49	7.46	6.81	6.35	6.01	5.76	5.55	5.38	5.13	4.94	4.79	4.68	4.59	4.51	4.45	3.67
20	14.82	9.95	8.10	7.10	6.46	6.02	5.69	5.44	5.23	5.07	4.82	4.63	4.48	4.37	4.28	4.21	4.15	3.38
22	14.38	9.61	7.80	6.81	6.19	5.76	5.43	5.19	4.99	4.82	4.58	4.39	4.25	4.14	4.05	3.98	3.92	3.15
24	14.03	9.34	7.55	6.59	5.98	5.55	5.23	4.99	4.79	4.63	4.39	4.20	4.06	3.96	3.87	3.80	3.74	2.97
26	13.74	9.12	7.36	6.41	5.80	5.38	5.07	4.83	4.63	4.48	4.24	4.05	3.91	3.81	3.72	3.65	3.59	2.82
28	13.50	8.93	7.19	6.25	5.66	5.24	4.93	4.69	4.50	4.34	4.11	3.92	3.78	3.68	3.59	3.52	3.46	2.70
30	13.29	8.77	7.05	6.12	5.53	5.12	4.81	4.58	4.39	4.23	4.00	3.82	3.68	3.57	3.49	3.42	3.36	2.59
40	12.61	8.25	6.60	5.70	5.13	4.73	4.43	4.21	4.02	3.87	3.64	3.46	3.32	3.22	3.14	3.07	3.01	2.23
60	11.97	7.76	6.17	5.31	4.76	4.37	4.08	3.87	3.68	3.53	3.31	3.13	3.00	2.90	2.81	2.75	2.69	1.90
∞	10.83	6.91	5.42	4.62	4.10	3.74	3.47	3.27	3.11	2.95	2.74	2.57	2.43	2.33	2.25	2.19	2.13	1.00

Erreurs fortuites (2^{ème} partie)

R. Kaiser

BASF M 325, D-67 Ludwigshafen/Rh.

You can read this paper in English language on page 215
Die gleiche Arbeit können Sie in deutscher Sprache auf
Seite 220 lesen

Dans une précédente série de pages vertes concernant les erreurs, il a été établi que chaque mesure est par nature entachée d'erreur. Les résultats de mesure sont appelés données.

Des jugements ne peuvent être portés et des décisions prises à partir de ces données que si on connaît:

1. la valeur moyenne $\bar{x}$ d'une série de mesures
2. l'écart-type s
3. le nombre total de mesures n

et si on effectue sur ces grandeurs caractéristiques des tests de statistique mathématique.

Les résultats de ces tests constituent la seule base permettant, à partir des valeurs d'une mesure, de porter un jugement ou de prendre une décision qui soient scientifiquement indiscutables.

On a montré comment calculer la valeur moyenne (moyenne arithmétique) $\bar{x}$ et l'écart-type approché s et on a utilisé comme premier test la méthode de Nalimov basée sur la mise en évidence des valeurs aberrantes.

On décrira maintenant une **méthode graphique de mathématique statistique** qui fournira les renseignements indiqués plus loin. On vérifie d'abord que les données sont statistiquement normalement réparties. C'est seulement alors qu'il est permis d'utiliser les tests (t, F) décrits ci-après. En vérifiant que la répartition des données est normale, on obtient également les valeurs approchées de la valeur moyenne $\bar{x}$ et de l'écart-type s .

En règle générale, les valeurs numériques obtenues en chromatographie correspondent à une répartition normale. Si la méthode de vérification graphique montre que la répartition n'est pas normale, on doit alors en répétant les mesures, augmenter le nombre de données et former des groupes de valeurs moyennes. Les valeurs moyennes seront avec une probabilité encore plus grande, normalement réparties. C'est une erreur très répandue de croire que pour effectuer des tests statistiques, il est nécessaire de répéter les mesures un très grand nombre de fois.

On peut déjà, à partir de trois mesures, calculer un écart-type approché et quatre à six mesures répétées permettent d'effectuer des tests statistiques relativement précis. Il n'est pas à recommander, en chromatographie, d'effectuer plus de dix mesures si le coût d'une mesure est élevé.

Bien que normalement, il soit souhaitable de disposer d'une vingtaine de mesures, on peut déjà à partir de 3 à 10 mesures vérifier (grossièrement) que l'on a une répartition statistiquement normale.

Vérification de la répartition normale dans le cas de trois à vingt mesures

Pour la détermination graphique approchée de la valeur moyenne et de l'écart-type, il convient de procéder de la manière suivante:

1. Déterminer de trois à vingt valeurs élémentaires (exemple: cinq valeurs élémentaires provenant de la répétition d'une mesure).
2. Classer les valeurs par ordre croissant en un tableau et les numéroter en suivant de $a = 1$ à $a = n$; cette numérotation sera nécessaire pour pouvoir calculer les ordonnées y_1 à y_n selon la formule ci-dessous.
3. Calculer les ordonnées y_1 à y_n pour les valeurs élémentaires selon la formule

$$y = 50 + 100 \frac{a - \frac{n+1}{2}}{n}$$

et porter la valeur de y dans un tableau (voir exemple ci-dessous).

Exemple:

Résultats de mesure: 37,70; 36,28; 37,30; 37,13; 36,88.

Soit 5 valeurs pour la grandeur mesurée, donc $n = 5$. Classer les valeurs par ordre croissant et leur attribuer un numéro d'ordre de $a = 1$ à $a = n$; calculer y :

numéro d'ordre	Résultats	Ordonnées
$a = 1$	36.28	$y_1 = 10$
2	36.88	$y_2 = 30$
3	37.13	$y_3 = 50$
4	37.30	$y_4 = 70$
$5 = n$	37.70	$y_5 = 90$

Exemple de calcul de l'ordonnée y_2 pour le deuxième résultat (à $a = 2$ correspond $x_2 = 36,88$):

formule: $y_2 = 50 + 100 \frac{a - \frac{n+1}{2}}{n}$

valeurs: $a = 2; n = 5$

$$\begin{aligned}\text{calcul: } y_2 &= 50 + 100 \frac{2 - \frac{5+1}{2}}{5} \\ &= 50 + 100 \frac{2-3}{5} \\ &= 50 + 100 \left(-\frac{1}{5}\right) \\ &= 50 - 20 \\ y_2 &= 30\end{aligned}$$

4. Prendre un diagramme de probabilité ayant en abscisse une échelle linéaire et en ordonnée une échelle correspondant à l'intégrale de Gauss. Porter sur le papier graphique les valeurs mesurées (x_1 , etc. .) en fonction des valeurs calculées de y . Désigner par g l'axe des x , par $\Sigma\%$ l'axe des y . Joindre par une droite les points ainsi déterminés: c'est la droite dite de Hazen.

A la valeur d'ordonnée $y = 50\%$ correspond la valeur d'abscisse $\bar{x}$, ou valeur moyenne des cinq mesures.

Aux valeurs d'ordonnée $y = 15,9\%$ et $y = 84,1\%$ correspondent deux valeurs d'abscisses qui marquent les valeurs limite $-s$ et $+s$ correspondant à l'écart-type approché. On peut lire sur la figure 1:

$\bar{x}$ se situe à $\sim 37,05$

$-s$ se situe à $36,51$

$+s$ se situe à $37,60$

La distance entre $(-s)$ et $(+s)$ égale à $2s$ est numériquement égale à $37,60 - 36,51 = 1,09$. On a donc $2s = 1,09$ et l'écart-type approché $s = 0,55$.

Si on calcule $\bar{x}$ et s d'après les formules données dans la première série de pages vertes, on obtient:

$$\bar{x} = 37,058$$

$$s = 0,53$$

Il est bien clair que la méthode que l'on vient de décrire conduit à des données très approximatives qui sont à leur tour entachées d'erreurs. Il est par conséquent souhaitable d'introduire un plus grand nombre de données pour vérifier que leur répartition est statistiquement normale. Si on a vingt valeurs élémentaires ou davantage, on peut procéder de la manière suivante:

1. Etablir la différence existant entre le résultat de mesure le plus élevé et le résultat de mesure le plus faible

exemple:	36.6	38.3	37.4	35.4
	38.5	37.2	36.7	37.6
	35.1	36.6	36.1	39.5
	37.3	38.0	37.1	35.1
	36.4	38.7	36.5	37.0

valeur maximale: 39.5

valeur minimale: 35.1

Différence: 4.4

2. Répartir tous les résultats de mesure en cinq à six domaines de valeurs d'égale importance. Dans l'exemple précédent il apparaît que cette règle est satisfaite par l'établissement de cinq domaines de $35,0-36,0$; $36,0-37,0$; $37,0-38,0$; $38,0-39,0$ et $39,0-40,0$ puisque la différence entre les valeurs maximale et minimale s'élève à $4,4 \sim 5$.

Fig. 1

3. Noter le nombre de résultats appartenant à chaque domaine, compter les résultats tombant exactement à la limite de deux domaines comme appartenant par moitié au domaine supérieur et par moitié au domaine inférieur.

Tableau:

Domaine	Nombre de Résultats		Fréquence
	entiers	moitiés	
35.0–36.0	///		3
36.0–37.0	////	—	6.5
37.0–38.0	////	—	6.0
38.0–39.0	///	—	3.5
39.0–40.0	/		1
			$\Sigma = 20.0$

4. Exprimer en pourcentage partiel et total la fréquence d'apparition des valeurs dans chaque domaine.

Exemple: Le nombre de résultats est égal à 20.

Dans le domaine 39,0–40,0 se trouve un résultat, soit 5 % des 20 mesures.

Domaine	Fréquence	Fréquence %	Totaux partiels % (Σ %)
35.0–36.0	3	= 15.0 %	15.0 %
36.0–37.0	6.5	= 32.5 %	47.5 %
37.0–38.0	6.0	= 30.0 %	77.5 %
38.0–39.0	3.5	= 17.5 %	95.0 %
39.0–40.0	1	= 5.0 %	100.0 %

5. Porter sur un diagramme de probabilité ayant en abscisse une échelle linéaire et en ordonnée une échelle correspondant à l'intégrale de Gauss, les points ayant pour coordonnées les valeurs Σ % (15,0 %, 47,5 %, 77,5 %, etc. . .) et la limite supérieure du domaine correspondant (g), ainsi pour $x = 36,0$, Σ % = 15,0, pour $x = 37,0$, Σ % = 47,5, pour $x = 38,0$, Σ % = 77,5 etc. . . (voir figure 2).

A la valeur d'ordonnée Σ % = 50 correspond la valeur d'abscisse $x = \bar{x}$, c'est à dire la valeur moyenne des 20 mesures.

Entre les valeurs d'abscisse correspondant à Σ % = 15,9 et à Σ % = 84,1 se trouve le domaine de "— s à + s" égal à 2s.

On lit sur la figure 2 $\bar{x} = 37,11$

2s est égal à $38,28 - 35,96 = 2,32$ donc

2s = 2,32 et s = 1,16.

Le calcul numérique donne:

$$\bar{x} = 37,055$$

$$s = 1,1763$$

L'étude graphique des valeurs numériques a montré que la dispersion des résultats de mesure correspond à une répartition normale et que les points obtenus s'alignent bien sur une droite. Par conséquent, le procédé de mesure donne des résultats normalement répartis et les tests statistiques suivants peuvent être effectués.

Fig. 2

Test « t » pour la comparaison des valeurs moyennes

Ce test permet de dire si deux valeurs moyennes $\bar{x}_A$ et $\bar{x}_B$ diffèrent réellement l'une de l'autre ou si leur différence est dépourvue de signification.

Une telle appréciation basée sur des faits de mathématique statistique permet de tirer les conclusions suivantes.

- si deux échantillons ont été comparés et que des erreurs de mesure systématiques sont exclues: les échantillons ayant servi aux mesures sont différents
- si deux échantillons exactement semblables ont été examinés dans deux appareils ou deux systèmes de séparation: l'un des deux ou les deux appareils ou systèmes de séparation donne (ou donnent) une erreur de mesure systématique (ceci vaut aussi pour la comparaison de détecteurs, intégrateurs, facteurs d'étalonnage, etc...).
- si $\bar{x}_A$ et $\bar{x}_B$ sont le résultat de mesures faites sur le même produit à des moments ou en des lieux différents: on doit en faire la moyenne, à condition que le test F de comparaison des écart-type le permette.

A On a besoin des données $\bar{x}_A$, s_A , n_A et $\bar{x}_B$, s_B , n_B .

B On calcule la valeur d'essai τ

$$\tau = \left| \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{s_d} \right| \times \sqrt{\frac{n_A \times n_B}{n_A + n_B}}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{(n_A - 1) \times s_A^2 + (n_B - 1) \times s_B^2}{n_A + n_B - 2}}$$

C On compare τ aux valeurs statistiques $t(95)$, $t(99)$ et $t(99,9)$ qui dépendent de $f = n_A + n_B - 2$. On trouve dans le tableau « t » (voir ci-dessous) les valeurs statistiques $t(95) \dots t(99,9)$ en fonction de f .

Si $\tau \geq t(95)$, $\bar{x}_A$ ne diffère pas de $\bar{x}_B$. On doit tirer des deux valeurs une moyenne d'ensemble $\bar{\bar{x}}$, ce qui présente l'avantage de rendre possibles des tests statistiques ultérieurs d'une plus grande précision puisque n est alors la somme de n_A et n_B . Dans la prochaine série de pages vertes on indiquera comment calculer simultanément « l'écart-type commun » et la « valeur moyenne d'ensemble » pour tous les résultats de mesure de $\bar{x}_A$ et $\bar{x}_B$.

Si $t(95) \leq \tau < t(99)$: $\bar{x}_A$ est, avec une probabilité de 95 %, différent de $\bar{x}_B$.

Si $t(99) \leq \tau < t(99,9)$: $\bar{x}_A$ est, d'une manière significative différent de $\bar{x}_B$.

Si $\tau \geq t(99,9)$, $\bar{x}_A$ est, d'une manière hautement significative, différent de $\bar{x}_B$.

D Exemple numérique

$$\begin{array}{lll} n_A = 5 & \bar{x}_A = 30.445 & s_A = \pm 0.193 \\ n_B = 6 & \bar{x}_B = 30.611 & s_B = \pm 0.169 \end{array}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{4 \times 0.193^2 + 5 \times 0.169^2}{5 + 6 - 2}} = 0.18006$$

$$\tau = \left| \frac{30.445 - 30.611}{0.18006} \right| \times \sqrt{\frac{5 \times 6}{5 + 6}} = 1.522$$

$$n_A = 5 \text{ et } n_B = 6, \text{ donc } f = 5 + 6 - 2 = 9$$

Pour $f = 9$, on trouve dans le tableau t:

$$t(95) = 2.26$$

$$t(99) = 3.25$$

$$t(99,9) = 4.78$$

Conclusion: $\tau = 1,522$ est inférieur à $t(95) = 2,26$ donc les valeurs moyennes $\bar{x}_A$ et $\bar{x}_B$ ne sont pas différentes.

C'est le test F qui permettra de dire si on peut en tirer une nouvelle valeur moyenne.

Test « F » pour la comparaison des écarts-type

Ce test permet de dire si deux écarts-type s_A et s_B diffèrent nettement l'un de l'autre ou si leur différence n'est pas significative. Une telle évaluation, basée sur des données de statistique mathématique permet de tirer les conclusions suivantes:

- lorsque les données proviennent de deux instruments, de deux procédés de mesure, de deux méthodes de détermination ou ont été obtenues par deux opérateurs, on peut dire si les procédés, les appareillages ou les méthodes de travail diffèrent d'une manière significative. Le meilleur procédé, le meilleur appareil ou la meilleure méthode de travail est celui (ou celle) qui, toutes conditions égales par ailleurs (même échantillon) donne l'écart-type le plus faible.
- si, pour deux séries de mesures, les écarts-type ne diffèrent pas d'une manière significative et que, selon le test t (voir ci-dessus), les valeurs moyennes ne diffèrent pas on peut utiliser tous les résultats des deux séries de mesures pour en établir la moyenne

A On a besoin de connaître les données s_A , n_A , s_B et n_B

B On calcule la valeur d'essai « PF »

$$PF = \left(\frac{s_A}{s_B} \right)^2, \text{ si } s_A > s_B$$

ou

$$PF = \left(\frac{s_B}{s_A} \right)^2, \text{ si } s_B > s_A.$$

On attribue l'indice 1 au terme n de chaque groupe de données qui correspond à l'écart-type maximal. Ainsi si $s_B > s_A$, $n_B = n_1$ et $n_A = n_2$.

C On compare PF aux valeurs statistiques F (95), F (99) et F (99,9) pour $f_1 = n_1 - 1$ et $f_2 = n_2 - 1$. On trouvera au tableau F les valeurs statistiques F (95, ..., 99,9) en fonction de f_1 et f_2 .

Si $PF \geq F(95)$, s_A et s_B ne diffèrent pas. On peut, si selon le test t (voir ci-dessus) — les valeurs moyennes $\bar{x}_A$ et $\bar{x}_B$ ne diffèrent pas non plus de manière significative, calculer à partir de la totalité des données un nouveau groupe de données $\bar{\bar{x}}$, $\bar{\bar{s}}$ et $\bar{\bar{n}}$, statistiquement encore plus précises. Ceci sera décrit dans la prochaine série de pages vertes.

Si $F(95) \leq PF < F(99)$: s_A diffère de s_B avec une probabilité de 95 %.

Si $F(99) \leq PF < F(99,9)$: s_A diffère de s_B d'une manière significative.

Si $PF \geq F(99,9)$: s_A diffère de s_B d'une manière hautement significative

D. Exemple numérique

$$\begin{array}{ll} n_A = 4 & s_A = 0.2525 \\ n_B = 5 & s_B = 0.0856 \end{array}$$

$$PF = \left(\frac{0.2525}{0.0856} \right)^2 = 8.701$$

$$n_A = n_1, \text{ puisque } s_A > s_B$$

$$f_1 = n_A - 1, \quad f_2 = n_B - 1$$

$$f_1 = 3, \quad f_2 = 4$$

$$\begin{array}{ll} \text{Pour ces valeurs de } f_1 \text{ et } f_2, \text{ on a: } & F(95) = 6.59 \\ & F(99) = 16.69 \\ & F(99.9) = 56.18 \end{array}$$

Donc: $F(99) > PF = 8.701 > F(95)$, par conséquent s_A est vraisemblablement supérieur à s_B .

Si on n'est pas satisfait de ce résultat ne donnant qu'une probabilité de 95 %, on doit procéder à un plus grand nombre de mesures. Le test F n'est pas particulièrement précis quand on ne dispose que d'un trop petit nombre de mesures.

Tableau «t»: voir page 224

Tableaux «F»: voir pages 225, 226, 227