



Procedura gestionale

“Controllo dei risultati”

SQuA/PGE. 1.011 - agg. 3
del 02/02/2020

Sommario

1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE.....	3
2. CRITERI GENERALI	3
3. CARATTERISTICHE DI UN SISTEMA DI MISURA	3
Definizione del misurando	3
Campo di applicazione	3
Limite di determinazione.....	3
Accuratezza	3
Precisione, Ripetibilità e riproducibilità.....	4
Robustezza del metodo.....	4
4. CARTE DI CONTROLLO	5
5. PROFESSIONALITA'	8
6. REGISTRAZIONI.....	8
APPENDICE A: Strumenti statistici	9

Verifica e approvazione:

Responsabile Metrologia e Responsabile LAT 104 S. Menegozzi	Capo Servizio SQuA S. Menegozzi
REDATTO e VERIFICATO	APPROVATO

REVISIONI

Agg	Modifiche	Approvazione Accredia
3	Aggiornamento area di afferenza SQuA	

1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente Linea Guida descrive i criteri e le modalità a cui i laboratori del Politecnico, aderenti al SQP che effettuano attività di ricerca multidisciplinari, di prova e taratura effettuano il controllo dei risultati sperimentali ottenuti a seguito di misure.

Le caratteristiche dei risultati ottenuti da un sistema di misura sono di fondamentale importanza per tutte le conclusioni che da essi vengono tratte.

Scopo della presente procedura è quello di illustrare alcuni di questi metodi, che costituiscono uno dei migliori indicatori per il controllo del processo di misura.

E' chiaro, tuttavia, che il fattore più importante è la personalità stessa del tecnico di Laboratorio: in mancanza di un atteggiamento autocritico qualsiasi tecnica di controllo è inutile.

2. CRITERI GENERALI

Per un serio e corretto confronto dei dati è necessario che la natura e le caratteristiche del dato siano chiaramente compresi. Ad esempio, una misura che porta al recupero del 50% della grandezza/caratteristica effettivamente presente nel campione è utile solo ed esclusivamente se le effettive prestazioni del metodo di misura sono conosciute; senza queste informazioni, infatti, si avrebbero notevoli sottostime e dispute interminabili fra i "proprietari" del campione, i "produttori" del dato analitico e gli "utilizzatori" del risultato.

La validazione del metodo di misura consente di conoscere le reali prestazioni del procedimento, prima del suo uso per fornire risultati. Il controllo qualità si applica invece nel momento in cui il metodo validato viene utilizzato regolarmente per l'esecuzione delle misure.

Una adeguata gestione del processo comporta la necessità di mantenere opportune registrazioni della qualità (vedi § .6.) e di definire a tutti i livelli della Struttura le responsabilità funzionali all'interno di ciascuna fase del processo.

3. CARATTERISTICHE DI UN SISTEMA DI MISURA

Un sistema analitico, qualunque esso sia, è definito da alcune sue caratteristiche:

Definizione del misurando

Si tratta della chiara definizione del misurando che il sistema permette di determinare, unitamente all'indicazione del tipo di matrice per il quale il metodo si è rivelato idoneo.

Campo di applicazione

Il campo di applicazione corrisponde alla concentrazione più bassa e più alta che sono state misurate nella procedura di validazione del metodo.

Il campo di applicazione è di fondamentale importanza per la scelta del metodo da utilizzare, soprattutto per quanto riguarda il suo limite inferiore. Ad esempio per accertare il rispetto del limite di legge pari, per il misurando in analisi, a 100, si dovrà scegliere un metodo il cui limite inferiore di applicazione sia più basso. Tuttavia scegliere in questo caso un metodo il cui limite inferiore è 0,1 risulterà eccessivo e richiederà uno sforzo di misura superiore a quanto effettivamente necessario.

Dovrebbe essere pratica comune scegliere un metodo, se possibile, che abbia un campo di applicazione il cui limite inferiore sia pari a circa 1/10 del limite di interesse del risultato.

Limite di determinazione

Il significato di limite di determinazione, dal punto di vista concettuale, è molto semplice: si tratta infatti della concentrazione limite al di sotto della quale non è possibile rivelare la presenza di un misurando. In realtà la semplicità è solo apparente e c'è molta confusione sul termine e sul suo significato.

Il Limite di Determinazione può essere definito come la quantità di misurando per la quale c'è una probabilità di circa il 95% di ottenere, a seguito di prova, un risultato significativamente più grande di zero.

Accuratezza

Si distinguono:

Accuratezza (accuracy): grado di concordanza tra il risultato di un procedimento di misura ed il valore di riferimento accettato.

Accuratezza della media (trueness): grado di concordanza tra il valor medio ottenuto da una grande serie di risultati di un procedimento analitico ed il valore di riferimento accettato;

L'accuratezza può essere quantificata ed espressa come recupero percentuale e pertanto così calcolata:

$$\eta\% = \frac{|X_v - \bar{X}|}{X_v} \cdot 100$$

dove X_v = valore di riferimento accettato;

\bar{X} segnato = valore del risultato (accuratezza) o valor medio (accuratezza della media) dei risultati

L'accuratezza si calcola confrontando i risultati con quelli ottenuti con un altro metodo di riferimento o mediante l'analisi di materiali di riferimento certificati. L'accettabilità del valore di accuratezza così ottenuto può essere valutata con il test t (cfr. Appendice A, § 1.3)

Uno dei metodi migliori per effettuare il controllo dell'accuratezza dei dati è quello di partecipare a circuiti interlaboratorio.

Precisione, Ripetibilità e riproducibilità

La precisione è definita come grado di concordanza fra risultati indipendenti ottenuti con un procedimento di analisi in condizioni ben specificate.

Si distinguono:

ripetibilità: precisione in condizioni di ripetibilità e precisamente condizioni secondo cui i risultati indipendenti sono ottenuti con lo stesso metodo, sugli stessi campioni, nello stesso laboratorio, con lo stesso operatore, usando la stessa apparecchiatura entro brevi intervalli di tempo;

riproducibilità: precisione in condizioni di riproducibilità e precisamente condizioni secondo cui i risultati indipendenti sono ottenuti con lo stesso metodo, sugli stessi campioni, in laboratori diversi, con diversi operatori e diverse apparecchiature;

La variabilità di una misura può essere espressa in termini di scarto tipo o, meglio ancora, di coefficiente di variazione percentuale (CV, cfr. Appendice A) calcolati a partire dalle misure ripetute sullo stesso campione.

La ripetibilità di un metodo viene calcolata secondo la seguente formula:

$$r = t \cdot s_r$$

dove t = valore del t di Student al livello di probabilità scelto e dichiarato, e riferibile al numero di gradi di libertà per il calcolo di s_r ;

s_r = scarto tipo delle n misure ripetute effettuate sullo stesso campione.

La riproducibilità viene invece calcolata, sulla base di una formula analoga, dai risultati dei circuiti interlaboratorio.

Robustezza del metodo

La robustezza (robustness) è definita come la capacità di un metodo di misura di mantenere stabilità nella risposta fornita nel caso di piccole variazioni deliberate delle condizioni operative di lavoro e/o dei parametri strumentali. Talvolta in letteratura si trova anche il termine "ruggedness", che si riferisce allo studio della capacità del metodo di assorbire gli effetti indotti da piccole variazioni, non intenzionali, delle condizioni operative.

I parametri da considerare per lo studio della robustezza del metodo dovrebbero essere scelti non solo in funzione delle fasi del procedimento di misura ma anche delle condizioni ambientali che potrebbero influenzarne il risultato.

La robustezza del metodo è una caratteristica fondamentale nella validazione di un metodo quando questo è originale e sviluppato completamente all'interno del laboratorio, ma può essere trascurata quando si procede alla validazione di un metodo che deriva da metodi analitici ufficiali e quindi già sottoposti ad una validazione completa.

4. CARTE DI CONTROLLO

Sviluppate nel 1924 da Walter Shewhart per monitorare la produzione a livello industriale, le carte di controllo sono lo strumento più semplice ed utile per seguire nel tempo l'accuratezza e la precisione dei metodi di misura. La carta di controllo può essere adottata per qualsiasi tipo di controllo ripetitivo, come l'analisi di un CRM, di duplicati, di aggiunte, etc. Risultano di semplice e comodo utilizzo da parte dei tecnici in quanto non richiedono particolari elaborazioni di dati.

Partendo dall'analisi della variabilità dei processi industriali, Shewhart classificò le sorgenti di variabilità presenti nei processi in due categorie:

- ♦ variazioni controllate: costanti, stabili e consistenti nel tempo, attribuibili a cause aleatorie, assimilabili a quelle presenti nel mondo naturale, origine della variabilità sperimentale;
- ♦ variazioni incontrollate: caratterizzate da cambiamenti nel tempo, attribuibili a cause definite, non casuali e, in linea di principio, identificabili ed eliminabili.

Nel primo caso, se si desidera migliorare il sistema, lo si deve cambiare, poiché le cause di variazione sono inerenti al sistema stesso. Per esempio, per migliorare la ripetibilità di un metodo analitico è necessario cambiare il metodo stesso. Nel secondo caso è necessario identificare e rimuovere le cause di variazione.

Le carte di controllo costituiscono un mezzo semplice per effettuare controlli regolari sulla qualità dei risultati ottenuti durante l'esecuzione delle prove. Anche se la trattazione di Shewhart non pone vincoli stringenti sulla natura della distribuzione statistica dei dati da monitorare, nel caso di misure analitiche di laboratorio si assume ragionevolmente che i dati sperimentali presentino scarti normalmente distribuiti. Poiché i parametri di una distribuzione Normale sono la media μ e lo scarto tipo σ , per riuscire a capire se, nel corso di prove successive, i dati provengono sempre dalla stessa distribuzione è necessario seguire nel tempo l'andamento degli stimatori di tali grandezze. La più utilizzata è la CARTA DI CONTROLLO DELLA MEDIA, per il controllo della media campionaria dei dati ottenuti.

La carta della media permette, seguendo nel tempo il valore assunto dalla variabile "MEDIA CAMPIONARIA" calcolata su dati di un opportuno campione, di valutare se la media della distribuzione Normale dalla quale si suppone provengono i dati, ottenuti nel corso di prove ripetute in condizioni omogenee, sia sempre costante oppure stia subendo un processo di deriva.

Per costruire la carta di controllo è necessario innanzitutto stimare i parametri della distribuzione della media campionaria a partire da un numero sufficientemente alto di campioni che si suppone provenienti dalla stessa distribuzione. Ai campioni si dà il nome di sottogruppi. Un campione costituito da n elementi è un sottogruppo di numerosità n .

Considerando m sottogruppi ($m = 20 \div 25$) di numerosità n lo stimatore della media della distribuzione risulta semplicemente la media aritmetica.

Vengono quindi calcolati i valori della la linea centrale (CL), del limite inferiore di controllo (lower control limit, LCL) e del limite superiore di controllo (upper control limit, UCL), pari a:

$$\text{media} \pm 3 \text{ scarti tipo della media} = \bar{X} \pm 3 \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Frequentemente, si predispongono anche un limite di attenzione (WL) inferiore e superiore, rispettivamente pari alla media ± 2 scarti tipo della media.

L'impostazione delle carte di controllo fa sì che ci si attenda che solo circa il 5% dei risultati cada fra il limite di attenzione e quello di controllo. La probabilità che un punto cada sopra la linea centrale è pari a 0,5, quando il sistema è statisticamente controllato. La probabilità che due punti consecutivi cadano sopra la linea centrale è $0,5 \times 0,5 = 0,25$. Conseguentemente, la probabilità che 9 punti cadano sopra la linea centrale è 0,00195, che è uguale, approssimativamente, alla stessa probabilità che un singolo punto cada al di sopra del limite di controllo.

Mantenere i risultati analitici sotto QC richiede sostanzialmente la preparazione di un Campione di Controllo a caratteristiche note che verrà sottoposto a prova, più volte all'interno di una batteria di prove. La media dei risultati ottenuti viene quindi registrata nella carta di controllo. Il formato di queste carte è quello previsto da Shewhart (Fig. n° 1).

I limiti di controllo e di attenzione aiutano il tecnico nell'accettare o nel rifiutare i risultati ottenuti nella batteria analitica.

Il dato relativo al Campione di Controllo viene accettato se si trova all'interno di ± 2 scarti tipo della media, anche lontano dalla media, o è il primo punto che cade nella fascia fra ± 2 e ± 3 scarti tipo della media. Queste sono circostanze nelle quali la concentrazione media non è basata sulla media teorica, ma rappresenta la media della concentrazione attualmente rilevata. Per i casi in cui non ci sono ragioni valide per uno scostamento dalla media, occorrono indagini più accurate.

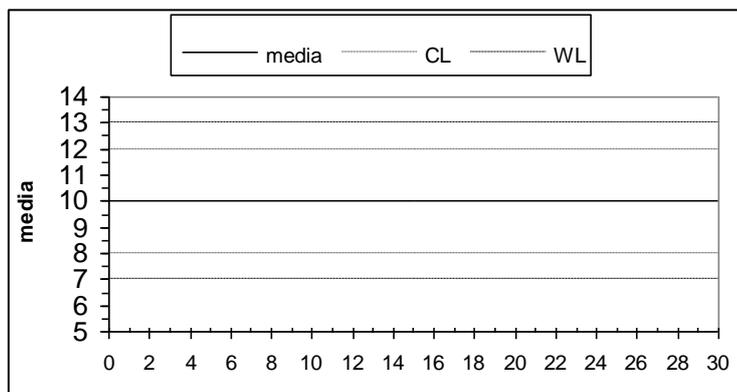


Fig. 1. Esempio di Carta di controllo della media

Il dato viene rifiutato se il valore cade al di sopra di ± 3 scarti tipo della media o se è il secondo che si trova all'interno della fascia fra ± 2 e ± 3 scarti tipo della media. Il dato viene rifiutato anche se risultata essere l'ottavo da un unico lato, sopra o sotto la media.

Queste considerazioni sono valide per un piccolo numero di batterie per settimana.

Quando la mole di lavoro è maggiore, anche su base giornaliera, non si considerano 8 punti consecutivi, ma i punti di 8 giorni;

Dopo un certo periodo di tempo è necessario procedere ad una valutazione dei valori limite delle carte di controllo. Questo dovrebbe essere fatto ogni 60 punti, nel caso di analisi non troppo frequenti, o, in caso contrario, ogni 60 giorni o di più ancora.

Differenze significative fra i valori vecchi e nuovi dei limiti indicano una significativa variazione delle prestazioni del metodo di prova e dovrebbero essere analizzate al fine di individuarne l'origine. Spesso le cause sono variazioni delle procedure di prova o deterioramento strumentale.

Prendendo in esame il caso dei 60 punti, se si osservano meno di 6 casi di superamento del limite a ± 2 scarti tipo della media, non vi è chiara evidenza che la precisione del metodo sia cambiata. In questo caso, non occorre rivedere il sistema, ma semplicemente aggiungere i dati nel calcolo dei parametri. Se più di 6 casi superano tale limite, invece, si può dire, con il 90% di confidenza che le caratteristiche del metodo sono cambiata ed occorre, una volta comprese le cause, la revisione dei limiti.

Il limite di determinazione del metodo di misura ha un effetto diretto sulla carta di controllo, in particolare quando questo limite rende impossibile discriminare a sufficienza campioni qualitativamente diversi. In questo caso possono essere calcolati dei limiti di controllo troppo ristretti con la conseguenza che un processo in controllo statistico possa essere giudicato fuori controllo. Quando infatti l'unità di misura discriminabile è superiore allo scarto tipo del processo, magari più per effetto dell'unità di formato e quindi dell'arrotondamento, che di reali uguaglianze fra le misure effettuate, i limiti di controllo risultano troppo vicini.

Vi sono svariate situazioni in cui non conviene né è opportuno raggruppare le misurazioni ripetute in un unico dato medio. Il caso più evidente riguarda la situazione in cui ciascuna misurazione è già di per sé un sottogruppo (p.e. viene eseguita una sola misurazione analitica per seguire l'andamento della procedura).

Le normali carte utilizzano la variabilità della media per determinare i limiti di controllo, cioè utilizzano la variabilità a breve termine per definire i limiti di comportamento del processo a lungo termine. Per una serie di punti singoli la variabilità a breve termine è rappresentata dalla differenza tra punti vicini, mentre la variabilità a lungo termine è rappresentata dall'intera sequenza. Quindi per stimare la variabilità a breve termine nel caso di misure singole si può utilizzare l'escursione mobile (mobile range) di dati vicini. Il valore di n sarà uguale al numero di misure vicine su cui si basa il calcolo e quindi $n=2$.

E' importante ricordare che anche se due valori individuali sono all'interno dei limiti di controllo, è possibile che il relativo range mobile sia al di fuori dei propri limiti di controllo, quindi anche la carta per i range mobili deve sempre essere analizzata. Inoltre il range mobile così calcolato presenta autocorrelazione. Questa correlazione ha uno scarso impatto sui limiti naturali del processo calcolati nel solito modo, ma può influire notevolmente sulla carta dei range mobili. In particolare, dato che in generale un grande range mobile è seguito da un altro range mobile grande, si devono utilizzare con attenzione le regole sopra definite per l'analisi della serie di dati.

Casi per i quali si usano le carte per misure individuali sono ad esempio:

prove distruttive;

prove particolarmente costose;

prove su materiale con caratteristiche di omogeneità costanti e conosciute.

Poichè in questi casi i sottogruppi analizzati sono di numerosità 1 è necessario seguire una metodologia di calcolo dei limiti di controllo differente da quella generale per costruire così una CARTA DI CONTROLLO PER MISURE INDIVIDUALI.

La variabilità del processo è stimata a partire della quantità MOVING RANGE MEDIO sugli m campioni preliminari

$$\overline{MR} = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^{m-1} MR_j$$

con $MR_j = |x_j - x_{j-1}|$

dove MR_j è il moving range calcolato come differenza in valore assoluto tra il valore ottenuto al j -esimo campione e quello ottenuto al $(j-1)$ -esimo.

I limiti di controllo della carta sono:

$$CL = \bar{x}$$

$$UCL/LCL = \bar{x} \pm E_2 \cdot \overline{MR}$$

A questa carta deve essere associata anche la CARTA DI CONTROLLO DEL RANGE MOBILE.

La carta del RANGE permette, seguendo nel tempo il valore assunto della variabile "RANGE CAMPIONARIO" calcolata sugli $m-1$ dati di un opportuno campione, di valutare se lo scarto tipo della distribuzione Normale dalla quale si suppone provengano i dati, ottenuti nel corso di prove ripetute in condizioni omogenee, stia costante oppure sia subendo un processo di deriva.

Nel caso particolarmente importante di campioni di numerosità 1 è necessario costruire una CARTA DEL RANGE MOBILE PER MISURE INDIVIDUALI attraverso il calcolo dei seguenti limiti:

$$CL = \overline{MR}$$

$$UCL = D_4 \overline{MR}$$

$$LCL = D_3 \overline{MR}$$

Nel caso delle carte di controllo per misure individuali, i valori assunti dai coefficienti E_2 , D_3 e D_4 sono:

$$E_2 = 2,66 \quad D_3 = 0 \quad D_4 = 3,27$$

Nell'interpretazione di una carta così costruita è necessario porre attenzione al fatto che i valori del MOVING RANGE calcolati alla fine di ogni prova dipendono dai risultati ottenuti nelle prove precedenti per cui uno spostamento permanente della variabilità dei dati sarà visibile solo nel punto di passaggio da risultato normale a risultato anomalo.

E' necessario inoltre sottolineare come, in presenza di dati molto vicini tra loro, si avranno punti sulla carta prossimi costantemente a zero. Questa è evidentemente una condizione molto positiva per cui, in tal caso, non si devono applicare le regole di analisi degli andamenti indicate in seguito.

In questo tipo di carte di controllo non ha senso impostare anche i Limiti di Attenzione e pertanto la loro analisi risulta più semplice.

Il dato relativo al Campione di Controllo viene accettato se si trova all'interno dei Limiti di Controllo, anche lontano dalla media. Il dato viene rifiutato se il valore cade al di fuori dei Limiti di Controllo. Il dato viene rifiutato anche se risultata essere l'ottavo da un unico lato, sopra o sotto la media, all'interno dei Limiti di Controllo.

Anche in questo caso, si consiglia la revisione dei limiti almeno ogni 60 punti, o, nel caso di analisi frequenti, ogni 60 giorni o più ancora.

5. PROFESSIONALITA'

Non tutti gli scostamenti possono essere controllati mediante un controllo qualità basato su un approccio statistico. Molto spesso, infatti, si possono avere scarti che influenzano il risultato di una singola prova, ma che non si riflettono su quella prima né su quella dopo. Questi tipi di errori possono essere rilevati solo con un controllo critico sulla plausibilità dei risultati basato sull'osservazione dei risultati rispetto ai valori ragionevolmente attesi sulla base di analisi precedenti e/o sulla propria conoscenza ed esperienza.

Il controllo di plausibilità, fondamentale, deve essere un controllo addizionale al controllo statistico analitico.

6. REGISTRAZIONI

Nell'ambito del controllo qualità dei dati è ovviamente necessario mantenere le registrazioni di tutti i dati utilizzati.

Tutte le suddette registrazioni devono essere archiviate congiuntamente alle altre registrazioni tecniche.

APPENDICE A: Strumenti statistici

Se si effettuano misure ripetute su uno stesso campione omogeneo, i risultati ottenuti non sono identici ogni volta ma presentano differenze più o meno marcate.

Supponendo di realizzare un grande numero di tali misure si otterrebbe una buona approssimazione della curva che descrive graficamente la funzione

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

ovvero la funzione densità di probabilità normale (o gaussiana, vedi Fig. A-1).

I parametri caratteristici della distribuzione normale sono:

μ = media o valore medio

σ = scarto tipo

Il primo rappresenta il centro della distribuzione mentre il secondo fornisce una misura della dispersione dei dati attorno a tale asse, nel senso che a valori più alti di σ corrispondono “campane” più appiattite a testimoniare che la probabilità di ottenere dati molto vicini alla media risulta più bassa.

Data una distribuzione normale con parametri μ e σ , è possibile dimostrare che:

circa il 68% dei valori si trova entro uno scarto tipo dal valore medio, cioè $\mu \pm \sigma$

circa il 95% dei valori si trova entro due scarti tipo dal valore medio, cioè $\mu \pm 2\sigma$

circa il 99,7% dei valori si trova entro tre scarti tipo, cioè $\mu \pm 3\sigma$

E' importante comprendere come i parametri caratteristici della distribuzione rappresentativi dell'istogramma costruito non siano noti e pertanto sia necessaria un'operazione di stima degli stessi a partire dai dati sperimentali.

Supponendo di avere ottenuto le misure x_1, x_2, \dots, x_n definiamo

$$2) \text{ MEDIA CAMPIONARIA} \quad \bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$3) \text{ SCARTO TIPO CAMPIONARIO} \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

come stima, ovvero migliore approssimazione possibile con i dati a disposizione, rispettivamente di μ e di σ .

Spesso conviene esprimere lo scarto tipo campionario, S, riferendolo alla media \bar{X} .

Questo rapporto, moltiplicato per 100, è noto come coefficiente di variazione, CV, e viene calcolato con la seguente formula

$$4) \quad CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

L'operazione di stima dei parametri è di fondamentale importanza poiché è solamente conoscendo la forma della distribuzione dei dati che è possibile sfruttare le numerose proprietà possedute dalla normale, utili per tutte le operazioni di controllo dei dati effettuate tramite test statistici.

Vengono di seguito descritti quelli più comunemente utilizzati in un laboratorio di analisi.

1.1 Il test-DIXON per valori anomali

Le misure ottenute con un certo campione vengono allineate in ordine crescente:

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n \quad \text{dove} \quad x_1 \leq x_2 \leq x_3 \dots \leq x_n$$

Si applica poi, in funzione del numero (n) di dati, la formula appropriata:

	per valori sospetti minimi	per valori sospetti massimi
per $3 \leq n \leq 7$	$R_{10} = (x_2 - x_1) / (x_n - x_1)$	$R_{10} = (x_n - x_{n-1}) / (x_n - x_1)$
per $8 \leq n \leq 12$	$R_{11} = (x_2 - x_1) / (x_{n-1} - x_1)$	$R_{11} = (x_n - x_{n-1}) / (x_n - x_2)$
per $13 \leq n \leq 40$	$R_{22} = (x_3 - x_1) / (x_{n-2} - x_1)$	$R_{22} = (x_n - x_{n-2}) / (x_n - x_3)$

Il rapporto così calcolato si confronta con i corrispondenti valori critici ai due livelli di significatività $\alpha = 0,05$ ed $\alpha = 0,01$ riportati in Tab. 1.

Il dato "sospetto" è considerato corretto, e quindi accettato come omogeneo con gli altri dati, se il risultato della verifica è minore del valore critico tabulato al livello di significatività $\alpha = 0,05$, ma maggiore di quello critico tabulato al livello di significatività $\alpha = 0,01$.

1.2 Test F

Il test F è utilizzato per confrontare le stime S^2 delle varianze (σ^2) di due distribuzioni normali. Supponendo, o opportunamente verificando, che i dati ottenuti con due metodi di prova provengono da altrettante distribuzioni normali è possibile quindi utilizzare gli scarti tipo campionari per verificare se esiste o meno una differenza tra le variabilità delle misure ottenute nei due casi. Questa operazione è di fondamentale importanza poiché una differenza nella dispersione dei dati è indice di una diversa qualità dei metodi di prova.

Il test viene condotto utilizzando il parametro

$$5) \quad F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

dove S_1 è lo scarto tipo campionario maggiore, valutato a partire da n_1 dati ed S_2 lo scarto tipo minore, calcolato da n_2 dati.

Il parametro F va quindi confrontato con il valore di Tab. 2 in corrispondenza ad $\alpha = 0,05$, $(n_1 - 1)$ ed $(n_2 - 1)$ gradi di libertà: se F è maggiore del valore ricavato allora si può affermare che, con una probabilità

$$6) \quad P = (1 - \alpha) \cdot 100\%$$

i dati provengono da due distribuzioni con σ diverse.

Se si utilizzasse il valore $\alpha = 0,01$ la P calcolata con la formula precedente sarebbe maggiore, ma, come controparte, risulterebbe più difficile affermare la diversità delle σ (il valore in tabella per $\alpha = 0,01$ è sempre maggiore di quello per $\alpha = 0,05$)

1.3 Test t

Il test t viene utilizzato per confrontare la media μ di una distribuzione Normale con un valore di riferimento μ_0 oppure le medie μ_1 e μ_2 di due distribuzioni Normali.

a) test t con un campione

Questo test è utilizzato per rivelare, attraverso la comparazione con un valore di riferimento, la presenza di scostamenti sistematici nei dati ottenuti da un particolare metodo di prova.

Supponendo, o opportunamente verificando, che gli n dati provengano da una distribuzione Normale, è possibile calcolarne la quantità

$$7) \quad t = \frac{|\bar{X} - \mu_0|}{S} \cdot \sqrt{n}$$

Il parametro t viene quindi confrontato con il valore desunto dalla Tab. 3 in corrispondenza di $\alpha = 0,05$ ed (n - 1) g.d.l.: se t è maggiore del valore ricavato si può affermare che, con una probabilità di circa il 95%, esiste uno scostamento sistematico nei dati ottenuti.

b) test t con due campioni

Questo test è utilizzato per stabilire se esiste o meno una differenza sistematica tra i dati n_1 ed n_2 ottenuti attraverso due metodi di prova.

Poichè la formulazione del test dipende dall'ipotesi che viene fatta sulle σ delle due distribuzioni, è innanzitutto necessario condurre un test F in modo tale da determinare se $\sigma_1 = \sigma_2$ oppure $\sigma_1 \neq \sigma_2$.

- $\sigma_1 = \sigma_2$

$$8) \quad t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_d} \cdot \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

dove

$$9) \quad S_d = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)S_1^2 + (N_2 - 1)S_2^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

Se il valore ottenuto supera quello desunto dalla tabella in corrispondenza di $\alpha = 0,05$ e $(n_1 + n_2 - 2)$ g.d.l. si può affermare che, con una probabilità di circa il 95%, i dati ottenuti nei due diversi casi provengono da distribuzioni con medie diverse.

- $\sigma_1 \neq \sigma_2$

$$10) \quad t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

se il valore ottenuto supera quello desunto dalla tabelle in corrispondenza di $\alpha = 0,05$ e

$$11) \quad \text{g.d.l.} = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{(S_1^2/n_1)^2}{n_1+1} + \frac{(S_2^2/n_2)^2}{n_2+1}} - 2$$

allora si può affermare che, con una probabilità di circa il 95%, i dati ottenuti nei due casi provengono da distribuzioni con medie diverse.

1.4 Analisi della regressione

L'analisi della regressione si pone lo scopo di trovare tramite il metodo dei minimi quadrati una relazione matematica fra una variabile dipendente (Y) ed una indipendente (X).

Supponendo che la relazione tra le variabili sia di tipo lineare l'equazione della retta cercata è:

$$12) \quad Y = a + bX$$

dove Y = variabile dipendente
X = variabile indipendente.

I parametri a e b vanno stimati a partire dai dati sperimentali con le seguenti formule:

$$13) \quad b = \frac{\sum_i \{(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})\}}{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}$$

$$14) \quad a = \bar{Y} - b\bar{X}$$

Per avere un'idea del grado di legame lineare esistente fra le 2 variabili si utilizza il coefficiente di correlazione di Pearson r,

$$15) \quad r = \frac{\sum_i \{(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})\}}{\left\{ \left[\sum_i (X_i - \bar{X})^2 \right] \left[\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}$$

r varia fra -1 e +1. Nel caso in cui fra le variabili non vi sia alcuna relazione r assumerà valori, positivi e/o negativi, vicini a zero. Se invece la correlazione tra le variabili è fortemente positiva o negativa, allora r sarà prossimo, rispettivamente, a +1 o a -1 e tanto più vicino quanto più forte è il legame.

Una quantità normalmente usata come rappresentativa della bontà della retta ricavata è il coefficiente di determinazione R², definito come:

$$16) \quad R^2 = r^2 \text{ e quindi } r = \sqrt{R^2}$$

In presenza di un forte legame fra Y ed X, R² avrà un valore prossimo ad 1, mentre diverrà via via minore di 1 al diminuire dell'accordo tra l'equazione della retta calcolata e le osservazioni sperimentali. La radice quadrata di un numero N minore di 1 è sempre maggiore di N e quindi il coefficiente di correlazione (o il suo valore assoluto, nel caso fosse negativo) è sempre superiore al coefficiente di determinazione e la differenza cresce quanto più il valore si allontana da 1 e si avvicina a zero. Pertanto

si può affermare che l'informazione fornita da R^2 è più cauta di quella fornita da r ed inoltre più sintetica poichè variabile tra 0 e 1.

Sebbene da un punto di vista statistico il valore di R^2 rappresenti la percentuale di varianza spiegata dalla correlazione, non esprime necessariamente la linearità della retta di taratura.

Uno dei metodi per valutare la linearità della retta di regressione è quello di rappresentare in grafico i residui (differenza tra il valore osservato e quello calcolato mediante la retta) in funzione della quantità di misurando. La distribuzione casuale dei punti intorno alla linea corrispondente a residuo = 0, è indice di linearità, mentre tendenze sistematiche differenti indicano una non linearità.

Qualora l'analisi, anche solo visiva, lasci ipotizzare la possibilità di un miglior adattamento dei dati ad una funzione non-lineare di taratura (ad es. 2° grado), può essere utile calcolare anche i parametri del modello non lineare e confrontare i residui ottenuti applicando i due modelli con il metodo di Mandel. Il metodo prevede il calcolo di:

$$17) \quad DS^2 = (n - 2) \cdot s_{y1}^2 - (n - 3) \cdot s_{y2}^2$$

dove:

s_{y1}^2 = scarto tipo del residuo del modello lineare;

s_{y2}^2 = scarto tipo del residuo del modello non-lineare;

avente un grado di libertà. Si calcola poi il rapporto:

$$18) \quad PG = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}$$

Si confronta quindi PG con i valori tabulati del parametro F (Tab. 2) corrispondente ad 1 grado di libertà per il numeratore e n-3 gradi di libertà per il denominatore, ad un livello di probabilità prefissato (es. 95%).

Se $PG > F$, il modello non lineare è da ritenersi migliore rispetto a quello lineare.

Tornando al modello lineare illustrato, i parametri a e b, e quindi l'equazione della retta, sono infatti affetti da scarti casuali.

Per stimare lo scarto tipo $S_{y/x}$ degli Y residui, e cioè la variabilità della differenza tra i dati ottenuti ed i corrispondenti valori sulla retta di regressione, si utilizza la seguente formula:

$$19) \quad S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{N - 2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

dove \hat{Y}_i = valore di y atteso per un dato valore di X, calcolato con la retta di regressione

N - 2 = gradi di libertà

N = numero di punti di taratura.

Si ricorda infine che prima di poter applicare la regressione lineare, che assume nulla l'incertezza sull'asse delle ascisse, è opportuno verificare, mediante test F, che la varianza su questo asse sia inferiore a quella dell'asse delle ordinate.

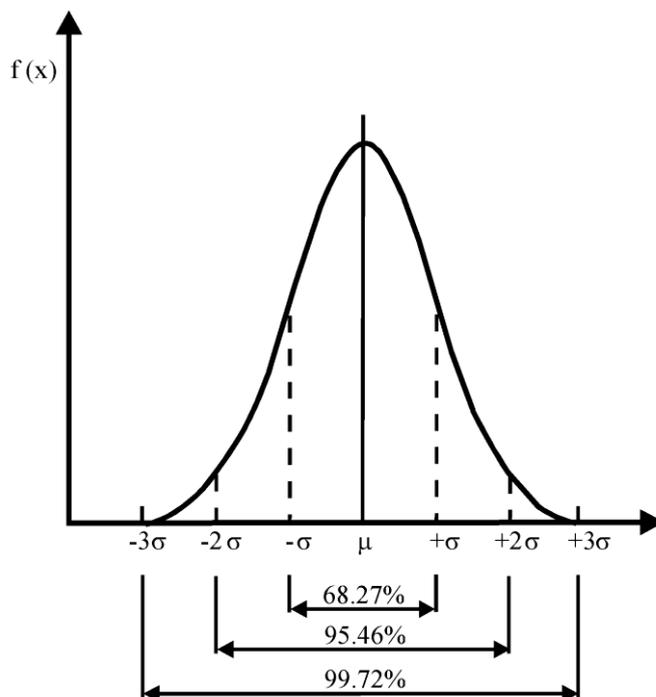


Fig. A-1. Funzione normale di distribuzione di una serie di misure di una grandezza X , della quale μ è il valor medio e σ lo scarto tipo.

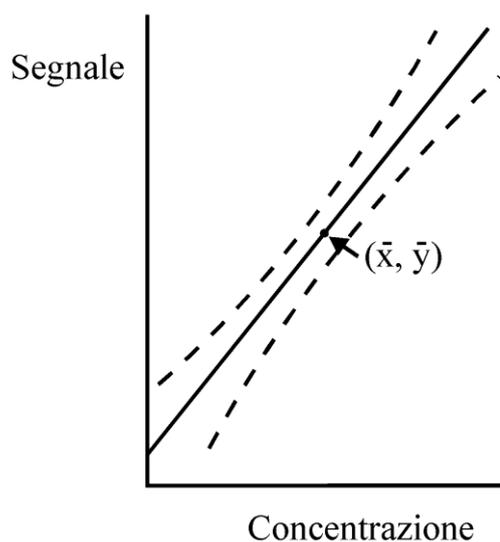


Fig. A-2. Andamento dei limiti di confidenza di una retta di regressione.

Tab. 1 – Valori critici per la verifica secondo Dixon eseguita per individuare un solo dato anomalo.

Tab. 2 – Distribuzione della variabile di Fisher $F_{p=1-\alpha}$ al livello di significatività $\alpha = 0,05$.

Tab. 3 – Valori della variabile di Student, t_p , con v gradi di libertà e per alcuni livelli di probabilità, p , per ciascun valore di v .