

# Tutorato di Chimica Analitica

2016/2017

# Test di ipotesi

Consistono nel formulare una ipotesi e verificare se con i dati a disposizione è possibile accettarla.

Nelle prove di ipotesi, le analisi statistiche del campione sono utilizzate per verificare la validità della ipotesi iniziale *estesa alla popolazione*.

Si eseguono dunque dei test che seguono un procedimento logico predeterminato e basato sulla verifica della validità di una ***ipotesi statistica***.

# Test di ipotesi

In primo luogo va stabilita l'ipotesi nulla  $H_0$ , ossia l'ipotesi che stabilisce un'uguaglianza delle proprietà delle due popolazioni in esame.

**Nel caso del confronto delle medie  $\mu_1$  e  $\mu_2$  (ad es. di peso) di due popolazioni da cui sono stati estratti due campioni, l'ipotesi nulla è:**

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$
$$(\mu_1 - \mu_2 = 0)$$

# Test di ipotesi

Se In seguito va stabilita l'ipotesi alternativa  $H_1$ ,  
negazione di  $H_0$ :

$$H_a: \mu_1 \neq \mu_2 \\ (\mu_1 - \mu_2 \neq 0)$$

Se l'ipotesi nulla viene rigettata, l'ipotesi alternativa  
viene accettata.

N.B. L'ipotesi nulla è unica, le ipotesi alternative  
possono essere più di una ( $\mu_1 < \mu_2$ ;  $\mu_1 > \mu_2$ )

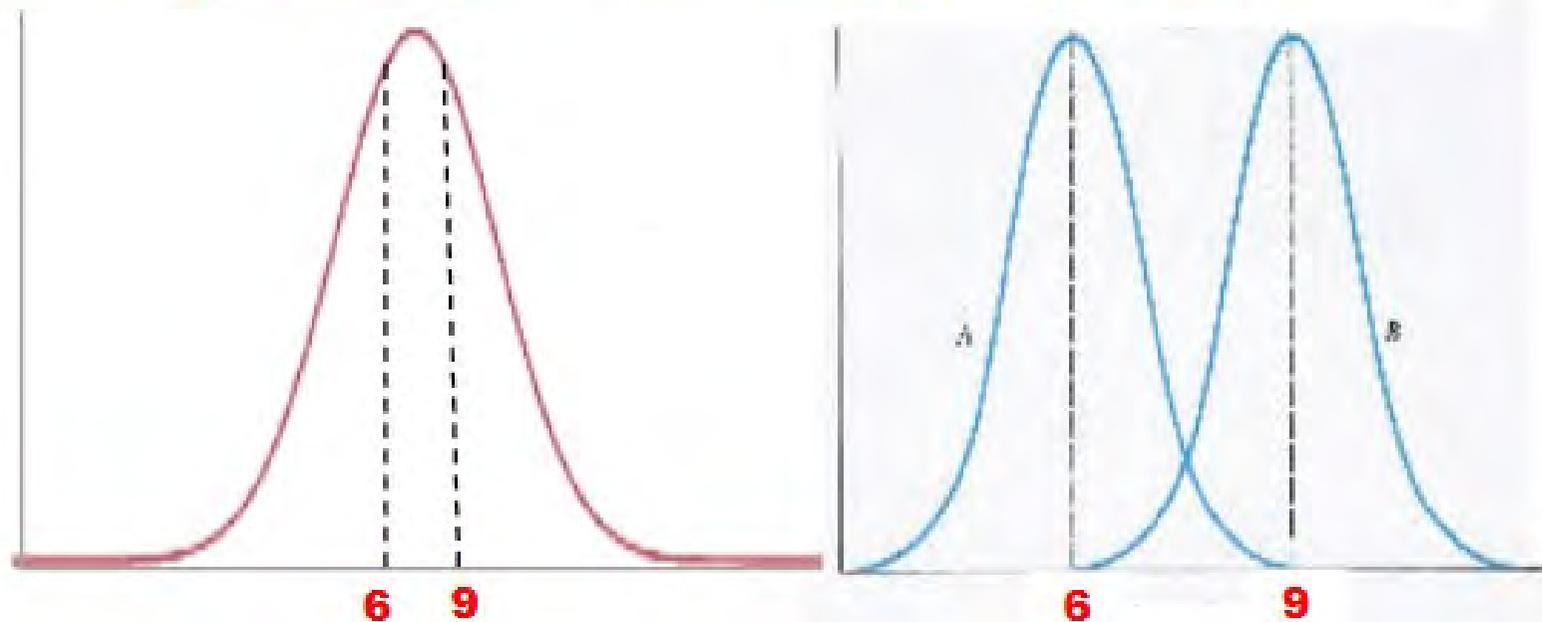
## VERIFICA DI IPOTESI USANDO LA STATISTICA

La verifica di ipotesi (test di significatività) consiste nello stabilire la accettabilità di una ipotesi sulla base dei dati a disposizione.

$$H_0: 6 = 9$$

o

$$H_1: 6 \neq 9 ?$$



# Test di ipotesi

L'ipotesi nulla  $H_0$  postula che due dati siano uguali tra loro. Essenzialmente, se *vale*  $H_0$ , se si osserva una differenza numerica nei dati sperimentali, questa è dovuta all'errore casuale, *ad un determinato livello di probabilità*.

# Test di ipotesi

Se è possibile rifiutare l'ipotesi  $H_0$ , allora vale l'ipotesi alternativa  $H_1$ .

Se vale  $H_1$ , la differenza numerica osservata nei valori non deriva dall'errore casuale (non è dovuta al caso), *ad un determinato livello di probabilità.*

# Test di ipotesi

Va fissato comunque un livello di significatività  $\alpha$ , che stabilisce il *livello di probabilità* di accettare l'ipotesi nulla. Spesso questa viene fissata a 0.05.

Quindi, se la probabilità associata a un evento è **<0.05** (o pari a 0.05) si può concludere che l'ipotesi nulla non è accettabile e di conseguenza che l'ipotesi alternativa è valida.

Diversamente, se l'ipotesi nulla è vera, il livello di significatività è la probabilità che il risultato ottenuto sia dovuto al caso.

# Test di ipotesi

**Regione di accettazione** contiene i risultati dei test che portano ad accettare l'ipotesi nulla

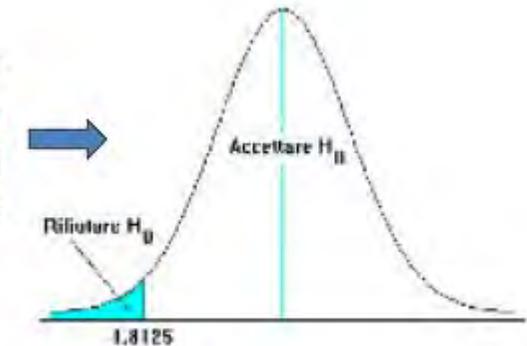
**Regione critica** contiene i risultati dei test che portano a rifiutare l'ipotesi nulla e accettare l'ipotesi alternativa.

L'ampiezza di queste due regioni dipende da due fattori: il livello di significatività e il numero di code del test.

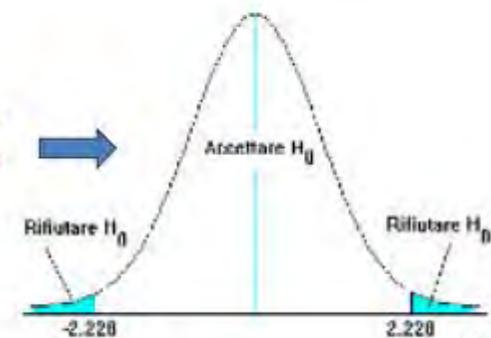
# Livello di significatività

Stabiliamo quindi  
il numero di  
code associate  
al piano

Nel test ad una coda, la zona di rifiuto è solamente da una parte della distribuzione (a sinistra quando il segno è negativo, a destra quando è positivo)



Nel test a due code, la zona di rifiuto è distribuita dalle due parti della distribuzione.



# Livello di significatività

**Il p-value misura la plausibilità di  $H_0$ .**

**Più è piccolo il p-value e più sono evidenti le prove contro  $H_0$  e più siamo portati a rifiutare  $H_0$  e a prendere in considerazione l'ipotesi alternativa  $H_1$ .**

se  $p > \alpha$  la prova non è sufficiente per rifiutare l' $H_0$ ;

se  $p \leq \alpha$  la prova è fortemente contro  $H_0$  che quindi va rifiutata  $\Leftrightarrow$  i dati osservati sono **statisticamente significativi** (a quel determinato valore di p).

# Livello di significatività

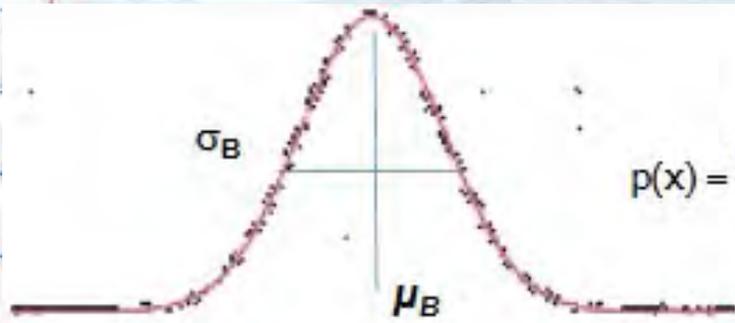
Il risultato di un test statistico è di **significatività**  $\Rightarrow$  l'ipotesi nulla è rigettata e dunque esiste una differenza tra i due parametri.

Se l'ipotesi respinta è falsa non si commettono errori, mentre se in realtà  $H_0$  è vera si commette un **errore di I tipo** ( $\alpha$ ) che consiste nel *rifiutare l'ipotesi nulla quando in realtà è vera.*

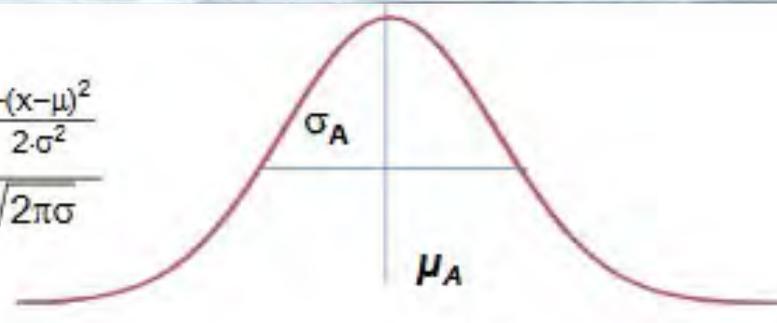
La probabilità di commettere un errore di tipo I è uguale al livello di significatività  $\alpha$ .

Il risultato di un test statistico è di **non significatività**  $\Rightarrow$  l'ipotesi nulla è vera e non esiste differenza tra i due parametri.

Se l'ipotesi formulata è vera non si commettono errori, mentre se in effetti è falsa si commette un **errore di II tipo** ( $\beta$ ) che consiste nel *non rifiutare l'ipotesi nulla quando questa è falsa.*

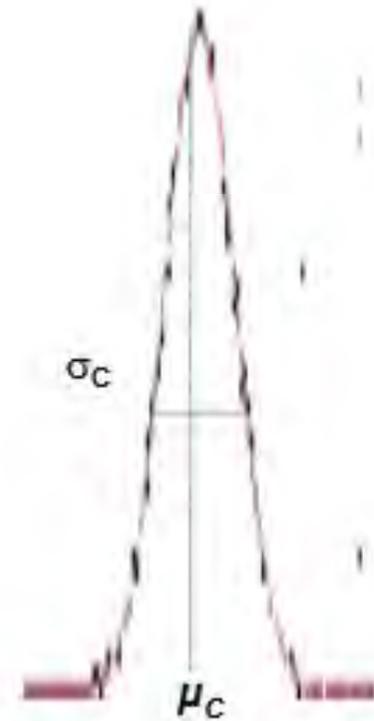
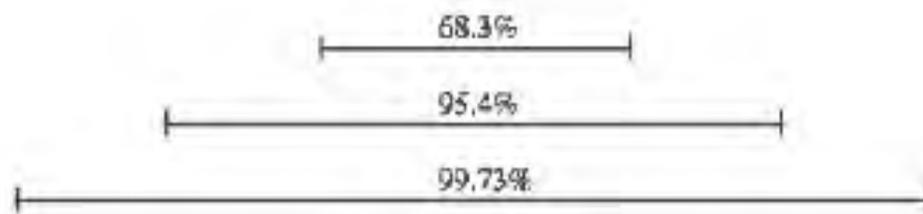
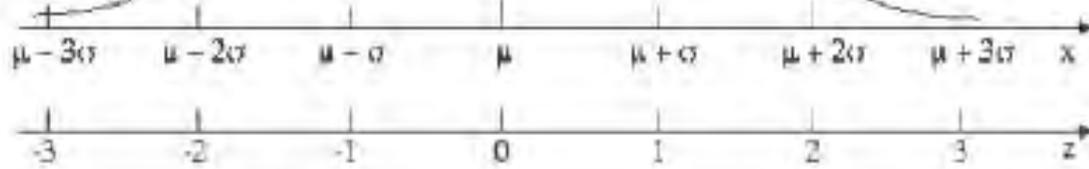


$$p(x) = \frac{e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi}\sigma}$$



$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}}$$

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$



# Variabile z

**x è una variabile normale: la popolazione a cui appartiene ha  $\mu$ ,  $\sigma$**

$$z = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma} \quad \text{Variabile z standardizzata}$$

$\bar{x}$  **Media del campione**

$\mu$  **Media della popolazione**

$\sigma$  **Deviazione standard della popolazione**

### Esempio di uso della variabile z

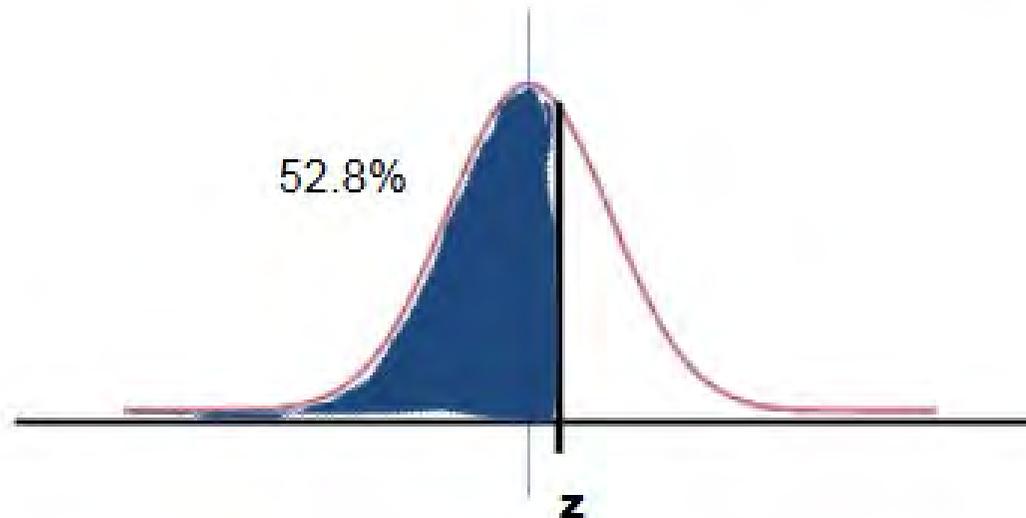
Valori **prima** della regolazione della macchina dosatrice

Media  $\bar{x} = 0.507$  ml,  $s \approx \sigma = 0.1$  ml,  $N = 100$

$$z = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma} = \frac{0.507 - 0.5}{0.1} = \frac{0.007}{0.1} = 0.07$$

Proporzione della popolazione

che si trova a sinistra di  $z = 0.07$  (tabulata) = 0.52790.



z	Seconda cifra decimale di z									
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	0.50000	0.50399	0.50798	0.51197	0.51595	0.51994	0.52392	0.52790	0.53188	0.53586
0.1	0.53983	0.54380	0.54776	0.55172	0.55567	0.55962	0.56356	0.56749	0.57142	0.57535
0.2	0.57926	0.58317	0.58706	0.59095	0.59483	0.59871	0.60257	0.60642	0.61026	0.61409
0.3	0.61791	0.62172	0.62552	0.62930	0.63307	0.63683	0.64058	0.64431	0.64803	0.65173
0.4	0.65542	0.65910	0.66276	0.66640	0.67003	0.67364	0.67724	0.68082	0.68439	0.68793
0.5	0.69146	0.69497	0.69847	0.70194	0.70540	0.70884	0.71226	0.71566	0.71904	0.72240
0.6	0.72575	0.72907	0.73237	0.73565	0.73891	0.74215	0.74537	0.74857	0.75175	0.75490
0.7	0.75804	0.76115	0.76424	0.76730	0.77035	0.77337	0.77637	0.77935	0.78230	0.78524
0.8	0.78814	0.79103	0.79389	0.79673	0.79955	0.80234	0.80511	0.80785	0.81057	0.81327
0.9	0.81594	0.81859	0.82121	0.82381	0.82639	0.82894	0.83147	0.83398	0.83646	0.83891
1.0	0.84134	0.84375	0.84614	0.84849	0.85083	0.85314	0.85543	0.85769	0.85993	0.86214
1.1	0.86433	0.86650	0.86864	0.87076	0.87286	0.87493	0.87698	0.87900	0.88100	0.88298
1.2	0.88493	0.88686	0.88877	0.89065	0.89251	0.89435	0.89617	0.89796	0.89973	0.90147
1.3	0.90320	0.90490	0.90658	0.90824	0.90988	0.91149	0.91308	0.91466	0.91621	0.91774
1.4	0.91924	0.92073	0.92220	0.92364	0.92507	0.92647	0.92785	0.92922	0.93056	0.93189
1.5	0.93319	0.93448	0.93574	0.93699	0.93822	0.93943	0.94062	0.94179	0.94295	0.94408
1.6	0.94520	0.94630	0.94738	0.94845	0.94950	0.95053	0.95154	0.95254	0.95352	0.95449
1.7	0.95543	0.95637	0.95728	0.95818	0.95907	0.95994	0.96080	0.96164	0.96246	0.96327
1.8	0.96407	0.96485	0.96562	0.96638	0.96712	0.96784	0.96856	0.96926	0.96995	0.97062
1.9	0.97128	0.97193	0.97257	0.97320	0.97381	0.97441	0.97500	0.97558	0.97615	0.97670
2.0	0.97725	0.97778	0.97831	0.97882	0.97932	0.97982	0.98030	0.98077	0.98124	0.98169
2.1	0.98214	0.98257	0.98300	0.98341	0.98382	0.98422	0.98461	0.98500	0.98537	0.98574
2.2	0.98610	0.98645	0.98679	0.98713	0.98745	0.98778	0.98809	0.98840	0.98870	0.98899
2.3	0.98928	0.98956	0.98983	0.99010	0.99036	0.99061	0.99086	0.99111	0.99134	0.99158
2.4	0.99180	0.99202	0.99224	0.99245	0.99266	0.99286	0.99305	0.99324	0.99343	0.99361
2.5	0.99379	0.99396	0.99413	0.99430	0.99446	0.99461	0.99477	0.99492	0.99506	0.99520
2.6	0.99534	0.99547	0.99560	0.99573	0.99585	0.99598	0.99609	0.99621	0.99632	0.99643
2.7	0.99653	0.99664	0.99674	0.99683	0.99693	0.99702	0.99711	0.99720	0.99728	0.99736
2.8	0.99744	0.99752	0.99760	0.99767	0.99774	0.99781	0.99788	0.99795	0.99801	0.99807
2.9	0.99813	0.99819	0.99825	0.99831	0.99836	0.99841	0.99846	0.99851	0.99856	0.99861
3.0	0.99865	0.99869	0.99874	0.99878	0.99882	0.99886	0.99889	0.99893	0.99896	0.99900
3.1	0.99903	0.99906	0.99910	0.99913	0.99916	0.99918	0.99921	0.99924	0.99926	0.99929
3.2	0.99931	0.99934	0.99936	0.99938	0.99940	0.99942	0.99944	0.99946	0.99948	0.99950
3.3	0.99952	0.99953	0.99955	0.99957	0.99958	0.99960	0.99961	0.99962	0.99964	0.99965
3.4	0.99966	0.99968	0.99969	0.99970	0.99971	0.99972	0.99973	0.99974	0.99975	0.99976
3.5	0.99977	0.99978	0.99978	0.99979	0.99980	0.99981	0.99981	0.99982	0.99983	0.99983
3.6	0.99984	0.99985	0.99985	0.99986	0.99986	0.99987	0.99987	0.99988	0.99988	0.99989
3.7	0.99989	0.99990	0.99990	0.99990	0.99991	0.99991	0.99992	0.99992	0.99992	0.99992
3.8	0.99993	0.99993	0.99993	0.99994	0.99994	0.99994	0.99994	0.99995	0.99995	0.99995
3.9	0.99995	0.99995	0.99996	0.99996	0.99996	0.99996	0.99996	0.99996	0.99997	0.99997

**Per questi stessi dati, si può calcolare l'Intervallo di Confidenza prima della regolazione della macchina**

**Media= 0.507 ml,  $s \sim \sigma = 0.1\text{ml}$ ,  $N=100$**

$$\bar{x} - z \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}} < \mu < \bar{x} + z \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\text{Errore standard della media del campione} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{0.1}{\sqrt{100}} = \frac{0.1}{10} = 0.01$$

$$0.507 - 2.58 \times 0.01 < \mu < 0.507 + 2.58 \times 0.01$$

**Intervallo di confidenza al 99% di probabilità**

$$0.507 - 0.0258 < \mu < 0.507 + 0.0258 \Rightarrow 0.481 < \mu < 0.533$$

**Limiti di confidenza al 99% di probabilità**

**Livello di confidenza al 99% di probabilità,  $z = 2.58$**

livello di conf.

90%

95%

99%

$\alpha$

0.10

0.05

0.01

$z_{\alpha}$

1.65

1.96

2.58

**... e dopo la regolazione della macchina:**

**Media= 0.550 ml,  $s \sim \sigma = 0.01$ ml, N=100**

$$\text{Errore standard della media} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{0.01}{\sqrt{100}} = \frac{0.01}{10} = 0.001$$

Livello di confidenza 99%,  $z = 2.58$

Intervallo di confidenza (99%)

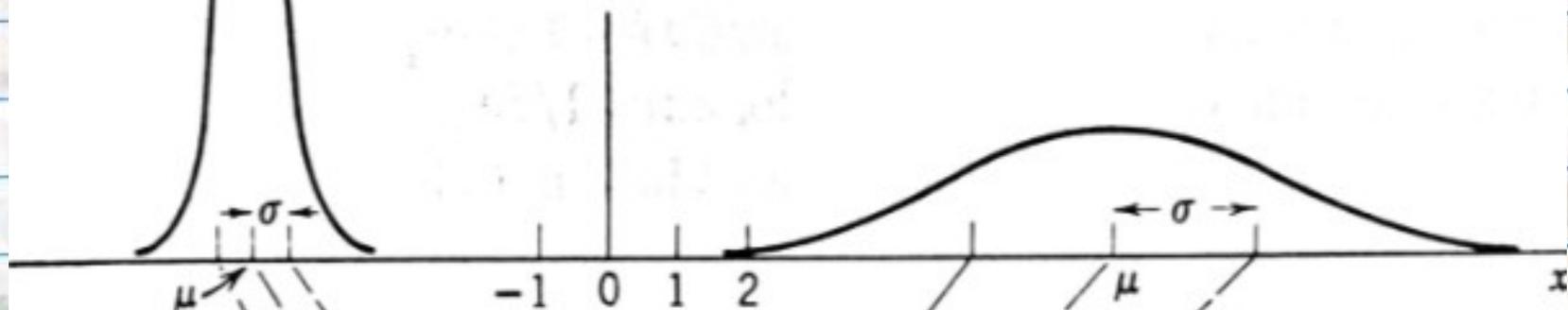
$$x - z \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}} < \mu < x + z \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$0.550 - 2.58 \times 0.001 < \mu < 0.550 + 2.58 \times 0.001$$

$$0.54742 < \mu < 0.55258 \Rightarrow 0.547 < \mu < 0.553$$

### Variabile normale generica

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

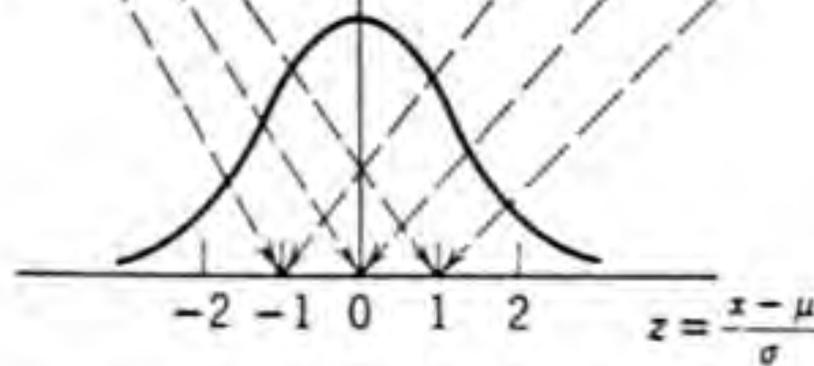


### Variabile normale standardizzata

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}z^2}$$

Questa volta é più slanciata

Questa volta é più piatta



Wonnacott T.H.-Wonnacott R.J.,  
Introduzione alla statistica.  
FrancoAngeli Ed., 13a edizione,  
Milano 2002. p.91

# T di Student

Quando si ha un campione poco numeroso, costituito da  $N$  misurazioni indipendenti ( $N < 30$ ) estratte da una popolazione normale con media  $\mu$  e deviazione standard stimata  $s$ , allora la quantità

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\left( \frac{s}{\sqrt{N}} \right)}$$

Ha una distribuzione  $t$  di Student con  $N-1$  gradi di libertà, indicata con  $t_{N-1}$ .

# T di Student

Quando il valore di  $N$  è sufficientemente grande ( $N \gg 30$ ), la distribuzione della quantità  $t$  è molto prossima alla distribuzione normale, così la curva normale può essere utilizzata al posto della  $t$  di Student.

# T di Student

**t di Student**      deviazione standard dei  
valori misurati

media dei valori misurati

**Intervallo di Fiducia (I.F.) per  $\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{N-1} \cdot s}{\sqrt{N}}$**

Numero delle misure

$$\bar{x} - t_{N-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{N}} \leq \mu \leq \bar{x} + t_{N-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{N}}$$

### **Esempio. Calcolo dell'intervallo di confidenza con t di Student**

**Determinazione di API in sacche di infusione.**

**La Farmacia Ospedaliera prepara un lotto di 20 sacche da 0.5L.**

**Si prelevano 5 campioni e si ottengono i seguenti risultati:**

**Conc. API (mg/L) 24.3; 25.3; 25.0; 24.7; 25.1.**

**Determinare l'intervallo di confidenza della concentrazione di**

**API nel campione (P= 95%).  $t_{(2code, 0.05, 4)} = 2.776$ ;**

**Conc. API media = 24.9 mg/L; s = 0.380295 mg/L ; N=5;**

$$\bar{X} - t_{N-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{N}} \leq \mu \leq \bar{X} + t_{N-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{N}}$$

$$IF_{(95\%,4,2code)} = \bar{X} \pm 2.776 \cdot \frac{0.380295}{\sqrt{5}} = 0.472199$$

$$24.9 - 0.472199 < [API] < 24.9 + 0.472199 \text{ (mg/L)}$$

$$24.4 < [API] < 25.3 \text{ mg/L}$$

**Esempio.** Stabilire se la media di 4 misure in una preparazione di soluzione ipertonica di NaCl in acqua corrisponde con il valore atteso di 3.19 g/l stimato sulla base delle informazioni ottenute in produzione. Media = 3.26, s = 0.41, N=4.

Al livello di fiducia del 95%, per N-1 = 3 gradi di libertà,  $t_{\text{tab}} = 3.182$

$$t_{\text{calc}} = \frac{x - \mu}{\left(\frac{s}{\sqrt{N}}\right)} = \frac{3.26 - 3.19}{\left(\frac{0.41}{\sqrt{4}}\right)} = \frac{0.07}{0.205} = 0.341$$

$$t_{\text{calc}} = 0.341 < t_{\text{tab}} = 3.182 \text{ (95\%)}$$

⇒ la differenza **NON** è **STATISTICAMENTE SIGNIFICATIVA**  
al livello di probabilità del 95%

### CONCLUSIONI

Al livello di fiducia del 95%, i  
i due dati non sono diversi

La probabilità di commettere un  
errore nel trarre questa  
conclusione è del 5%

## Rappresentazione grafica del significato dell'intervallo di fiducia per livelli di probabilità diversi



## Esempio di applicazione dell'intervallo di confidenza e significato del risultato

**Prima misura: 0.85 g/l**

**Seconda misura (5 min dopo la prima): 0.78 g/l**

**Media = 0.82 g/l, s = 0.05 g/l, N = 2, gradi di libertà = 1**

**Con quale grado di fiducia posso credere alla diagnosi di ebbrezza fatta sulla base di questi dati?**

<b>Livello di fiducia (%)</b>	<b>t di Student</b>	<b>Intervallo di fiducia della media <math>\min &lt; \mu &lt; \max</math> (g/l)</b>
<b>75%</b>	<b>2.414</b>	<b><math>0.73 &lt; \mu &lt; 0.90</math></b>
<b>80%</b>	<b>3.078</b>	<b><math>0.71 &lt; \mu &lt; 0.92</math></b>
<b>90%</b>	<b>6.314</b>	<b><math>0.59 &lt; \mu &lt; 1.04</math></b>
<b>95%</b>	<b>12.706</b>	<b><math>0.37 &lt; \mu &lt; 1.26</math></b>

**I valori misurati di alcol etilico nel sangue sono: 0.85 e 0.78 g/l, media = 0.82 g/l, deviazione standard del campione  $s = 0.05$  g/l (ma scarto tipo della apparecchiatura  $< 1.5\%$  del valore misurato).**

**Con quale grado di fiducia accetto la diagnosi di ebbrezza fatta sulla base di questi dati? In altre parole, il risultato della misura e' compatibile con il superamento del valore limite di legge che considero come valore vero?**

**$N=2$ ,  $x$  = valore oltre il quale c'è la sanzione 1) 0.5, 2) 0.79, 3) 1.49**

**Per scoprirlo si determina la  $t_{\text{calcolata}}$  e la si confronta con la  $t_{\text{tabulata}}$ .**

$$t_{\text{calcolata}} = \frac{0.82 - 0.50}{0.05} \cdot \sqrt{2} = 9.0496$$

**In tabella per  $N-1 = 1$  gradi di libertà**

$$t_{\text{calcolata}} = \frac{0.82 - 0.79}{0.05} \cdot \sqrt{2} = 0.8485$$

**Probabilità del 95%,  $t_{\text{tabulata}} = 12.706$**

**Probabilità del 90%,  $t_{\text{tabulata}} = 6.314$**

$$t_{\text{calcolata}} = \frac{|0.82 - 1.49|}{0.05} \cdot \sqrt{2} = 18.950$$

## Valori della $t$ di Student per vari livelli di probabilita'

Gradi di liberta'	Livello di fiducia (%)						
	50	90	95	98	99	99,5	99,9
1	1,000	6,314	12,706	31,821	63,657	127,32	636,619
2	0,816	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	31,598
3	0,765	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	12,924
4	0,741	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	8,610
5	0,727	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	6,869
6	0,718	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,959
7	0,711	1,895	2,365	2,998	3,500	4,029	5,408
8	0,706	1,860	2,306	2,896	3,355	3,832	5,041
9	0,703	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,781
10	0,700	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,587
15	0,691	1,753	2,131	2,602	2,947	3,252	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,646
40	0,681	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,551
50	0,679	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,460
120	0,677	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,373
$\infty$	0,674	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,291

Gradi di liberta' =  $N - 1$

# Confronto tra due medie

Come decidere se i risultati di due serie di misure sono uguali o differenti tra loro

Caso I – Le due serie di misure hanno varianza uguale

Caso II – Le due di misure hanno varianze differenti

# Test F per il confronto delle varianze

Risponde al quesito: le due varianze sono significativamente diverse?

$$F_{\text{calcolata}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Va messa la varianza più grande al numeratore, in modo che F sia maggiore o uguale a 1.

**Esempio: un vostro collega afferma che un nuovo metodo (metodo M) è «migliore» perché più preciso di quello che state usando da tempo (metodo P). Eseguite 8 misure dello stesso campione con entrambi i metodi e si ottengono i risultati riportati in tabella.**

<b>Metodo</b>	<b>Media (mg/ml)</b>	<b>Deviazione standard (mg/ml)</b>	<b>Numero di prove</b>
<b>P</b>	<b>72</b>	<b>3.35</b>	<b>8</b>
<b>M</b>	<b>72</b>	<b>2.09</b>	<b>8</b>

$$F_{\text{calc}} = (3.31)^2 / (2.09)^2 = 2.569$$

$$F_{\text{crit}}(0.05; 7; 7) = 3.787$$

$$F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}} \Rightarrow \text{non posso rifiutare } H_0$$

I due metodi hanno precisione non diversa al 95% di probabilità

**Tabella 4-5** Valori critici di  $F = s_1^2/s_2^2$  al livello di fiducia del 95%

Gradi di libertà per $s_2$	Gradi di libertà per $s_1$													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	30	$\infty$
2	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,84	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,62	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,75	5,63
5	5,70	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,50	4,36
6	5,14	4,75	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,81	3,67
7	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,58	3,51	3,44	3,38	3,23
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,08	2,93
9	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,86	2,71
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,84	2,77	2,70	2,54
11	3,98	3,59	3,36	3,20	3,10	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,57	2,40
12	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,47	2,30
13	3,81	3,41	3,18	3,02	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,38	2,21
14	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,31	2,13
15	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,25	2,07
16	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,19	2,01
17	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,15	1,96
18	3,56	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,11	1,92
19	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,07	1,88
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,04	1,84
30	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,84	1,62
$\infty$	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,46	1,00

Gradi di libertà' = N-1

# Confronto di due medie indipendenti - I

Varianze non significativamente differenti

Due serie di  $N_1$  e  $N_2$  dati, con medie  $\bar{x}_1$  e  $\bar{x}_2$  e varianze  $s^2_1$  e  $s^2_2$  non significativamente differenti tra loro

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{pooled}} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}}}$$

$$s_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{s^2_1 \cdot (N_1 - 1) + s^2_2 \cdot (N_2 - 1)}{(N_1 - 1) + (N_2 - 1)}}$$

# Confronto di due medie indipendenti -II

Varianze significativamente differenti

Due serie di  $N_1$  e  $N_2$  dati, con medie  $\bar{x}_1$  e  $\bar{x}_2$  e varianze  $s_1^2$  e  $s_2^2$  significativamente differenti tra loro

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}}$$

$$\nu = \frac{(T_1 + T_2)^2}{\frac{T_1^2}{N_1 + 1} + \frac{T_2^2}{N_2 + 1}}$$

$$\text{con } T_i = \frac{s_i}{N_i}$$

$$i = 1, 2$$

### **Esempio**

**Si determina la teofillina in compresse di un preparato antiasmatico.**

**L'analisi della soluzione solforica ottenuta dopo macinazione e solubilizzazione di 3 compresse ha dato i seguenti risultati espressi in  $\text{moli} \cdot 10^{-5}/\text{l}$**

**4.6570; 5.0450; 5.0333; 4.9090; 5.2511; 5.0718**

**L'analisi è stata ripetuta su altre 3 compresse e sono stati ottenuti i risultati**

**4.9630; 5.3901; 5.4007; 5.1730; 5.2202; 8.5802.**

**Verificare se la concentrazione di teofillina risulta differente nelle due serie di misure.**