

**Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická**

Katedra analytické chemie

**ANOVA a Zákon propagace chyb u
jednorozměrných dat**

Obsah

PŘÍKLAD 1 : JEDNOROZMĚRNÁ ANOVA (ADSTAT).....	3
ZADÁNÍ :	3
<i>Data a podmínky :</i>	3
PROGRAM :	3
ŘEŠENÍ :	3
<i>Detekce vlivných bodů, (Vybočující a odlehlé body)</i>	3
<i>Zkouška transformace</i>	3
ZÁVĚR :	4
PŘÍKLAD 2 : DVOJROZMĚRNÁ ANOVA BEZ OPAKOVÁNÍ (ADSTAT)	5
ZADÁNÍ :	5
<i>Data a podmínky :</i>	5
PROGRAM :	5
ŘEŠENÍ :	5
<i>Transformace :</i>	5
ZÁVĚR :	6
PŘÍKLAD 3 : DVOJROZMĚRNÁ ANOVA S OPAKOVÁNÍM (ADSTAT)	7
ZADÁNÍ :	7
<i>Data a podmínky :</i>	7
PROGRAM :	7
ŘEŠENÍ :	7
<i>Zkouška transformace</i>	7
ZÁVĚR :	7
PŘÍKLAD 4 : PROPAGACE NEJISTOT (ADSTAT).....	9
ZADÁNÍ :	9
<i>Data :</i>	9
PROGRAM :	9
ŘEŠENÍ :	9
ZÁVĚR :	9

Příklad 1 : Jednorozměrná ANOVA (ADSTAT)**Zadání :**

Tři chemici (faktor A) provedli porovnávací stanovení Ni v legované oceli (ČSN 417246). Vyšetřete, zda všichni dospěli ke stejnému výsledku, i když provedli jiný počet opakování analýz.

Data a podmínky :

Hladina významnosti alfa : 0.050
 Počet úrovní faktoru A,k : 3
 Total size $n = n[1] + n[2] + \dots + n[k]$: 14
 Velikost n[1]=4 n[2]=5 n[3]=5

Tabulka č. 1 Obsah Ni v oceli [%] :

Opakování	Chemici		
	A	B	C
1	9,589	9,553	9,482
2	9,523	9,614	9,499
3	9,545	9,549	9,522
4	9,532	9,600	9,513
5	-----	9,613	9,455

Program :

ADSTAT: Analýza rozptylu: Anova #1

Řešení :

Z údajů v tabulce č.1 lze určit odhady sloupcových průměrů μ_i , celkového průměru μ a efektů α . Tyto vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce č.2. Jednotlivé součty čtverců a složky rozptylu jsou sumarizovány v tabulce č.3. Vícenásobné porovnání (Scheffeho procedura) je uvedeno v tabulce č.4.

Tabulka č. 2 Průměry a úrovně efektů :

Úroveň	Průměr	Efekt	Hii
1	9,5472	0,0048332	0,25
2	9,5858	0,043384	0,20
3	9,4942	-0,048217	0,20
Celkový průměr : 9,5424		Reziduální rozptyl : 0,00087003	

Detekce vlivných bodů, (Vybočující a odlehlé body)

Odlehlé : Žádné

Vybočující : Žádné

Tabulka č. 3 ANOVA :

H0 : Efekty faktoru A jsou nulové, HA: ... nejsou nulové

Kvantil $F(1-\alpha, k-1, n-k) = 3,982$

Zdroj rozptylu	Stupně Volnosti	Součet Čtverců	Průměrný Čtverec	Testovací Kritérium	Závěr H0 je	Spočtená Hlad. Výz.
Mezi úrovněmi	k-1=2	0,021128	0,010564	12,142	Zamítnuta	0,002
Rezidua	n-k=11	0,0095704	0,00087003			
Celkový	n-1=13	0,030699	0,0023614			

Tabulka č. 4 Vícenásobné porovnání (Scheffeho procedura) :

Hypotéza H0	Průměrný párový Rozdíl	Meze konfidenčního intervalu		Závěr
		Dolní	Horní	
$P_1 = P_2$	-0,039	-0,094	0,017	Akceptována
$P_1 = P_3$	0,053	-0,003	0,109	Akceptována
$P_2 = P_3$	0,092	0,039	0,144	Zamítnuta

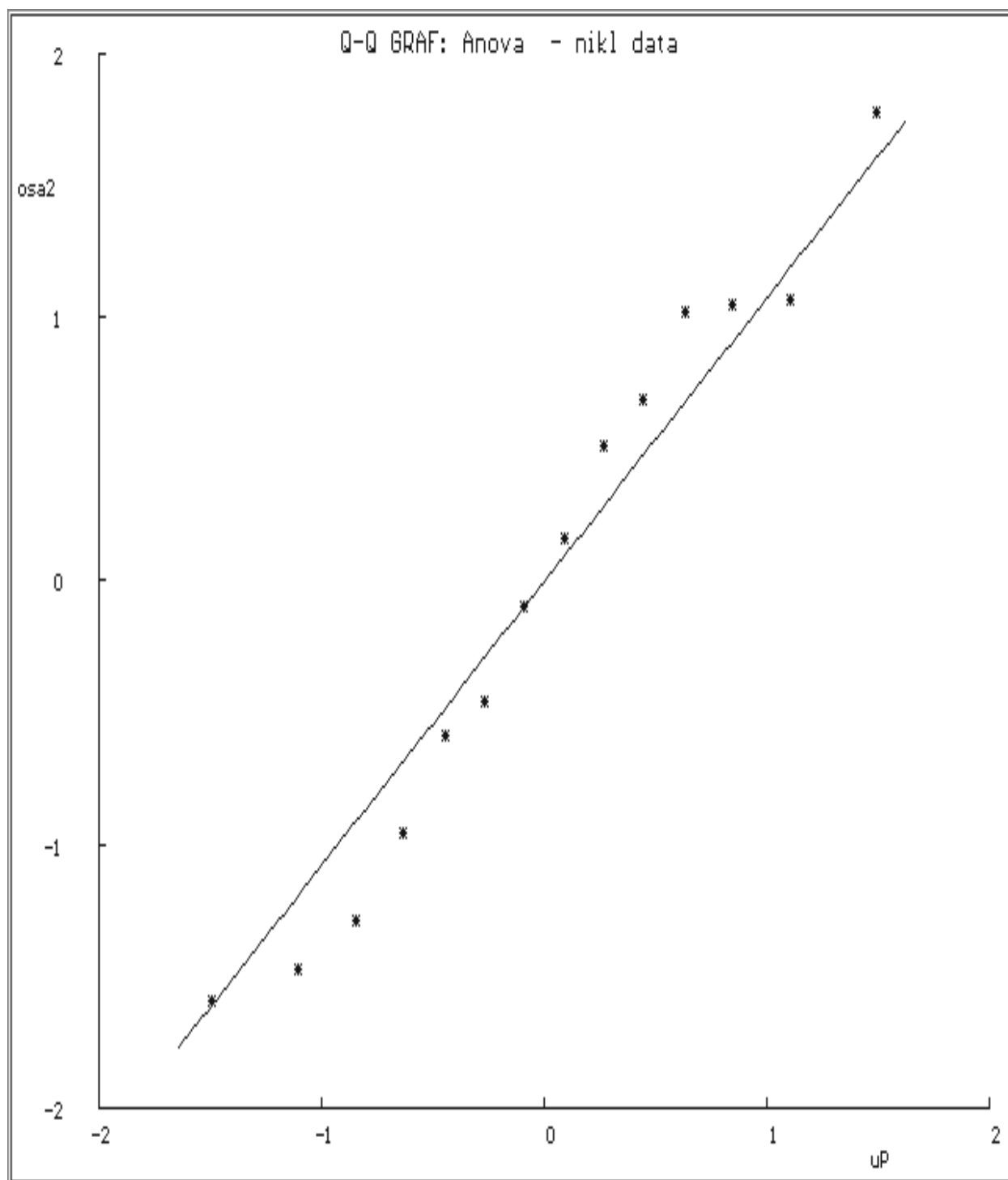
Zkouška transformace

Korelační koeficient, R : 0,993

Závěr :

Testovací kritérium se rovná 12,142. Z Q-Q grafu (Obrázek č.1) je patrné, že lze přijmout přibližný předpoklad normality, ale protože korelační koeficient je 0,993 (není blízký nule), pokusíme se zlepšit rozdělení dat ve smyslu přiblížení k normalitě použitím logaritmické transformace.

Po transformaci se testovací kritérium rovná 12,160. Transformace se neprojevila statisticky významně. Protože je testovací kritérium vyšší než Kvantil $F(1-\alpha, k-1, n-k) = 3,982$ je nutné zamítnout hypotézu H_0 . Z toho vyplývá, že chemik má vliv na stanovení Ni v oceli. (Statisticky významný rozdíl je mezi chemikem P2 a P3)

Obrázek č. 1 Q-Q graf

Příklad 2 : Dvojrozměrná ANOVA bez opakování (ADSTAT)**Zadání :**

Jako kontrolní vzorek pro gravimetrické stanovení obsahu nerozpuštěných látek (NL) bylo určeno stanovení obsahu NL v roztoku mikrokristalické celulózy. Tři laborantky (Faktor A) naředí zásobní roztok o koncentraci 500mg/l NL na koncentraci kontrolního vzorku 50 mg/l a ten posléze analyzují dle předpisu. K přípravě kontrolního roztoku bylo použito těchto druhů kalibrovaného odměrného skla (Faktor B) :

1. odměrná baňka 50 ml
2. odměrná baňka 100 ml
3. odměrný válec 50 ml

Ověřte, zda na přípravu kontrolního vzorku má vliv laborantka (faktor A) nebo laboratorní sklo (faktor B).

Data a podmínky :

Hladina významnosti alfa : 0.050

Metoda analýzy : Nejmenší čtverce

Tabulka č. 5 Koncentrace kontrolního vzorku [mg/l]

	sklo		
Laborantka	1	2	3
1	50,5	50,2	51,0
2	49,5	49,35	48,4
3	50,6	50,65	51,25

Program :

ADSTAT: Analýza rozptylu: Anova #2P

Řešení :

Z údajů v tabulce č. 5 vyčíslíme průměry a efekty srovnání. Tyto vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 6.

Tabulka č. 6 Průměry a úrovně efektů

Faktor A			Faktor B		
Úroveň	Průměr	Efekt	Úroveň	Průměr	Efekt
1	50,567	0,40556	1	50,200	0,038888
2	49,083	-1,0778	2	50,067	-0,094444
3	50,833	0,67222	3	50,217	0,055556
Celkový průměr		: 50,161	Reziduální rozptyl		: 0,41981

Tukeyho C = 3,9297

Tabulka č. 7 ANOVA pro model Tukeyho interakcí

H0 : Efekty faktoru A jsou nulové, HA: ... nejsou nulové Kvantil F(1-alfa,n-1,mn -m-n) = 9,552

H0 : Efekty faktoru B jsou nulové, HA: ... nejsou nulové Kvantil F(1-alfa,m-1, mn -m-n) = 9,552

H0 : Interakce I je nulová, HA: ... není nulová Kvantil F(1-alfa,1,mn-m-n) = 10,128

(Zde I znamená efekt Tukeyho interakce)

Zdroj rozptylu	Stupně Volnosti	Součet Čtverců	Průměrný Čtverec	Testovací Kritérium	Závěr H0 je	Spočtená Hlad. Výz.
Mezi úrovněmi A	n-1=2	5,3339	2,6669	6,353	Akceptována	0,083
Mezi úrovněmi B	m-1=2	0,040555	0,020278	0,048	Akceptována	0,954
Interakce	1	0,37117	0,37117	0,884	Akceptována	0,416
Rezidua	mn-m-n=3	1,2594	0,41981			
Celkový	mn-1=8	6,6339	0,82924			

Transformace :

Odhad mocninné transformace : -196,12

Rozptyl odhadu transformace : 32961

Akceptovatelný interval : (-377,67; -14,568)

Závěr :

Akceptovatelný interval neobsahuje +1, proto provedeme transformaci.

Test. kritérium Faktor A se rovná 6,353 po transformaci 6,295 - Kvantil $F(1-\alpha, n-1, mn-m-n) = 9,552$.

Protože je Test. Kritérium Faktoru A menší než Kvantil $F(1-\alpha, n-1, mn(o-1))$ faktor A je nevýznamný.

Test. kritérium mezi úrovněmi B se rovná 0,048 po transformaci 0,043 - Kvantil $F(1-\alpha, m-1, mn(o-1)) = 9,552$

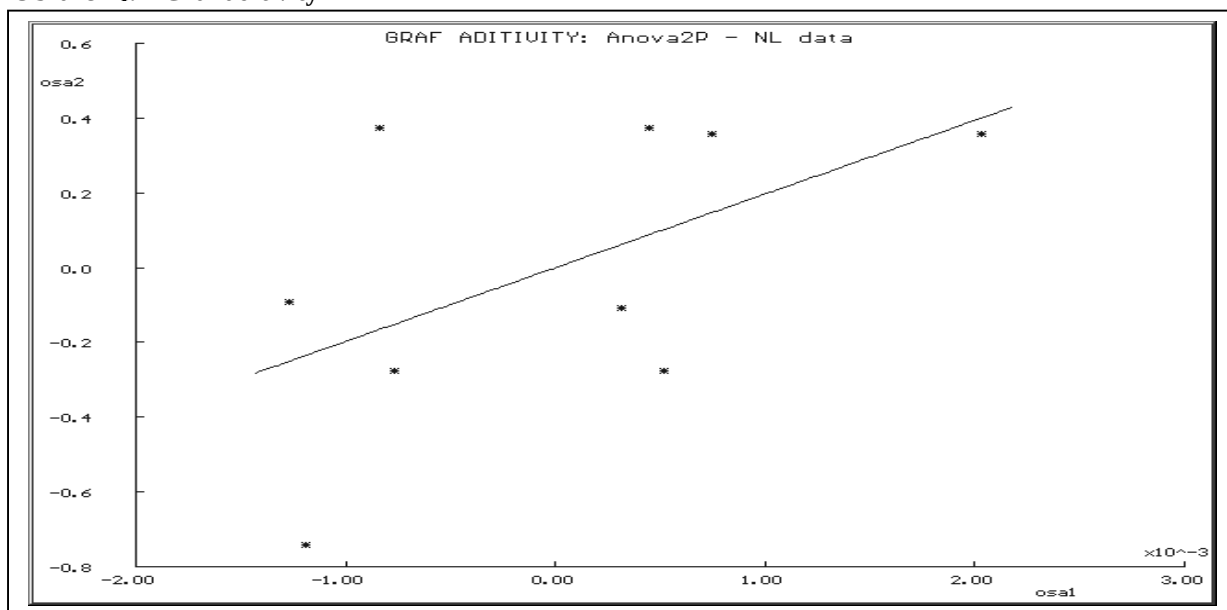
Protože je Test. Kritérium Faktoru B menší než Kvantil $F(1-\alpha, m-1, mn(o-1))$ faktor B je nevýznamný.

Test. kritérium pro Interakci se rovná 0,884 po transformaci 0,665 - Kvantil $F(1-\alpha, (n-1)(m-1), nm(o-1)) = 10,128$
Protože je Test. Kritérium pro Interakci menší než Kvantil $F(1-\alpha, (n-1)(m-1), nm(o-1))$ není mezi nimi žádný skrytý vztah.

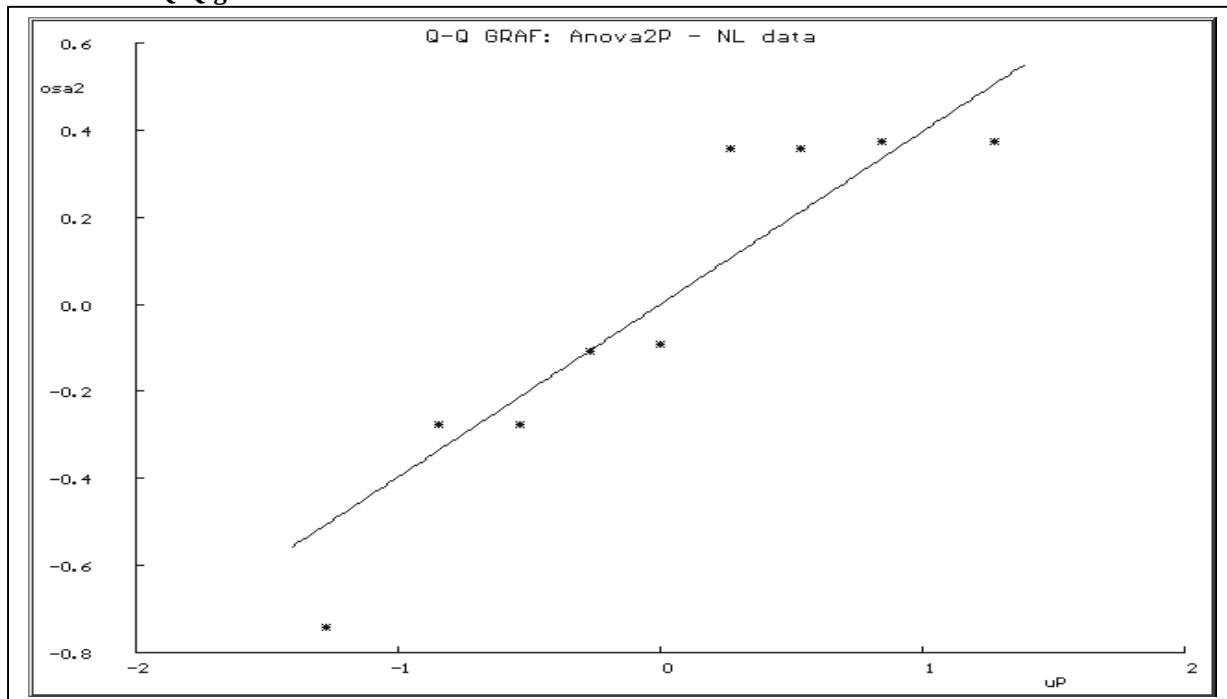
Transformace se neprojevila statisticky významně.

Bylo prokázáno, že na přípravu kontrolního vzorku nemá statisticky významný vliv Laborantka (faktor A) ani laboratorní sklo (faktor B).

Obrázek č. 2 Graf aditivity



Obrázek č. 3 Q-Q graf



Příklad 3 : Dvojrozměrná ANOVA s opakováním (ADSTAT)

ANOVA pro dvojné třídění s pevnými efekty se stejným počtem pozorování

Zadání :

Na přístrojích CECIL a MERCK, P_1 a P_2 (faktor B) pracují dvě laborantky L_1 a L_2 (faktor A) a stanovují obsah dišičnanů v roztoku KNO_3 . Na každém přístroji provedla každá laborantka tři opakovaná měření. Ověřte, zda na výsledek analýzy má vliv laborantka nebo přístroj.

Data a podmínky :

Hladina významnosti alfa : 0.050

Počet úrovní parametru A,n : 2

Počet úrovní parametru B,m : 2

Počet opakování v jedné buňce : 3

Pro každou úroveň faktorů A a B je měření 3 krát opakováno.

Hodnoty obsahu KNO_3 naměřené dvěma laboranty na dvou přístrojích jsou uvedeny v tabulce č.5.**Tabulka č. 8 Obsah KNO_3 [mg/l] :**

	P_1	P_2
L_1	39,20	39,10
	38,00	38,90
	37,80	38,50
L_2	38,90	38,70
	38,10	38,20
	37,70	38,65

Program :

ADSTAT: Analýza rozptylu: Anova #2B

Řešení :

Z údajů v tabulce č.8 lze určit průměry,úrovně efektů, celkový průměr a reziduální rozptyl. Tyto vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulceč.9. Jednotlivé součty čtverců a složky rozptylu jsou sumarizovány v tabulceč.10.

Tabulka č. 9 Průměry a úrovně efektů :

Faktor A			Faktor B		
Úroveň	Průměr	Efekt	Úroveň	Průměr	Efekt
1	38,583	0,10417	1	38,283	-0,19583
2	38,375	-0,10417	2	38,675	0,19583
Celkový průměr : 38,479			Reziduální rozptyl : 0,27896		

Tabulka č. 10 ANOVA pro model s interakcemi faktorů A, B :

H_0 : Efekty faktoru A jsou nulové, H_A : ... nejsou nulové Kvantil $F(1-\alpha, n-1, mn(o-1)) = 5,318$

H_0 : Efekty faktoru B jsou nulové, H_A : ... nejsou nulové Kvantil $F(1-\alpha, m-1, mn(o-1)) = 5,318$

H_0 : Interakce I je nulová, H_A : ... není nulová Kvantil $F(1-\alpha, (n-1)(m-1), nm(o-1)) = 5,318$

(Zde I znamená efekty interakcí A a B dohromady)

Zdroj rozptylu	Stupně Volnosti	Součet Čtverců	Průměrný Čtverec	Testovací Kritérium	Závěr H_0 je	Spočtená Hlad. Výz.
Mezi úrovněmi A	$n-1=1$	0,13021	0,13021	0,467	Akceptována	0,514
Mezi úrovněmi B	$m-1=1$	0,46021	0,46021	1,650	Akceptována	0,235
Interakce	$(n-1)(m-1)=1$	0,035208	0,035208	0,126	Akceptována	0,732
Rezidua	$mn(o-1)=8$	2,2317	0,27896			
Celkový	$mno-1=11$	2,8573	0,25975			

Zkouška transformace

Korelační koeficient, R : -0,764

Závěr :

Z Q-Q grafu (Obrázek č.4) je patrné, že lze přijmout přibližný předpoklad normality, korelační koeficient je roven -0,764 (není blízky nule), pokusíme se zlepšit rozdělení dat použitím logaritmické transformace.

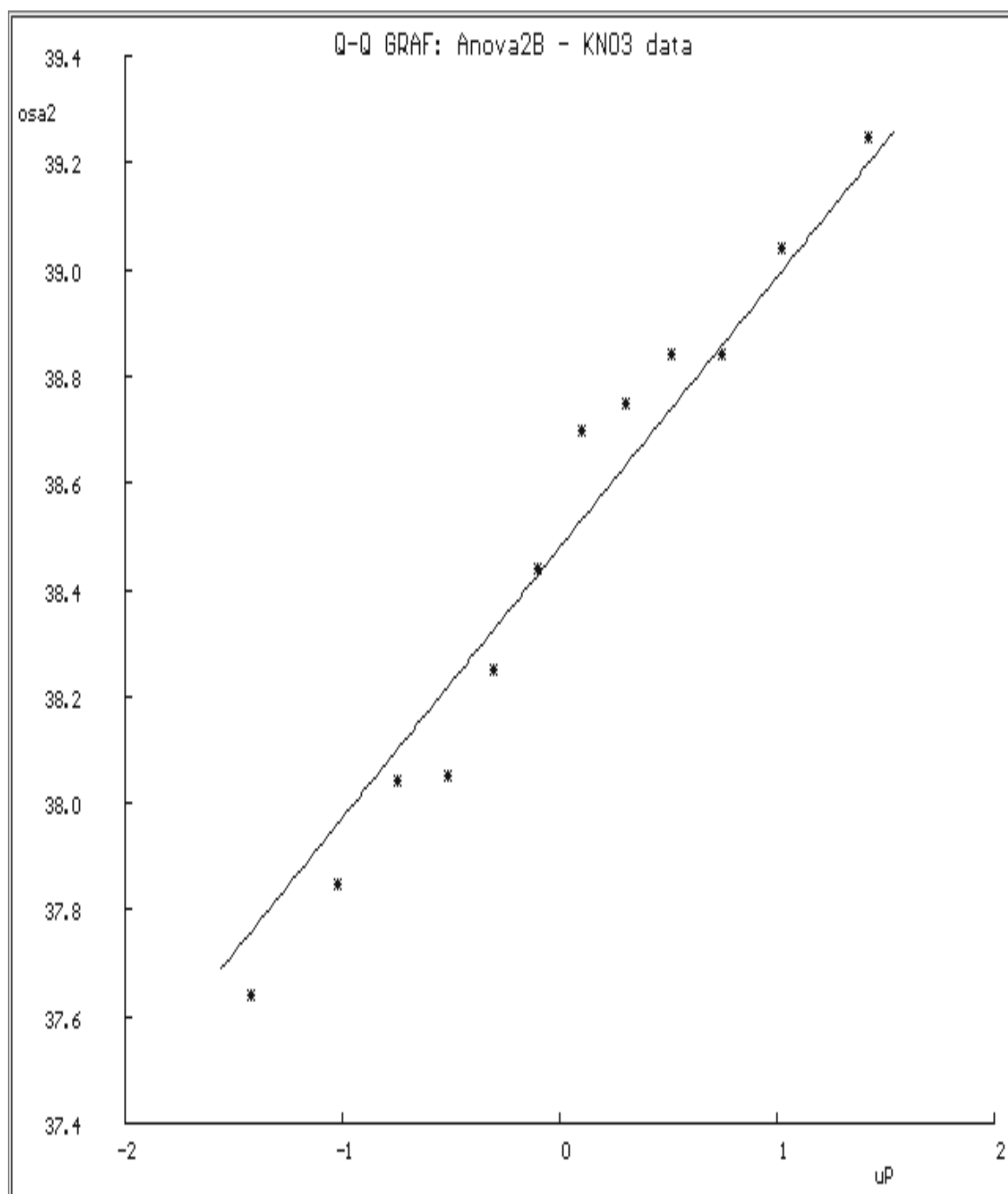
Test. kritérium Faktor A se rovná 0,467 po transformaci 0,460 - Kvantil $F(1-\alpha, n-1, mn(o-1)) = 5,318$.
Protože je Test. Kritérium Faktoru A menší než Kvantil $F(1-\alpha, n-1, mn(o-1))$ faktor A je nevýznamný.

Test. kritérium mezi úrovněmi B se rovná 1,650 po transformaci 1,676 - Kvantil $F(1-\alpha, m-1, mn(o-1)) = 5,318$
Protože je Test. Kritérium Faktoru B menší než Kvantil $F(1-\alpha, m-1, mn(o-1))$ faktor B je nevýznamný.

Test. kritérium pro Interakci se rovná 0,126 po transformaci 0,126 - Kvantil $F(1-\alpha, (n-1)(m-1), nm(o-1)) = 5,318$
Protože je Test. Kritérium pro Interakci menší než Kvantil $F(1-\alpha, (n-1)(m-1), nm(o-1))$ není mezi nimi žádný skrytý vztah.

Bylo prokázáno, že na přesnost stanovení obsahu KNO_3 nemá statisticky významný vliv Laborantka (faktor A) ani přístroj (faktor B).

Obrázek č. 4 Q-Q graf



Příklad 4 : Propagace nejistot (ADSTAT)**Zadání :**

Obsah popela v letku se stanovuje vázkově zahříváním bez přístupu vzduchu při teplotě 950°C. Vzorek se před stanovením vysouší po dobu tří hodin při teplotě 105°C. Do porcelánového kelímku navážíme, na analytických váhách s chybou vážení $s(m) = 0,3$ mg, navážku vychladlého vzorku $m = 1$ g. Žiháme (vzorek zahříváme 60 min. na 950°C, žiháme 120 min. při 950°C. Po vyžihání necháme vzorek vychladnout a zvážíme (m_0). Určete chybu vázkového stanovení, pokud navážka vzorku m a vyvážka popela m_0 jsou v relaci $m_0 = 0,04 \cdot m$.

Data :

$X_1 = 960$

$X_2 = 1000$

Program :

ADSTAT: Jednorozměrná data :Šíření chyb

Řešení :

Pro hmotnostní zlomek w stanovovaného popela v letku v procentech platí $w = 100 \cdot m_0 / m$.

$Z = 100 \cdot (X_1 / X_2)$

Dosazením do rovnice

$$\delta^2(y) \approx \sum_{i=1}^m a_i^2 \delta^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i}^m a_i a_j r_{ij} \delta(x_i) \delta(x_j)$$

získáme vztah :

$$\delta(w) = \sqrt{\delta^2(m_0) + \delta^2(m) - 2 \delta(m_0) \delta(m) r_{m_0m}}$$

Protože se v našem případě jedná o úplnou lineární závislost navážky a vyvážky, bude $r_{m_0m} = 1$ a

$$\delta(w) = \sqrt{\left[\frac{0,3}{960} \right]^2 + \left[\frac{0,3}{1000} \right]^2 - 2 \cdot \frac{0,3}{960} \cdot \frac{0,3}{1000}} = 0,00125 \%$$

Pokud by vyvážka nezávisela na navážce, tj. $r_{m_0m} = 0$, vyjde $\delta(w) = 0,0433 \%$

Střední hodnota w a její rozptyl $s^2(w)$ budou rovněž ovlivněny korelací mezi m_0 a m

Střední hodnota w

Pro $r_{m_0m} = 1$, $w \approx 95,9999 \%$ a pro $r_{m_0m} = 0$, $w \approx 96,0000 \%$

Rozptyl $s^2(w)$

Pro $r_{m_0m} = 1$, $s^2(w) \approx 1,44 \cdot 10^{-6}$ a pro $r_{m_0m} = 0$, $s^2(w) \approx 0,0017294$

Závěr :

Relativní chyba metody $\delta(w)$, kde $r_{m_0m} = 1$ (což je náš případ), se rovná 0,00125 % , v případě kdy $r_{m_0m} = 0$ je relativní chyba metody $\delta(w)$ rovna 0,0433. Kladná korelace mezi navážkou a vyvážkou snižuje relativní chybu metody. Pro dostatečně veliké navážky vzhledem k chybě vážení se na odhadech střední hodnoty w a rozptylu $s^2(w)$ projeví stupeň korelace jen nepatrně.