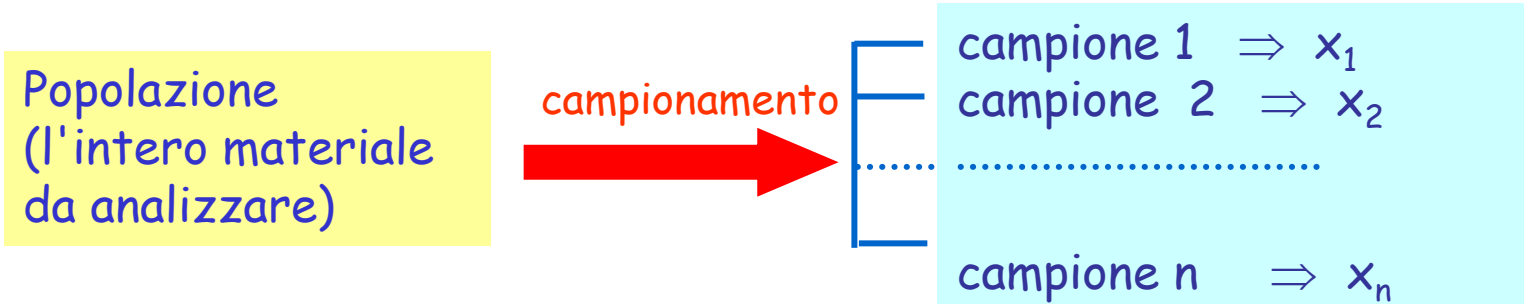
Inferenza statistica ed intervallo di fiducia

In campo analitico la popolazione rappresenta tutto il materiale da analizzare, ad esempio un terreno in cui occorre determinare la quantità di uno ione o di un pesticida, una cisterna contenente un prodotto industriale, ecc.

Poiché è praticamente impossibile analizzare tutto il materiale è necessario raccogliere dei campioni che vengono poi analizzati:



I valori x_1, x_2,...x_n rappresentano il set di dati analitici disponibili dai quali ricavare i parametri campionari $\overline{X}$ (media) e s (deviazione standard)

L'inferenza statistica è la procedura con cui i parametri di popolazione (ossia i valori desiderati) vengono stimati a partire da quelli campionari.

Poiché i parametri campionari hanno essi stessi una distribuzione è possibile valutare per ciascuno di loro un intervallo di valori tale che la probabilità P che il parametro sia compreso in quell'intervallo sia numericamente definita (ad esempio il 90 o 95%).
Più precisamente, ciò significa che se si ricava quell'intervallo a partire da un certo numero di set costituiti da n misure, il parametro di popolazione sarà contenuto nell'intervallo nel P% di casi.

- ✓ Tale intervallo viene definito intervallo di fiducia (confidence interval)
- ✓ i suoi estremi sono i limiti di fiducia
- ✓ il valore di P (di solito espresso come frazione dell'unità, ad esempio 0.95, o in percentuale, ad esempio 95%) è il coefficiente o livello di fiducia
- ✓ il complemento a 1 (o a 100) di P viene detto livello di significatività, indicato con α

Intervallo di fiducia per la media: calcolo nei vari casi

Caso 1: popolazione distribuita normalmente e con varianza (σ^2) **nota**

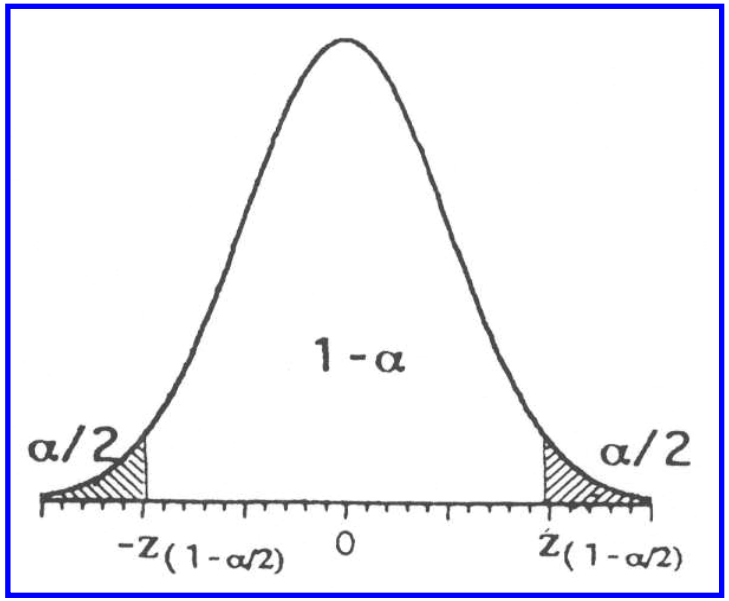
In questo caso la media campionaria, $\overline{X} = \Sigma_i\ x_i/n$, è anch'essa distribuita normalmente, con valore centrale pari alla media di popolazione μ e varianza σ^2/n, ossia:

$$\overline{X} \sim N(\mu, \sigma^2/n)$$

Passando alla curva normale standardizzata, ossia introducendo la variabile:

$$z = \frac{\overline{X} - \mu}{\sigma / \sqrt{n}}$$ si ha: $$z \sim N(0,1)$$

l'intervallo di fiducia corrispondente ad un livello di significatività α si può visualizzare graficamente sulla curva normale standard, tracciandone i limiti:



L'intervallo di fiducia è dunque espresso come:

$$-z_{(1-\alpha/2)} \leq \frac{\overline{X} - \mu}{\sigma / \sqrt{n}} \leq z_{(1-\alpha/2)}$$

Trasformando l'equazione si ottiene:

$$\bar{X} - \frac{z_{(1-\alpha/2)}\,\sigma}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{X} + \frac{z_{(1-\alpha/2)}\,\sigma}{\sqrt{n}}$$

Il valore di $z_{(1-\alpha/2)}$ dipenderà da α, ossia da $P = 1-\alpha$:

$1-\alpha$ (%)	99.9	99	95	90	50
$z_{(1-\alpha/2)}$	3.29	2.58	1.96	1.64	0.67

Caso 2: popolazione distribuita normalmente, con varianza (σ^2) ignota; numero di analisi sufficientemente elevato (n > 30)

In questo caso si può scrivere, in prima approssimazione:

$$z = \frac{\overline{X} - \mu}{s/\sqrt{n}} \sim N(0,1)$$

ossia considerare la varianza campionaria al posto della varianza di popolazione.

L'intervallo di fiducia diventa dunque:

$$-z_{(1-\alpha/2)} \leq \frac{\overline{X} - \mu}{s/\sqrt{n}} \leq z_{(1-\alpha/2)}$$

$$\overline{X} - \frac{z_{(1-\alpha/2)}\, s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \overline{X} + \frac{z_{(1-\alpha/2)}\, s}{\sqrt{n}}$$

Caso 3: popolazione distribuita normalmente, con varianza (σ^2) ignota; numero di dati esiguo ($n < 30$)

E' il caso più frequente, a causa della difficoltà di effettuare un numero elevato di analisi (costo dell'analisi, disponibilità limitata di materiale da analizzare, ecc.).

Per le proprietà della distribuzione t di Student si può scrivere:

$$z = \frac{\overline{X} - \mu}{s/\sqrt{n}} \sim t_{n-1}$$

L'intervallo di fiducia è dunque:

$$-t_{n-1\ (1-\alpha/2)} \leq \frac{\overline{X} - \mu}{s/\sqrt{n}} \leq t_{n-1\ (1-\alpha/2)}$$

$$\overline{X} - \frac{t_{n-1\ (1-\alpha/2)}\, s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \overline{X} + \frac{t_{n-1\ (1-\alpha/2)}\, s}{\sqrt{n}}$$

Gradi di libertà	$t_{0.95}$	$t_{0.975}$	$t_{0.995}$
1	6.31	12.71	63.66
2	2.92	4.30	9.92
3	2.35	3.18	5.84
4	2.13	4.78	4.60
5	2.01	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.89	2.37	3.50
8	1.86	2.31	3.55
9	1.83	2.26	3.25
10	1.81	2.23	3.17
20	1.72	2.09	2.85
30	1.70	2.04	2.75
60	1.67	2.00	2.66
120	1.66	1.98	2.62
∞	1.645	1.96	2.58

Un esempio numerico

Supponiamo di aver estratto cinque campioni di un polimero prodotto in un laboratorio industriale ed aver misurato la sua densità, ottenendo i valori:

campione	1	2	3	4	5
densità (g/cm^3)	1.2151	1.2153	1.2155	1.2145	1.2151

Facendo i calcoli opportuni si ottiene:

$\overline{X} = 1.21510$ $\quad s = 0.00037$

Si noti che i due valori vengono considerati con una cifra in più rispetto a quelle significative, in vista dei calcoli successivi.

Nell'ipotesi che i cinque dati costituiscano un campione random estratto da una popolazione normale con media μ e varianza σ^2 (non nota) e poiché $n < 30$ l'intervallo per μ ad un livello di fiducia del 90% ($P = 0.90 = 1-\alpha \Rightarrow \alpha = 0.1$) è dato da:

$$\overline{X} \pm t_{4\,(1-0.05)} \times s/\sqrt{n} = 1.21510 \pm 2.13 \times 0.00037/\sqrt{5} = 1.2151 \pm 0.0004$$

Intervallo di fiducia per la differenza fra due medie

Caso 1: popolazioni a cui si riferiscono le due medie distribuite normalmente e con varianze (σ_1^2 e σ_2^2) note

Supponiamo di avere a disposizione due set di dati analitici ottenuti da campioni estratti dalle due popolazioni:

$x_1, x_2, \ldots, x_{n1}$ $\qquad$ $y_1, y_2, \ldots, y_{n2}$

l'ipotesi di partenza è: $x \sim N(\mu_1, \sigma_1^2)$ e $y \sim N(\mu_2, \sigma_2^2)$

Per le proprietà della funzione speranza matematica, la miglior stima per la differenza $\mu_1 - \mu_2$ è la differenza fra le due medie campionarie, a loro volta stimatori corretti di μ_1 e μ_2, rispettivamente:

$$\overline{X} = \sum_{i=1}^{n1} x_i \; / \; n_1 \qquad e \qquad \overline{Y} = \sum_{i=1}^{n2} y_i \; / \; n_2$$

Inoltre, la varianza relativa alla differenza $\overline{X} - \overline{Y}$ è data dalla somma delle varianze delle due medie campionarie: σ_1^2 / n_1 e σ_2^2 / n_2.

Si può scrivere quindi:

$$\overline{X} - \overline{Y} \sim N(\mu_1 - \mu_2, \sigma_1^2/n_1 + \sigma_2^2/n_2)$$

ovvero, passando alla normale standardizzata:

$$\frac{(\overline{X} - \overline{Y}) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \sim N(0,1)$$

In analogia con quanto visto per la singola media, l'intervallo di fiducia è dunque esprimibile così:

$$(\overline{X} - \overline{Y}) \pm \left(z_{1-\frac{\alpha}{2}} \right) \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}$$

Caso 2: popolazioni a cui si riferiscono le due medie distribuite normalmente, con varianze (σ_1^2 e σ_2^2) ignote; dimensioni dei campioni sufficientemente grandi (n_1 ed $n_2 > 30$)

In questo caso si possono usare, con buona approssimazione, le varianze campionarie relative ai due set di dati al posto delle rispettive varianze di popolazione.

Si ha quindi:

$$s_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1}(x_i - \overline{X})^2}{n_1 - 1} \quad \text{e} \quad s_2^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_2}(y_i - \overline{Y})^2}{n_2 - 1}$$

L'intervallo di fiducia è dato da:

$$(\overline{X} - \overline{Y}) \pm \left(z_{1-\frac{\alpha}{2}} \right) \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}$$

Un esempio numerico

Siano dati due set di dati relativi al ΔH di neutralizzazione dell'HCl con NaOH (dati espressi in kJ mol^{-1}):

1) $\overline{X} = 57.34$, $s_1^2 = 2.726$, $n_1 = 65$

2) $\overline{Y} = 56.99$, $s_2^2 = 1.130$, $n_2 = 32$

L'intervallo di fiducia per la differenza fra le due medie, al 90% di fiducia (P = 0.9, $\alpha = 0.1$, $1-\alpha/2 = 0.95$) è dato da:

$$\mu_1 - \mu_2 = (57.34-56.99) \pm z_{(0.95)} \times \sqrt{2.726/65 + 1.130/32} = +0.4 \pm 0.5$$

La differenza include lo zero, il che significa che le due medie non sono significativamente diverse al 90 % di fiducia.

Caso 3: popolazioni a cui si riferiscono le due medie distribuite normalmente, con varianze (σ_1^2 e σ_2^2) ignote ma uguali (σ^2); dimensioni dei campioni esigue (n_1 e/o $n_2 < 30$)

In questo caso occorre applicare una delle proprietà fondamentali della distribuzione t di Student, ossia:

se $A \sim N(0,1)$ e $B \sim \chi^2_n$ allora $A/(B/\nu)^{1/2} \sim t_\nu$

In particolare, come già visto in precedenza, risulta:

$$\frac{(\overline{X}-\overline{Y})-(\mu_1-\mu_2)}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1}+\frac{\sigma_2^2}{n_2}}} = \frac{(\overline{X}-\overline{Y})-(\mu_1-\mu_2)}{\sigma\sqrt{\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2}}} \sim N(0,1) \qquad (a)$$

d'altra parte valgono anche le relazioni:

$$(n_1-1)\, s_1^2 / \sigma^2 = \sum_{i=1}^{n_1}(x_i-\overline{X})^2/\sigma^2 \sim \chi^2_{n1-1}$$

$$(n_2-1)\, s_2^2 / \sigma^2 = \sum_{i=1}^{n_2}(y_i-\overline{Y})^2/\sigma^2 \sim \chi^2_{n2-1}$$

poiché la somma di due distribuzioni chi-quadro è essa stessa una distribuzione chi-quadro avente un numero di gradi di libertà pari alla somma di quelli delle due distribuzioni, vale la relazione:

$$\frac{\sum_{i=1}^{n1}(x_i-\overline{X})^2+\sum_{i=1}^{n2}(y_i-\overline{Y})^2}{\sigma^2}=\frac{(n_1-1)s_1^2+(n_2-1)s_2^2}{\sigma^2}\sim\chi^2_{n1+n2-2} \qquad (b)$$

Applicando alle distribuzioni espresse dalle relazioni (a) e (b) la proprietà fondamentale della distribuzione t di Student vista in precedenza, si può scrivere:

$$\frac{(\overline{X}-\overline{Y})-(\mu_1-\mu_2)}{\sigma\sqrt{\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2}}}\Bigg/\left[\frac{(n_1-1)s_1^2+(n_2-1)s_2^2}{\sigma^2}\;\frac{1}{n_1+n_2-2}\right]^{1/2}\sim t_{n1+n2-2}$$

Ponendo:

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)\, s_1^2 + (n_2 - 1)\, s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Si ottiene:

$$\frac{(\overline{X} - \overline{Y}) - (\mu_1 - \mu_2)}{s\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \sim t_{n1+n2-2}$$

L'intervallo di fiducia sulla differenza delle medie si può esprimere dunque come:

$$(\overline{X} - \overline{Y}) \pm t_{n_1+n_2-2}(1 - \alpha/2) \times s \times \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$$

Un esempio numerico

Supponiamo di avere a disposizione due set di dati relativi alla densità di un polimero prodotto industrialmente nelle stesse condizioni ma con monomeri prelevati da due fornitori diversi.

Occorre valutare se le densità medie dei polimeri ottenuti dai due monomeri sono significativamente diverse, ossia se la loro differenza è significativamente diversa da zero.

Primo set di valori (x)

1.2151 1.2153 1.2155 1.2145 1.2151

Secondo set di valori (y)

1.2167 1.2176 1.2157 1.2158 1.2167

Facendo i calcoli opportuni si ottiene:

$\overline{X}$ = 1.21510 $s^2(x) = 14.0 \times 10^{-8}$ $n_1 = 5$

$\overline{Y}$ = 1.21650 $s^2(y) = 60.5 \times 10^{-8}$ $n_2 = 5$

In questo caso le dimensioni dei due campioni sono troppo esigue per applicare la formula del caso 2, dunque, ipotizzando che le varianze associate ai due set di dati siano le stesse, calcoliamo:

$$s^2 = \frac{(5-1)14.0 + (5-1)60.5}{5+5-2} \times 10^{-8} \quad = 37.25 \times 10^{-8} \Rightarrow \quad s = 6.10 \times 10^{-4}$$

Nell'ipotesi di adottare un livello di fiducia del 90 %, ossia un valore di P = 0.9 e quindi α = 0.10, calcoliamo:

$t_{5+5-2}\,(0.95) = t_8\,(0.95) = 1.86$

In definitiva l'intervallo di fiducia per la differenza fra le medie delle densità dei due polimeri è:

$$(1.21510\text{-}1.21650) \pm 1.86 \times 6.10 \times 10^{-4} \times \sqrt{2/5} \quad = \quad -0.0014 \pm 0.0007$$

L'intervallo di fiducia **NON** include lo zero, quindi la variazione del monomero ha provocato una variazione significativa di densità!

Caso 4: popolazioni a cui si riferiscono le due medie distribuite normalmente, con varianze (σ_1^2 e σ_2^2) ignote e diverse; dimensioni dei campioni esigue (n_1 ed $n_2 < 30$) $\Rightarrow$ Problema di Fisher-Behrens

In questa situazione si può solo adottare una soluzione approssimata che si basa sulla distribuzione:

$$\frac{(\overline{X} - \overline{Y}) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \sim t_\nu$$

dove il numero ν di gradi di libertà è espresso dalla relazione:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{n_1 - 1}\left(\frac{s_1^2 / n_1}{s_1^2 / n_1 + s_2^2 / n_2}\right)^2 + \frac{1}{n_2 - 1}\left(\frac{s_2^2 / n_2}{s_1^2 / n_1 + s_2^2 / n_2}\right)^2$$

L'intervallo di fiducia si può esprimere quindi con la relazione:

$$(\overline{X} - \overline{Y}) \pm \; t_{\nu}(1 - \alpha/2) \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}$$

Un esempio numerico

Un esempio tipico del problema di Fisher-Behrens è la verifica della presenza di un'eventuale differenza fra i valori forniti da due diversi metodi analitici sullo stesso campione.

Supponiamo di avere a disposizione i seguenti dati, ottenuti replicando 10 volte l'analisi della stessa soluzione con i due metodi:

Dato	Metodo A	Metodo B
1	5.11	5.18
2	5.14	5.13
3	5.13	5.27
4	5.17	5.12
5	5.12	5.27
6	5.08	5.29
7	5.15	5.17
8	5.20	5.28
9	5.16	5.14
10	5.14	5.18

Metodo A

$\overline{X} = 5.140$

$s_1^2 = 11.11 \times 10^{-4}$

$n_1 = 10$

Metodo B

$\overline{Y} = 5.203$

$s_2^2 = 45.34 \times 10^{-4}$

$n_2 = 10$

La differenza numerica (il rapporto è circa 1 a 4) suggerisce che le due varianze campionarie, s_1^2 e s_2^2, e quindi quelle di popolazione, σ_1^2 e σ_2^2, di cui esse sono, rispettivamente, stimatori corretti, siano significativamente diverse. Come si vedrà in seguito, questo verrà dimostrato da un test specifico per le varianze.

Ci si ritrova dunque nelle condizioni al contorno tipiche del Problema di Fisher-Behrens.

Il numero di gradi di libertà ν necessario in questo caso si ricava dall'equazione:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{9}\left(\frac{1.111}{5.645}\right)^2 + \frac{1}{9}\left(\frac{4.534}{5.645}\right)^2 \Rightarrow \quad \nu = 13.2 \approx 13$$

Scegliendo un livello di fiducia del 90% si ha $\alpha = 0.10$ e quindi occorre valutare $t_{13}(0.95) = 1.77$

L'intervallo di fiducia si ricava quindi dalla relazione:

$$(5.140\text{-}5.203) \pm 1.77 \times \sqrt{1.111 + 4.534} \times 10^{-2} = -0.06 \pm 0.04$$

L'intervallo al 90% di fiducia NON comprende lo zero

Esiste una differenza significativa fra i due metodi!