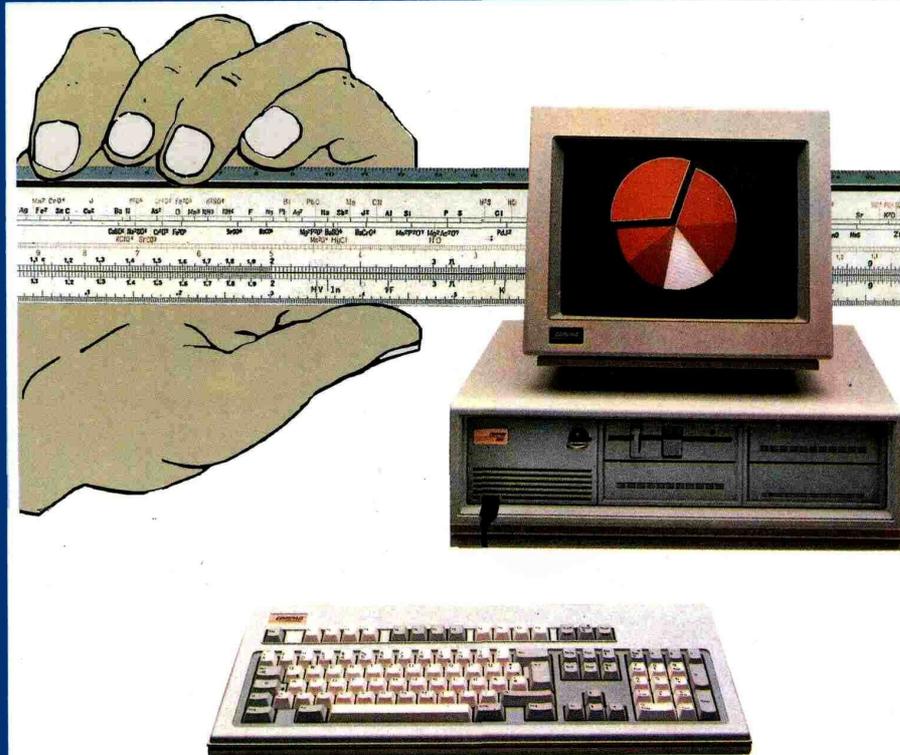


Vainer Folisi



# APPLICAZIONE DI METODI STATISTICI ALLA PRODUZIONE E AL CONTROLLO

MANUALE APPLICATIVO  
PER LE INDUSTRIE  
FARMACEUTICHE-COSMETICHE-ALIMENTARI

Edizione elettronica freeware 2004

*A mia madre e a mia sorella*

*Ho imparato ... che desidererei aver detto una volta in più a mia madre e a mia sorella che volevo loro un gran mondo di bene, prima che se ne andassero.*

# INDICE

|              |  |       |
|--------------|--|-------|
| Prefazione   |  |       |
| Introduzione |  |       |
| Simbologia   |  |       |
| 1.           | CARATTERISTICHE DI UN CAMPIONE                               | p. 8  |
| 2.           | LA DISTRIBUZIONE NORMALE E NORMALE STANDARDIZZATA            | p. 12 |
| 3.           | INTERVALLI DI CONFIDENZA                                     | p. 16 |
| 3.1          | Intervallo di confidenza per la media                        | p. 16 |
| 3.1.1        | Intervallo di confidenza per la media con varianza nota      | p. 16 |
| 3.1.2        | Intervallo di confidenza per la media con varianza incognita | p. 17 |
| 3.2          | Intervallo di confidenza per la varianza                     | p. 18 |
| 4.           | I TEST DI SIGNIFICATIVITA'                                   | p. 19 |
| 4.1          | Test F (Confronto fra due varianze)                          | p. 23 |
| 4.2          | Test t (Confronto fra due medie)                             | p. 25 |
| 4.3          | Test $\chi^2$ (Confronto fra frequenze)                      | p. 31 |
| 5.           | LE CARTE DI CONTROLLO  | p. 33 |
| 5.1          | Introduzione   | p. 35 |
| 5.2          | Carte per caratteristiche esprimibili come variabili         | p. 35 |
| 5.2.1        | Considerazioni preliminari                                   | p. 35 |
| 5.2.2        | Carta della media $\bar{x}$ e del range R                    | p. 36 |
| 5.2.3        | Utilizzazione della carta in routine                         | p. 39 |
| 5.2.4        | Relazione tra specifiche e prestazioni della macchina        | p. 40 |
| 5.2.5        | Limiti di controllo superiori ed inferiori                   | p. 41 |
| 5.2.6        | Le curve operative delle carte di controllo                  | p. 42 |
| 5.3          | Cenni sulle carte di controllo per attributi                 | p. 43 |
| 6.           | CAMPIONAMENTO  | p. 46 |
| 6.1          | Tecniche usate nel collaudo di accettazione                  | p. 46 |
| 6.2          | Curve operative e piani di campionamento per attributi       | p. 47 |
| 6.3          | La scelta di un piano di campionamento                       | p. 49 |
| 6.3.1        | L'errore del campionamento a percentuale costante            | p. 49 |
| 6.3.2        | Potere discriminante di un piano di campionamento            | p. 50 |
| 6.4          | Tavole MIL-STD 105 D   | p. 50 |
| 6.5          | Il campionamento delle materie prime                         | p. 52 |

---

|        |  |       |
|--------|--|-------|
| 7.     | ANALISI DELLA VARIANZA   | p. 53 |
| 7.1    | Analisi della varianza a un criterio di classificazione            | p. 53 |
| 7.2    | Analisi della varianza a due criteri di classificazione            | p. 56 |
| 8.     | REGRESSIONE LINEARE E CORRELAZIONE SEMPLICE                        | p. 60 |
| 8.1    | Regressione lineare  | p. 60 |
| 8.1.1  | Retta di regressione   | p. 61 |
| 8.1.2  | Analisi della varianza della regressione                           | p. 63 |
| 8.1.3  | Errore del coefficiente di regressione                             | p. 64 |
| 8.2    | Correlazione semplice  | p. 64 |
| 9.     | DEFINIZIONE E CARATTERISTICHE DI UN METODO                         | p. 68 |
| 9.1    | Definizione di un metodo analitico                                 | p. 68 |
| 9.2    | Definizione dell'errore  | p. 68 |
| 9.3    | Precisione   | p. 69 |
| 9.4    | Accuratezza  | p. 70 |
| 9.5    | Sensibilità  | p. 73 |
| 9.6    | Limite di rivelazione di un metodo                                 | p. 73 |
| 9.7    | Convalida di un metodo di analisi                                  | p. 74 |
| 9.7.1  | Linearità e proporzionalità  | p. 74 |
| 9.7.2  | Sensibilità, precisione, accuratezza                               | p. 75 |
| 10.    | IL DOSAGGIO BIOLOGICO  | p. 78 |
| 10.1   | Introduzione   | p. 78 |
| 10.2   | Risposte suscettibili di misura. Analisi della curva dose risposta | p. 78 |
| 10.3   | Titolo o potenza relativa  | p. 78 |
| 10.4   | Tipi principali di dosaggio biologico con risposte misurabili      | p. 78 |
| 10.4.1 | Dosaggi per rapporto d'inclinazione                                | p. 78 |
| 10.4.2 | Dosaggi per rapporto d'inclinazione bilanciati                     | p. 79 |
| 10.4.3 | Dosaggi per linee parallele  | p. 79 |
| 10.4.4 | Dosaggi per linee parallele simmetrici e bilanciati                | p. 80 |
| 10.4.5 | Dosaggio a sei punti   | p. 80 |
| 10.4.6 | Dosaggio di un antibiotico su piastra rettangolare                 | p. 80 |
| 10.5   | Calcolo dell'attività  | p. 84 |

## APPENDICI

|              |  |       |
|--------------|--|-------|
| TABELLE      |  | p. 86 |
| TAB. I       | Distribuzione normale standardizzata unilaterale                   | p. 87 |
| TAB. II      | Distribuzione normale standardizzata bilaterale                    | p. 88 |
| TAB. III     | Coefficienti $d_2$ , $C_2$ , $A_2$ , $B_3$ , $B_4$ , $D_3$ , $D_4$ | p. 88 |
| TAB. IV      | Distribuzione di F   | p. 89 |
| TAB. V       | Distribuzione di t   | p. 92 |
| TAB. VI      | Distribuzione di $\chi^2$  | p. 94 |
| TAB. VII     | Codice lotto-campione  | p. 94 |
| TAB. VIII    | Campionamento singolo  | p. 94 |
| TAB. IX      | Distribuzione di r   | p. 95 |
| Bibliografia |  | p. 97 |
| VALMET       |  | p. 98 |

## INTRODUZIONE

Il controllo preventivo, sia esso delle materie prime o in corso di produzione è determinante per prevenire, come dice la parola stessa, difetti che potrebbero non essere più rimediabili sul prodotto finito oltreché come garanzia della qualità del prodotto finito.

E' ormai unanimemente riconosciuto che il solo controllo dell'ultimo stadio della fabbricazione ha poco significato.

Si deve pertanto tenere ben presente che la qualità si costruisce durante tutto il processo produttivo e quindi durante la costruzione degli impianti, la ricerca e lo sviluppo del prodotto, l'acquisto dei materiali, la produzione, il controllo, l'ispezione, l'etichettatura, l'immagazzinaggio e la distribuzione.

Il primo quesito che si presenta al controllore che ha recepito quanto detto in precedenza, riguarda la significatività dei controlli effettuati, sia in fase di campionamento sia in corso di produzione, essendo conscio che l'attendibilità di un risultato è legata in modo più o meno determinante al numero di osservazioni effettuate (soprattutto nel caso di controlli per attributi come vedremo più avanti).

Oltre alla rappresentatività del campione su cui sono effettuati i controlli, ci si trova abitualmente di fronte a problemi quali il tenere sotto controllo la produzione di una determinata macchina oppure di determinare l'errore analitico del metodo di controllo utilizzato e così via.

Il controllo statistico cerca appunto di dare una risposta a questi quesiti rendendoci anche consapevoli dei rischi, ossia della probabilità di errore, cui siamo inevitabilmente soggetti, sia come produttori sia come utilizzatori, quando prendiamo una determinata decisione.

La statistica inoltre ci permette di trarre da un campione omogeneo, ossia con una difettosità distribuita uniformemente, di proporzioni limitate, un giudizio sulla qualità del prodotto finale con il relativo rischio percentuale di accettazione o di rifiuto.

Non si deve infine associare necessariamente la parola "statistica" a teorie matematiche molto complesse perché l'applicazione dei metodi statistici risulta spesso piuttosto semplice e relativamente facile.

## SIMBOLOGIA

|             |  |
|-------------|--|
| $x_i$       | = indica i risultati ottenuti con i da 1 a n: $x_1, x_2... x_n$  |
| $\bar{x}$   | = media aritmetica degli n risultati                             |
| $\sum x_i$  | = sommatoria dei risultati ottenuti con i da 1 a n               |
| <b>R</b>    | = Range (differenza tra il valore massimo e il minimo osservato) |
| <b>N</b>    | = numero dei risultati ottenuti (numerosità del campione)        |
| $s^2$       | = varianza   |
| <b>s</b>    | = deviazione standard o scarto tipo                              |
| <b>CV</b>   | = deviazione standard relativa o coefficiente di variazione      |
| $S_x$       | = deviazione standard della media $\bar{x}$                      |
| $\sigma$    | = deviazione standard vera                                       |
| $\mu$       | = media vera   |
| <b>u</b>    | = variabile ridotta o scarto ridotto                             |
| <b>t</b>    | = coefficiente di Student  |
| <b>F</b>    | = coefficiente di Fischer  |
| $\chi^2$    | = "chi" quadrato   |
| <b>E</b>    | = errore medio   |
| <b>e</b>    | = errore relativo  |
| <b>C.O.</b> | = curva operativa  |
| <b>LQA</b>  | = limite di qualità accettabile                                  |
| <b>LQT</b>  | = limite di qualità tollerabile                                  |
| <b>NA</b>   | = numero di accettazione   |
| <b>r</b>    | = coefficiente di correlazione                                   |
| <b>b</b>    | = coefficiente di regressione                                    |
| <b>a</b>    | = origine della linea di regressione                             |

## 1

## CARATTERISTICHE DI UN CAMPIONE

Se in tempi diversi e in condizioni apparentemente identiche si esegue una misura di una stessa caratteristica si ottengono dei risultati diversi anche se lievemente gli uni dagli altri. Analogamente, gli oggetti fabbricati successivamente da una macchina automatica mostrano tra loro differenze minime. Tali variazioni sono dovute al fatto che se è possibile mantenere costanti un certo numero di fattori che agiscono sui risultati del processo produttivo stabilito, un'infinità di altri ci sfuggono e provocano le differenze constatate tra i risultati sperimentali. Orbene, quando si sono ottenute una serie di misure, è interessante caratterizzare il campione da cui le misure derivano mediante un certo numero di parametri per poterli poi paragonare a quelli di un altro campione.

Un campione può essere caratterizzato dalla tendenza centrale cioè dalla tendenza delle osservazioni a disporsi intorno ad un valore medio, e dalla dispersione più o meno grande di tali osservazioni attorno alla media.

La tendenza centrale può essere espressa in vari modi.

Il valore più comunemente usato è la:

$$\text{Media aritmetica} \quad \bar{x} = \sum x_i / n$$

Anche la dispersione può essere stimata in più modi.

Tra i più usati:

$$\text{Range} \quad R = x_{\max} - x_{\min} \quad (\text{differenza tra il max e il min valore osservato})$$

$$\text{Varianza} \quad s^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)$$

in cui: il numeratore è la somma dei quadrati degli scarti dalla media;  
il denominatore è il numero di gradi di libertà (pari al numero di osservazioni meno una).

Il valore positivo della radice quadrata di "  $s^2$  " è chiamato:

$$\text{Deviazione standard} \quad s = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$$

Se si vuole inoltre paragonare la dispersione di due campioni misurati con unità diverse si può ricorrere al:

$$\text{Coefficiente di variazione} \quad CV = 100 s / \bar{x}$$

che è indipendente dall'unità di misura impiegata.

### **Esempio 1-1**

Uno stesso campione di neomicina solfato è titolato 8 volte con lo stesso metodo.

Si ottengono i seguenti risultati:

679, 700, 698, 705, 684, 675, 685, 702 (UI/mg)

Essi costituiscono un campione di cui:

$$\text{Media aritmetica } R = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{679 + 700 + \dots + 702}{8} = \frac{5528}{8} = 691$$

Per calcolare la varianza, si calcola lo scarto di ciascun titolo dalla media, poi il quadrato di questi scarti.

| $x_i$ | $(x_i - \bar{x})$ | $(x_i - \bar{x})^2$ |
|-------|-------------------|---------------------|
| 679   | 12                | 144                 |
| 700   | 9                 | 81                  |
| 698   | 7                 | 49                  |
| 705   | 14                | 196                 |
| 684   | -7                | 49                  |
| 675   | -16               | 256                 |
| 685   | -6                | 36                  |
| 702   | 11                | 121                 |
| 5528  | 0                 | 932                 |

$$\text{La varianza è } s^2 = 932 / (8-1) = 133,14$$

$$\text{La deviazione standard } s = \sqrt{133,14} = 11,54 \quad \text{e il CV} = 1,67$$

Il calcolo della varianza può essere semplificato applicando la formula seguente che è algebricamente equivalente:

$$s^2 = \frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n}{n - 1}$$

dove al numeratore (devianza) compare la sommatoria dei quadrati di ciascuna osservazione meno un "fattore di correzione" costituito dalla sommatoria delle osservazioni elevate al quadrato e divisa per il numero di osservazioni.

Quando i dati da analizzare sono numerosi (un centinaio per esempio) è vantaggioso classificarli per ordine di grandezza crescente e a ripartirli in un certo numero di classi.

Il numero di osservazioni in ciascuna classe si chiama frequenza per classe e la tavola ottenuta tavola di frequenza.

L'esame dei dati può essere avviato attraverso la costruzione di un istogramma.

Esso si ottiene, se l'ampiezza delle classi è costante, riportando sull'asse delle ascisse dei segmenti consecutivi di lunghezza proporzionale all'ampiezza delle classi, e innalzando su questi segmenti, presi come base, dei rettangoli, la cui altezza è proporzionale alla frequenza della corrispondente classe.

### Esempio 1-2

Distribuzione dei pesi in mg del contenuto di 150 capsule

| <i>Centro di classe</i> | <i>Limiti di classe</i> | <i>Frequenze</i> |
|-------------------------|-------------------------|------------------|
| 196                     | 195,5 – 196,5           | 2                |
| 197                     | 196,5 – 197,5           | 2                |
| 198                     | 197,5 – 198,5           | 4                |
| 199                     | 198,5 – 199,5           | 10               |
| 200                     | 199,5 – 200,5           | 15               |
| 201                     | 200,5 – 201,5           | 22               |
| 202                     | 201,5 – 202,5           | 27               |
| 203                     | 202,5 – 203,5           | 23               |
| 204                     | 203,5 – 204,5           | 16               |
| 205                     | 204,5 – 205,5           | 10               |
| 206                     | 205,5 – 206,5           | 7                |
| 207                     | 206,5 – 207,5           | 4                |
| 208                     | 207,5 – 208,5           | 5                |
| 209                     | 208,5 – 209,5           | 3                |

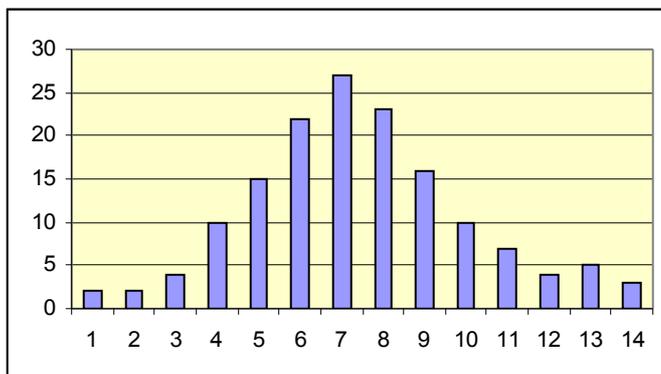


Fig. 1

Questa elementare rappresentazione geometrica fornisce per se stessa degli utili ragguagli sulla distribuzione delle frequenze.

Il valore della media e della deviazione standard nel caso di dati raggruppati è fornito dalle formule

$$\text{Media} \quad \bar{x} = \sum x_i f_i / n \quad (\text{in cui } n \text{ è il numero totale di osservazioni})$$

$$\text{Deviazione standard} \quad s = \sqrt{\sum [(x_i - \bar{x})^2 f_i] / n}$$

### Esempio 1-3

Livello di acidità, espresso in unità di pH, di 150 cassette di terreno.

| Classi    | Valore<br>centr.<br>$x_i$ | Frequenze<br>$f_i$ | $x_i f_i$ | $x_i - \bar{x}$ | $(x_i - \bar{x})^2$ | $(x_i - \bar{x})^2 f_i$ |
|-----------|---------------------------|--------------------|-----------|-----------------|---------------------|-------------------------|
| 4,7 - 5,0 | 4,85                      | 3                  | 14,55     | -1,3            | 1,69                | 5,07                    |
| 5,0 - 5,3 | 5,15                      | 6                  | 30,90     | -1,0            | 1,00                | 6,00                    |
| 5,3 - 5,6 | 5,45                      | 16                 | 87,20     | -0,7            | 0,49                | 7,84                    |
| 5,6 - 5,9 | 5,75                      | 27                 | 155,25    | -0,4            | 0,16                | 4,32                    |
| 5,9 - 6,2 | 6,05                      | 32                 | 193,60    | -0,1            | 0,01                | 0,32                    |
| 6,2 - 6,5 | 6,35                      | 24                 | 152,40    | +0,2            | 0,04                | 0,96                    |
| 6,5 - 6,8 | 6,65                      | 19                 | 126,35    | +0,5            | 0,25                | 4,75                    |
| 6,8 - 7,1 | 6,95                      | 15                 | 104,25    | +0,8            | 0,64                | 9,60                    |
| 7,1 - 7,4 | 7,25                      | 8                  | 58,00     | +1,1            | 1,21                | 9,68                    |
|           |                           |                    | 992,50    |                 | 5,49                | 48,54                   |

$$\text{Media} \quad \bar{x} = \sum x_i f_i / n = 922,5 / 150 = 6,15$$

$$\text{Deviazione standard} \quad s = \sqrt{\sum [(x_i - \bar{x})^2 f_i] / n} = \sqrt{48,58/150} = 0,569$$

$$\text{Coefficiente di variazione} \quad CV = s \cdot 100 / \bar{x} = 56,9 / 6,15 = 9,25$$

## 2

## LA DISTRIBUZIONE NORMALE E NORMALE STANDARDIZZATA

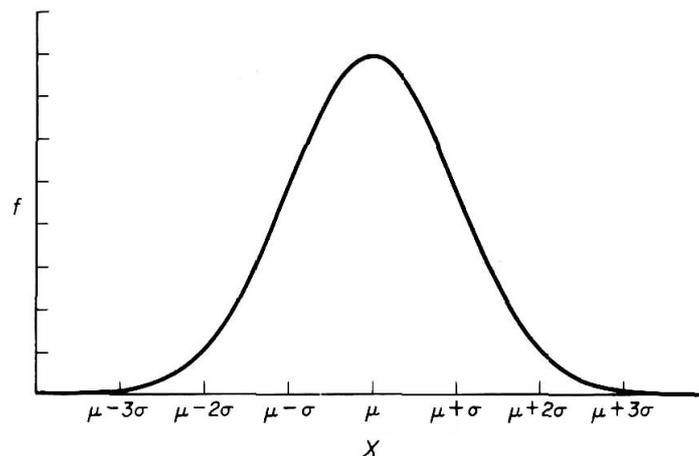
Le caratteristiche di una distribuzione di frequenza (ad es: la forma dell'istogramma) possono suggerire l'adattamento di una curva ai dati.

Alla spezzata che delimita l'area del piano cartesiano coperta dai rettangoli dell'istogramma può essere sostituita una curva interpolatrice.

La curva continua così ottenuta è una rappresentazione della distribuzione di frequenza della popolazione da cui deriva il campione.

La media e lo scarto tipo calcolati dai dati del campione danno una stima della tendenza centrale, della dispersione della popolazione ma nessuna informazione sulla forma della distribuzione.

Esistono parecchie distribuzioni teoriche. Una di queste la normale o gaussiana è assai frequentemente rappresentativa dei processi produttivi (Fig. 2).



**Fig. 2 - Curva di distribuzione normale**

In una distribuzione normale, la variabile osservata  $x$  è suscettibile di prendere tutti i valori compresi tra  $-\infty + \infty$ .

L'equazione che rappresenta tale distribuzione è

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

in cui  $\sigma$  e  $\mu$  sono rispettivamente la deviazione standard e la media vera.

Essa ha un massimo in corrispondenza della ascissa  $\mu$  ed è simmetrica rispetto all'ordinata che passa per questo punto.

Inoltre presenta due punti di flesso in corrispondenza delle ascisse  $\mu - \sigma$  e  $\mu + \sigma$ .

Quando la distribuzione è normale si possono individuare degli intervalli entro i quali cadono delle percentuali fisse del numero dei casi osservati.

Più precisamente se l'area racchiusa dalla curva rappresenta tutta la popolazione, cioè il 100% dei valori osservati, si hanno i seguenti intervalli entro i quali cadono le percentuali a fianco indicate della intera popolazione.

| intervallo         | % compresa nell'intervallo |
|--------------------|----------------------------|
| $\mu \pm \sigma$   | 68,27                      |
| $\mu \pm 2 \sigma$ | 95,45                      |
| $\mu \pm 3 \sigma$ | 99,73                      |

Si può quindi affermare che in una distribuzione normale, avente media  $\mu$  e deviazione standard  $\sigma$ , nell'intervallo  $\mu \pm 3 \sigma$  cadono quasi tutti i casi osservati.

E' importante sottolineare che ciò vale solo se la forma della distribuzione osservata è effettivamente assimilabile a quella normale.

La curva normale o gaussiana (vedi figura 2) è rappresentata da due parametri  $\mu$  e  $\sigma$ .

In altre parole se di una distribuzione di frequenza noi conosciamo  $\mu$  e  $\sigma$  o meglio la loro stima  $\bar{x}$  e  $s$  saremo in grado di disegnare la curva.

Tanto più piccola sarà la deviazione standard, tanto più stretta sarà la curva di distribuzione e viceversa tanto più larga sarà la curva, quanto maggiore sarà la sua deviazione standard.

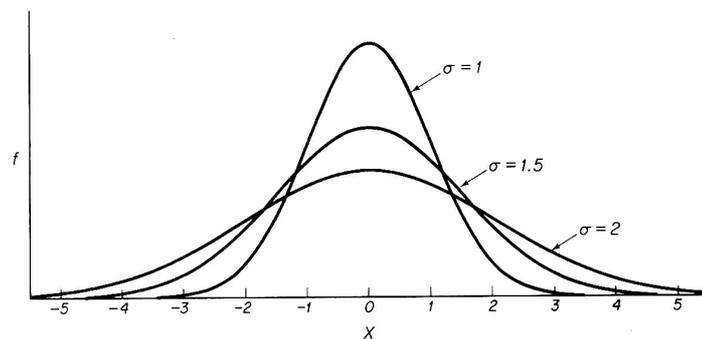


Fig. 3

La curva normale presenta l'inconveniente di contenere due parametri  $\mu$  e  $\sigma$ . E' possibile ridurre tali parametri ad uno solo mediante la trasformazione

$$u = (x - \mu) / \sigma$$

esprimendo ogni valore della variabile  $x$  in termini di scarto da  $\mu$  espresso in unità di  $\sigma$ .

La variabile "  $u$  " anch'essa distribuita normalmente viene indicata come variabile ridotta o scarto ridotto ed ha valor medio uguale a zero e varianza pari a uno.

Si riconducono così tutte le distribuzioni normali a un tipo unificato che si chiama curva normale standardizzata (Figura 4).

I valori assunti da questa e dalla relativa area sono stati raccolti in apposite tavole che possono essere utilizzate per tutte le distribuzioni normali qualunque sia la loro media e la loro deviazione standard (vedi tab. I-II).

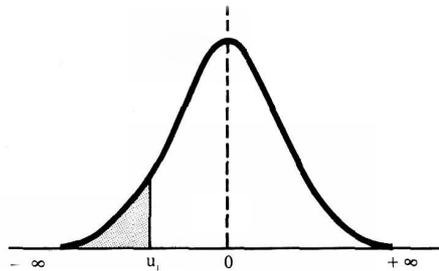


Fig. 4

Qualsiasi problema, quindi, relativo a valori di probabilità di una determinata distribuzione normale può essere risolto in termini di variabile ridotta utilizzando le apposite tavole che ci danno la porzione di area compresa tra  $-\infty$  e l'ordinata in un punto  $u_1$ .

Un'applicazione frequente dello scarto ridotto è la seguente:

- dati i limiti tecnologici di un processo produttivo, si debba determinare se vengono prodotti pezzi oltre le tolleranze e in quale misura.

#### **Esempio 2-1**

Prendiamo in considerazione una macchina che ripartisce un antibiotico in flaconcini. La deviazione standard ottenuta sperimentalmente su un gran numero di campioni è  $s = 4,9$ .

Per rispettare i limiti del capitolato i pesi non devono essere inferiori a 100,0 mg.

Un campione di 50 flaconi fornisce come stima della media dei pesi di ripartizione

$\bar{x} = 105,7$  mg.

Domanda: con tale produzione qual'è la % di pezzi con peso inferiore a 100,0 mg ?

Si calcola  $u = (100,0 - 105,7) / 4,9 = -1,163$ .

Cercando nelle apposite tavole il valore corrispondente a  $u = -1,16$  si trova 0,123.

Si conclude che il 12,3% di flaconi del lotto avranno contenuto al di sotto di 100,0 mg.

Trasformando questo discorso in termini di probabilità si può dire che prelevando a caso un flacone del lotto la probabilità di prelevarne uno il cui contenuto sia inferiore a 100,0 mg è del 12,3 %.

Il processo in questione non è dunque in grado di rispettare la specifica.

#### **Esempio 2-2**

Produzione di tubetti di crema a peso teorico g 22.

La intubettatrice negli ultimi mesi ha fornito una deviazione standard pressochè, costante pari a  $s = 0,269$ .

Specifiche: non più dell'1 % della popolazione deve avere peso inferiore a 22 g.

Si sono prelevati durante la fabbricazione 80 pezzi che pesati hanno fornito:  $\bar{x} = 22,8$  g

Supponendo la popolazione corrispondente normale si può concludere che la macchina è in grado di rispettare le specifiche?

Per fare ciò si cercherà qual'è la porzione di popolazione al di sotto di 22 g.

$$u = (22 - 22,8) / 0,269 = -2,97$$

In corrispondenza di  $u = -2,97$  si trova 0,0015.

Si conclude che lo 0,15 % di tubetti del lotto avranno un peso inferiore a 22 g per cui la nostra macchina nelle condizioni di regolazione in cui trovasi è in grado di rispettare la specifica.

## 3

## INTERVALLI DI CONFIDENZA

Quando di un dato campione esaminiamo una caratteristica e ne determiniamo la media è assai poco probabile che la stima  $\bar{x}$  si identifichi con il valore  $\mu$ .

Tale stima varierà al variare del campione secondo la legge di distribuzione indotta dalla legge di distribuzione cui il campione si riferisce.

Il problema della "stima – intervallo", consiste nel fissare i due limiti entro i quali è compreso, con una certa probabilità il valore di un dato parametro.

In altre parole definiremo intervallo di confidenza quell'intervallo limitato da due valori  $L_1$  (limite inferiore) e  $L_2$  (limite superiore) tale che la probabilità che il valore vero sia compreso tra  $L_1$  e  $L_2$  sia pari a  $1 - \alpha$  (con  $\alpha$  compreso tra zero e uno) dove  $1 - \alpha$  è il livello di confidenza e dove  $L_1$  e  $L_2$  sono variabili casuali in quanto funzioni degli  $n$  elementi campionari.

Analizzeremo qui di seguito, gli intervalli di confidenza più usati.

### 3.1 Intervallo di confidenza per la media

#### 3.1.1 INTERVALLO DI CONFIDENZA PER LA MEDIA CON VARIANZA NOTA.

Nel caso di un campione di numerosità  $n$  con media  $\bar{x}$ , se  $\sigma$  è la deviazione standard vera della distribuzione, si definisce come deviazione standard della media l'espressione

$$\sigma_{\bar{x}} = \sigma / \sqrt{n}$$

Se  $x_1, x_2, \dots, x_i$  sono i dati ottenuti da un campione estratto da una popolazione distribuita normalmente con media  $\mu$  incognita e varianza  $\sigma^2$  nota, la media relativa ai dati ottenuti è data da

$$\bar{x} = \sum x_i / n$$

La variabile ridotta o standardizzata della  $\bar{x}$  è data da

$$u = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma / \sqrt{n}}$$

Allora utilizzando le tavole apposite è possibile determinare due valori  $L_1$  e  $L_2$  tali che

$$P(L_1 \leq u \leq L_2) = 1 - \alpha$$

Generalmente si scelgono per  $L_1$  e  $L_2$  valori simmetrici per cui l'intervallo di confidenza di una media è fornito dall'espressione

$$\bar{x} \pm u \left( \sigma / \sqrt{n} \right)$$

**Esempio 3-1**

Da un campione di 36 panetti di burro si sia stimato il peso medio  $\bar{x} = 100,62$ .

La popolazione da cui sono stati estratti i 36 elementi ha per quella determinata caratteristica  $\sigma^2$  nota = 4,84.

Si chiede una stima della media della popolazione al livello di confidenza del 95%.

$$\text{Se } 1 - \alpha = 0,95 \quad \alpha = 0,05$$

Dalle tavole della curva normale standardizzata bilaterale (tab. II) si ha che  $u = 1,96$

Per cui l'intervallo di confidenza è dato da

$$100,62 \pm 1,96 \left( 2,2 / \sqrt{36} \right) \quad \text{cioè da } 99,90 \text{ a } 101,34$$

**3. 1.2 INTERVALLO DI CONFIDENZA PER LA MEDIA CON VARIANZA INCOGNITA**

Quando ci si trova nella situazione espressa al punto precedente supponendo per incognita la varianza e quindi la deviazione standard occorre calcolare la stima che è data come sappiamo da

$$s = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$$

Si definisce allora come stima della deviazione standard della media l'espressione

$$s_{\bar{x}} = s / \sqrt{n}$$

e l'intervallo di confidenza di una media è fornito dall'espressione

$$\bar{x} \pm t \left( s / \sqrt{n} \right)$$

dove rispetto all'espressione del paragrafo 3.1.1 (varianza nota) è stato sostituito al simbolo  $u$  il simbolo  $t$  per indicare che la distribuzione campionaria di riferimento in questo caso è la distribuzione  $t$  di Student, che è una distribuzione normalmente valida per  $n < 30$  (vedi Fig. 8).

**Esempio 3-2**

Un analista ha stabilito il titolo di una soluzione di acido cloridrico N utilizzando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  puro e secco in presenza di metilarancio.

Si sono effettuate 6 misure e i risultati sono stati:

- 1) 1,042
- 2) 1,035
- 3) 1,032
- 4) 1,037
- 5) 1,044
- 6) 1,038

$$\bar{x} = 1,038 \quad s = 0,0044$$

per  $\alpha = 0,05$  e  $n-1 = 5$  g.d.l.  $t = 2,57$

La media vera dunque ha il 95% di probabilità di trovarsi entro i limiti:

$$\bar{x} \pm t (s / \sqrt{n})$$

cioè  $1,038 \pm 2,57 (0,0044 / \sqrt{6}) = \{$

1,0426  
1,0334

### Esempio 3-3

Si abbia un campione di 12 osservazioni relative al volume di una lozione dopo barba aventi per media  $\bar{x} = 152$  e deviazione standard  $s = 3,7$ .

Si chiede una stima della media della popolazione a livello di confidenza del 95%

Allora sulle tavole della distribuzione di  $t$  per  $\alpha = 0,05$  e  $n-1 = 11$  g.d.l. si trova  $t = 2,20$  per cui l'intervallo di confidenza è dato da

$$152 \pm 2,20 (3,7 / \sqrt{12}) = \{$$

154,35  
149,65

### 3.2 Intervallo di confidenza per la varianza.

Per determinare l'intervallo di confidenza per la varianza ci si avvale delle tavole della funzione di distribuzione della variabile casuale  $\chi^2$  in quanto il valore campionario ha una distribuzione del tipo  $\chi^2$  con  $n-1$  gradi di libertà.

L'intervallo di confidenza è fornito dall'espressione:

$$\frac{(n-1) s^2}{\chi^2_{1-\alpha/2}} \leq \sigma^2 \leq \frac{(n-1) s^2}{\chi^2_{\alpha/2}}$$

### Esempio 3-4

Volendo determinare (con  $1 - \alpha = 0,90$ ) il grado di precisione, in termini di variabilità del prodotto, con il quale una macchina taglia fogli di carta, si preleva da un lotto di pezzi prodotti, un campione di 10 pezzi.

La stima della varianza ha fornito  $s^2 = 0,06$ .

Dalle tavole della distribuzione di  $\chi^2$  in corrispondenza di 9 g.d.l.

$$\chi^2_{0,95} = 16,92 \quad \chi^2_{0,05} = 3,32$$

per cui l'intervallo di confidenza è dato da

$$\frac{9 \cdot 0,06}{16,92} \leq \sigma^2 \leq \frac{9 \cdot 0,06}{3,32} \quad 0,032 \leq \sigma^2 \leq 0,163$$

## 4

## TEST DI SIGNIFICATIVITA'

In generale di una data caratteristica misurabile non si conoscono i valori veri; si conoscono come affermato in precedenza alcuni valori campionari della caratteristica e quindi la stima della media o della deviazione standard.

Tali stime tanto più differiscono dai valori veri quanto più piccola è la numerosità "n" del campione esaminato.

Pertanto per confrontare le stime di due valori di una caratteristica appartenenti a due popolazioni diverse occorrono dei test di significatività capaci di chiarire se le differenze eventualmente rilevate sono attribuibili a variazioni naturali delle stime e quindi dovute al caso o se tali differenze sono attribuibili a popolazioni diverse.

Queste tecniche statistiche vengono applicate quando per la soluzione di problemi quali la modifica di metodi produttivi o di analisi, impiego di nuove macchine ecc. esiste la necessità di contenere i costi dell'indagine e quindi di basarsi su informazioni limitate magari a volte fornite dal C.Q. o su informazioni storiche senza possibilità di ulteriori informazioni.

Il modo di operare per tale verifica, è dato dal seguente schema:

- 1) si formula un'ipotesi relativa ai parametri in esame.
- 2) si definiscono i criteri probabilistici per accettare o respingere le ipotesi.
- 3) si determina la campionatura della popolazione da esaminare.
- 4) si applica ai valori della campionatura il test idoneo.
- 5) si accetta o si respinge l'ipotesi.

Ogni esperimento muove da una ipotesi; all'origine di esso possiamo porne diverse:

- che A sia migliore (poco, molto, moltissimo, ecc.) di B;
- che B sia migliore (poco, molto, moltissimo, ecc.) di A;
- che A sia assolutamente uguale a B.

Quest'ultima ipotesi è detta **ipotesi nulla**, tutte le altre sono dette ipotesi alternative.

Per tutti gli esperimenti che si analizzano, si sceglie sempre l'ipotesi nulla.

Tale scelta ha almeno due motivazioni

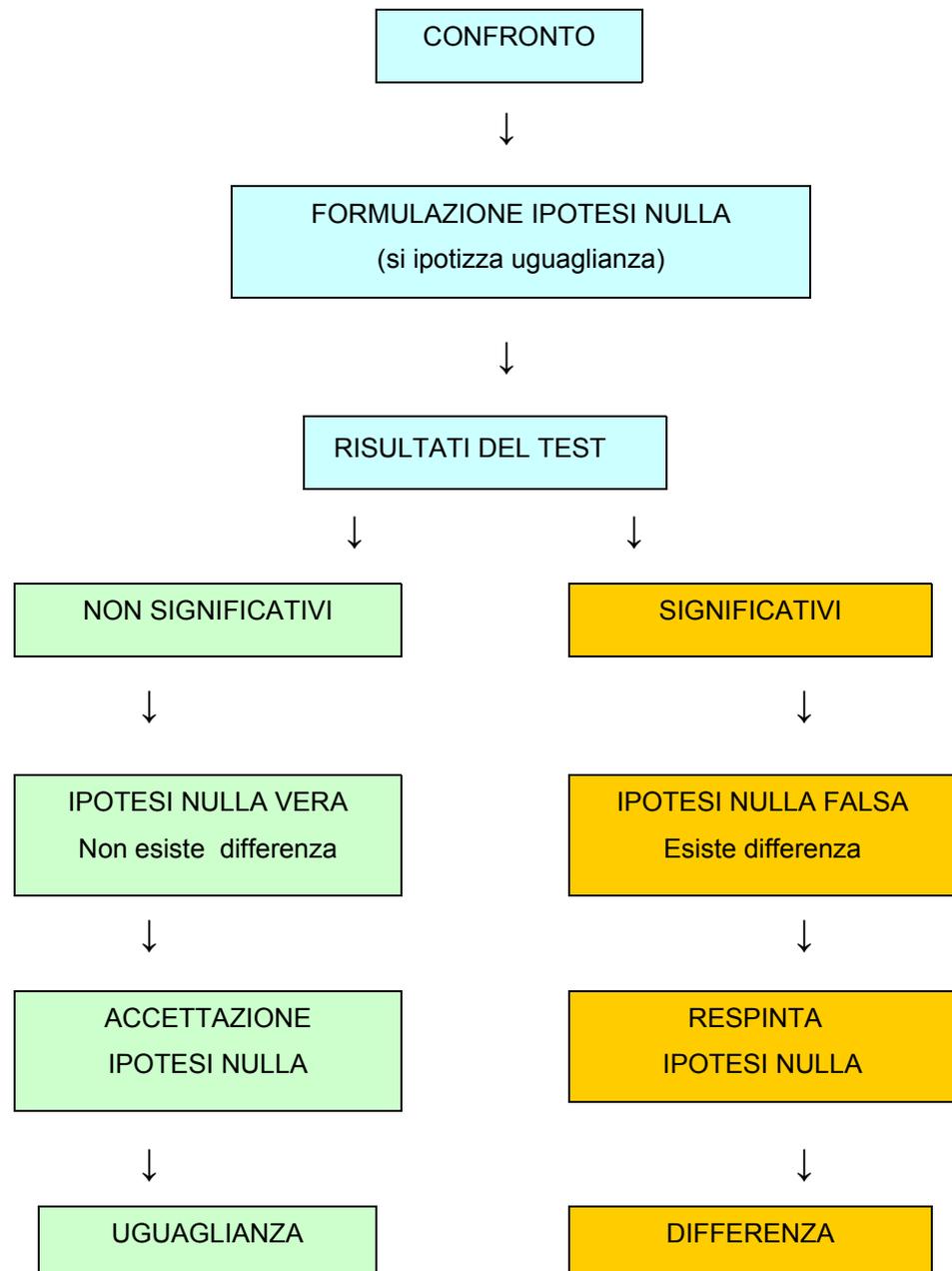
- 1) l'ipotesi nulla è una sola; le ipotesi alternative sono infinite.
- 2) non si può provare una ipotesi; si può solo dimostrarne la inaccettabilità.

L'ipotesi quindi è di supporre nulla la differenza, cioè si suppone uguaglianza fra la popolazione in esame e quella nota.

I risultati del test sono statisticamente significativi quando l'ipotesi nulla, cioè l'ipotesi di uguaglianza, viene respinta, in quanto esiste una differenza fra i parametri considerati.

Quando questa ipotesi è vera, cioè quando l'uguaglianza supposta è reale, si accetta l'ipotesi nulla, si respinge invece l'ipotesi nulla quando risulta falsa, cioè la differenza fra le popolazioni in confronto esiste effettivamente.

Rappresentando graficamente quanto detto avremo:



Le ipotesi che generalmente si formulano sono:

|  |                  |
|--|------------------|
| Ipotesi di uguaglianza delle medie       | (test t)         |
| Ipotesi di uguaglianza delle varianze    | (test F)         |
| Ipotesi di uguaglianza delle percentuali | (test $\chi^2$ ) |

In ogni caso, l'ipotesi vera o falsa che sia, è soggetta ad un errore dipendente dal grado di precisione adottato.

Normalmente i test possono essere di due tipi:

TEST BILATERALI (Fig. 5)

TEST UNILATERALI (Fig. 6)

I test bilaterali vengono impiegati quando interessa genericamente sapere se esiste differenza tra le stime del parametro considerato.

I test unilaterali vengono impiegati quando interessa sapere se esiste differenza in una sola direzione (un solo limite inferiore o superiore).

#### TEST BILATERALI

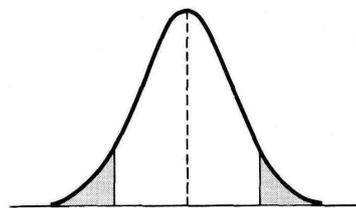


Fig. 5

#### TEST UNILATERALI

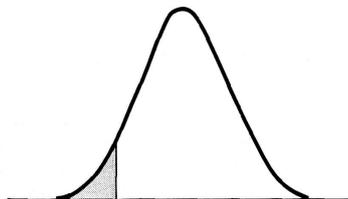


Fig. 6

Come si è già detto, nel decidere se una ipotesi è vera o falsa, l'impiego di campioni, fa sì che si commettano errori; questi possono essere di due specie:

**errore di II specie:**

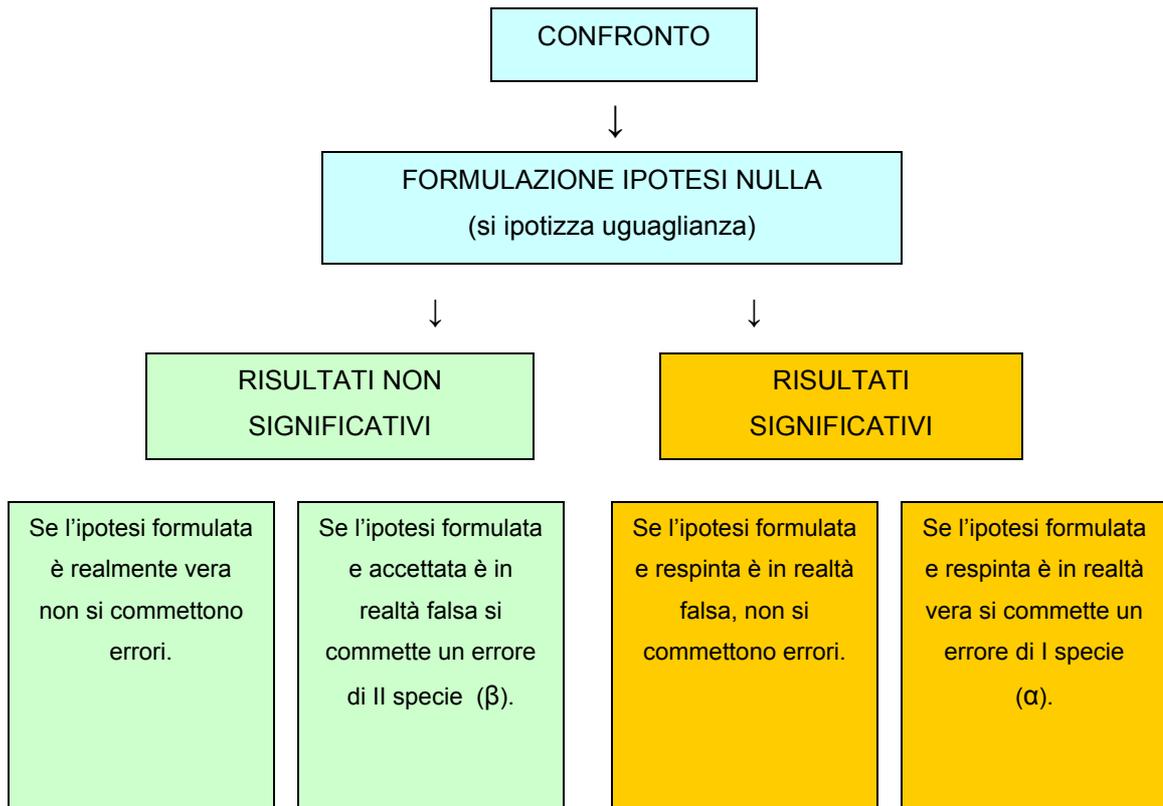
si ha quando in base al campione si decide di accettare l'ipotesi nulla come vera, mentre nel campione non è realmente vera; tale errore dicesi errore  $\beta$  (beta)

Il complemento a 1 della probabilità di errore  $(1-\beta)$  dicesi anche **potenza dei test**.

**errore di I specie:**

Si commette quando si considera l'ipotesi nulla come falsa mentre in realtà, nella popolazione, l'ipotesi è vera; tale errore dicesi: errore  $\alpha$  (alfa) e si chiami anche **significatività dei test**.

Il complemento a 1 della probabilità di errore dicesi anche **protezione dei test**.



Naturalmente le due specie di errori portano a diverse conseguenze; occorre quindi cautelarsi in misura diversa a seconda dei casi.

In generale possiamo dire:

-la probabilità di commettere un errore di I o di II specie diminuisce quando la numerosità "n" del campione cresce.

-se si vuole minimizzare l'errore di dichiarare diverse (differenza significativa) due serie di osservazioni che in realtà non lo sono e magari sulla base di ciò procedere a investimenti per modifiche di impianti, bisognerà scegliere  $\alpha$  piccolo (es. 0,05 oppure 0,01 o ancora più piccolo) secondo il rischio probabilistico che si vuol correre.

- se si vuole massimizzare la potenza del test ( $1 - \alpha$  tendente a 1) di regola bisogna aumentare la numerosità del campione.

Esaminata l'importanza di valutazione dei rischi in base ai due errori possibili le strade da seguire che si offrono nell'impostazione di un test di significatività sono due:

**1° Caso** (dati  $\alpha$  e  $n$ )

- A) formulazione dell'ipotesi da controllare
- B) determinazione della numerosità  $n$  del campione disponibile
- C) definizione di  $\alpha$
- D) identificazione dei limiti critici in funzione di  $\alpha$  e  $n$
- E) confronto con i limiti critici del parametro scelto e conseguente giudizio di accettazione o rifiuto dell'ipotesi
- F) individuare, se necessario, la curva operativa del test.

**2° Caso** (dati  $\alpha$  e  $\beta$ )

- A) formulazione dell'ipotesi da controllare
- B) definizione di  $\alpha$  e  $\beta$
- C) determinazione della numerosità campionaria  $n$  necessaria
- D) identificazione dei limiti critici
- E) confronto con i limiti critici del parametro scelto e conseguente giudizio di accettazione o rifiuto dell'ipotesi.

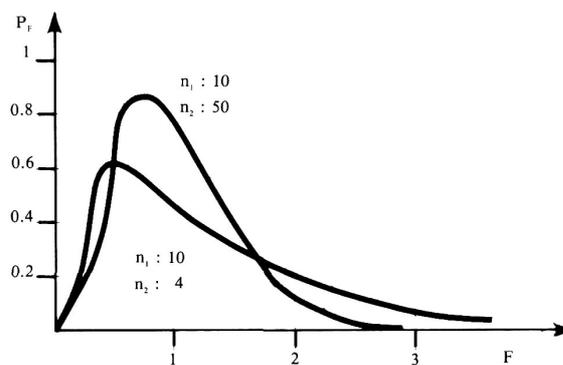
E' bene sottolineare infine che una dichiarazione di *differenza significativa* è un risultato che depone in una certa misura a sfavore dell'ipotesi nulla mentre una dichiarazione di *differenza non significativa* non costituisce una prova a favore dell'ipotesi nulla per cui sarebbe in tal caso più corretto affermare

*"Non si può stabilire statisticamente una differenza (con  $\alpha$  richiesto) con la numerosità del campione utilizzato."*

**4.1 Test F****Confronto fra le due stime di varianze**

Quando si vuole verificare se la differenza fra due stime di varianze, ottenute esaminando campioni, è significativa o meno, si applica il test F

Esso è derivato da una distribuzione (fig. 7) che trova larga applicazione statistica

**Fig. 7**

L'aggancio alla distribuzione teorizzata dal matematico Fischer, è stato possibile considerando l'andamento del rapporto fra due varianze, rapporto che naturalmente è 1 se esse sono uguali, ed aumenta man mano che aumenta la loro differenza.

Il valore di F è perciò dato dalla formula:

$$F = s_1^2/s_2^2$$

dove:  $s_1^2$  = varianza con maggior valore

Le tavole sono state predisposte in funzione dei grado di libertà delle due varianze e della probabilità di errore  $\alpha$ .

Queste tavole portano in orizzontale i valori dei gradi di libertà relativi alla maggiore varianza e in verticale quelle relativi alla varianza inferiore; pertanto la lettura del valore F avviene considerando il punto di incontro delle rette relative ai gradi di libertà delle due varianze della probabilità di errore  $\alpha$  ammesso.

Il valore ottenuto dal calcolo confrontato con il valore riportato sulle tabelle determina l'esistenza di significatività fra le varianze in esame; in ogni caso, l'ipotesi di uguaglianza viene respinta quando il valore di F calcolato è uguale o superiore a quello letto sulla tabella, viceversa, l'ipotesi viene accettata se il valore risulta inferiore a quello della tabella.

Questo test si applica nella pratica ogni volta che si vuole paragonare la precisione di due gruppi di osservazione: paragone sulla qualità del lavoro di due analisti; miglioramento provocato nella precisione di un metodo di analisi da una modifica nel metodo; paragone sul lavoro di due macchine automatiche ecc.

#### **Esempio 4-1**

Confronto della precisione di due metodi di analisi.

L'analisi di un campione analizzato secondo il metodo A ha fornito i seguenti valori (Fe %):

9,3    9,1    6,6    8,1    8,5

Analizzato secondo il metodo B ha fornito i seguenti valori:

8,6    8,9    8,5    8,4    7,9    8,0

Nei due casi:

A)  $V = s_1^2 = 1,152$

B)  $V = s_2^2 = 0,142$

Si calcola  $F = 1,152 / 0,142 = 8,1$  con  $n_1 = 4$  e  $n_2 = 5$  g. d. l.

La tavola IV mostra che per  $n_1 = 4$  e  $n_2 = 5$  e  $\alpha = 0,05$   $F = 5,2$

Essendo  $F_{\text{calc}} > F_{\text{teor}}$  si conclude che è verosimile affermare che i due metodi sono diversi e che il metodo B è più preciso.

#### **Esempio 4-2**

Confronto della precisione tra due analisti.

Due analisti usando un unico campione hanno ottenuto in una titolazione i seguenti risultati

| Analista A         | Analista B        |
|--------------------|-------------------|
| 186                | 195               |
| 209                | 190               |
| 194                | 189               |
| 184                | 204               |
| 186                | 188               |
| 202                | 191               |
| $V = s^2 = 103,15$ | $V = s^2 = 35,77$ |

$$F_{\text{calc}} = 103,15 / 35,77 = 2,88 \quad \text{per } n_1 = 5 \text{ e } n_2 = 5 \text{ g.d.l.}$$

La tavola IV mostra che per  $n_1 = 5$   $n_2 = 5$  e  $\alpha = 0,05$   $F = 5,1$

Essendo  $F_{\text{calc}} < F_{\text{teor}}$  si conclude che non vi è differenza di precisione tra i due analisti.

#### 4.2 Test t Confronto fra medie

Il test t si applica in tutti i casi di confronto fra medie ed è normalmente valido per campioni inferiori a  $n = 30$ ; esso consiste in una distribuzione di medie i cui valori non tendono a quella Normale, ma tendono a una distribuzione leggermente appiattita (fig. 8).

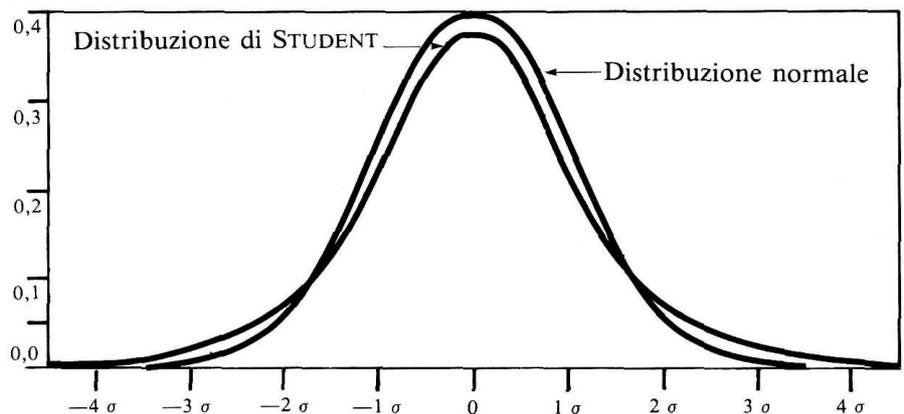


Fig. 8

I problemi risolvibili con i test t, come già detto, sono inerenti solo a differenza fra medie, ma può essere applicato sotto differenti forme:

- I Caso            confronto fra due medie di cui una nota e una stimata (test basato su un singolo campione)
- II Caso           confronto fra due stime di medie di coppie di osservazioni (dati appaiati) con il metodo delle differenze
- III Caso          confronto fra due stime di medie di osservazioni indipendenti (dati non appaiati)

**I Caso:**

Il primo caso può presentarsi quando occorre verificare se la stima della media di una determinata distribuzione corrisponde ad una precedente nota, oppure alle specifiche.

Il modo di operare per la verifica delle ipotesi è il seguente.

- a - supporre la media del campione uguale alla media vera nota
- b - scegliere  $\alpha$
- c - calcolare dal campione la media ( $\bar{x}$ ) e la stima dello scarto tipo vero (s)
- d - calcolare il valore di t

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s / \sqrt{n}}$$

e - leggere sulla tabella V il valore di t in corrispondenza dei g.d.l. e di  $\alpha$

f - respingere l'ipotesi di uguaglianza se il valore di t calcolato è uguale o superiore al valore di t letto sulla tabella, oppure accettare l'ipotesi di uguaglianza se il valore di t calcolato risulta inferiore al valore di t letto sulla tabella.

**Esempio 4-3**

Un controllo sui dati produttivi di una materia prima ha mostrato che la resa media di un'operazione effettuata secondo un metodo prestabilito su centinaia di lotti, era di 49,90 Kg. Viene modificato il metodo e si effettuano 10 osservazioni che danno i seguenti risultati:

51,2    50,7    49,9    52,4    48,9    50,6    51,3    49,0    50,6    51,1

La media è = 50,57

La media è evidentemente superiore alla resa media abituale di 49,9 Kg ma essendo il campione costituito da 10 osservazioni e relativamente disperse, ci si domanda se la differenza è significativa o è semplicemente dovuta al caso.

Si calcola 
$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s / \sqrt{n}}$$

La stima dello scarto tipo risulta:

$$s = 1,069 \quad \text{con 9 g.d.l.} \quad \text{per cui}$$

$$t = (50,57 - 49,90) / (1,069 / \sqrt{10}) = 1,98$$

Si legge nella tabella V per 9 g.d.l. e  $\alpha = 0,05$

$$t = 2,26$$

Essendo  $t_{\text{calc}} < t$  si conclude che  $\bar{x}$  non differisce da  $\mu$  e non si può quindi affermare che la modifica del metodo produttivo ha migliorato la resa.

## Il Caso

### Confronto di medie

Capita sovente di voler controllare la validità di due metodi di analisi (non come precisione ma come accuratezza) mediante osservazioni simultanee su una serie di campioni successivi. In tal caso il test t

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s / \sqrt{n}} = \frac{d - 0}{s_d / \sqrt{n}}$$

ci permette di valutare se un metodo fornisce risultati sistematicamente più elevati o più bassi.

### Esempio 4-4

Si vuole raffrontare i risultati ottenuti nella determinazione del fluoro totale su campioni di pasta dentifricia mediante due metodi analitici differenti.

| Campione | Metodo A | Metodo B | $X_2 - X_1$ |
|----------|----------|----------|-------------|
| 1        | 104      | 107      | 3           |
| 2        | 99       | 103      | 4           |
| 3        | 102      | 102      | 0           |
| 4        | 105      | 109      | 4           |
| 5        | 108      | 106      | -2          |
| 6        | 103      | 104      | 1           |
| 7        | 100      | 107      | 7           |
| 8        | 106      | 107      | 1           |
| 9        | 103      | 106      | 4           |
| 10       | 105      | 104      | -1          |
| 11       | 101      | 106      | 5           |
| 12       | 102      | 108      | 6           |

Calcoliamo:

$$t = \frac{d - 0}{s_d / \sqrt{n}}$$

$$d = \sum d / n = 32 / 12 = 2,67$$

$$s_d^2 = \frac{\sum d^2 - (\sum d)^2 / n}{n - 1}$$

Si legge nella tavola V per  $\alpha = 0,05$  e  $n-1 = 16$  g.d.l.  $t = 2,15$

Essendo  $t_{calc} > t$  ne deriva che i due metodi conducono a risultati differenti.

### III Caso

Quando si devono confrontare medie d'insiemi di osservazioni indipendenti come il comportamento due macchine che lavorano lo stesso prodotto prima di applicare il test t, occorre verificare con il test "F" se le due stime  $s_1^2$  e  $s_2^2$  possono essere considerate come appartenenti ad unico scarto tipo vero.

In caso affermativo si procederà alla soluzione del problema applicando il seguente schema:

- a** - supporre uguaglianza fra  $\bar{x}_1$  e  $\bar{x}_2$
- b** - scegliere  $\alpha$
- c** - calcolare dai campioni le stime delle medie e delle varianze ( $\bar{x}_1$ ,  $\bar{x}_2$ ,  $s_1^2$  e  $s_2^2$ )
- d** - verificare con il test "F" la significatività fra le due varianze stimate
- e** - se la differenza non è significativa, passare al calcolo della stima combinata impiegando la seguente formula:

$$s_p = \sqrt{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1) / (n_1 + n_2 - 2)}$$

dove  $s_p$  = stima combinata e ponderata

- f** - calcolare il valore di "t"

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p / \sqrt{(1/n_1 + 1/n_2)}}$$

- g** - leggere sulla tabella V il valore di "t" in corrispondenza di  $n_1 + n_2 - 2$  g.d.l. e di  $\alpha$
- h** - respingere l'ipotesi di uguaglianza se il valore di t calcolato è uguale o superiore al valore di "t" letto sulla tabella, oppure accettare l'ipotesi di uguaglianza se il valore di "t" calcolato risulta inferiore a quello letto sulla tabella.

**Esempio 4-5**

Si abbiano campioni provenienti da due cicli produttivi.

Per valutare se vi è differenza fra i valori medi di una data caratteristica sono state eseguite 7 determinazioni per il materiale del ciclo A e 5 per quello del ciclo B.

**CICLO A**

101, 103, 99, 101, 98, 96, 102

$$\bar{x}_1 = 100,0$$

$$s_1^2 = 6,0$$

**CICLO B**

103, 105, 102, 104, 106

$$\bar{x}_2 = 104,0$$

$$s_2^2 = 2,5$$

Prima di passare al calcolo della stima combinata ( $S_p$ ) bisogna verificare, mediante il test "F" se le due varianze stimate ( $s_1^2$  e  $s_2^2$ ) possono essere considerate provenienti da un unico scarto tipo vero.

$$F = s_1^2 / s_2^2 = 6 / 2,5 = 2,4$$

Dalle tavole il valore dei test "F" con 95 % di probabilità risulta uguale a 6,16; pertanto la differenza fra le due varianze non è significativa; si può quindi effettuare il calcolo della stima combinata ( $S_p$ )

$$s_p = 2,14$$

Calcolata la stima combinata si procede poi al calcolo di "t"

$$t = 3,2$$

Dato che interessava determinare la significatività con un errore al 1% si è cercato sulla tabella il valore di "t" corrispondente a "g.d.l." = 10 che è risultato 2,76.

Confrontato il valore di "t" del calcolo con quello della tabella, è stato possibile concludere che vi era differenza fra il materiale fornito del ciclo "A" rispetto a quello fornito dal ciclo "B".

Quando da un esame analogo al precedente, risulta che il test "F" dà significatività, occorre proseguire nel seguente modo:

- calcolare il test "t" con la seguente formula:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)}}$$

N.B. - In questo caso non si procede al calcolo della stima combinata in quanto si è dimostrato che le due varianze sono diverse.

- calcolare il valore di "g.d.l." (gradi di libertà) impiegando la seguente formula e utilizzando l'intero più vicino al risultato ottenuto.

$$gdl = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{(s_1^2/n_1)^2/n_1 + (s_2^2/n_2)^2/n_2}$$

- leggere sulla tabella V il valore di "t" in corrispondenza dei g.d.l. e di  $\alpha$ .
- respingere l'ipotesi di uguaglianza se il valore di "t" calcolato è uguale o inferiore al valore "t" letto sulla tabella, oppure accettare l'ipotesi di uguaglianza se il valore di "t" è inferiore a quello letto sulla tabella.

#### **Esempio 4-6**

Riprendendo l'esempio precedente e supponendo che i valori del ciclo B si siano presentati differenti, si ha:

**CICLO A**

101, 102, 98, 96, 102, 103, 99

$$\bar{x}_1 = 100,0$$

$$s_1^2 = 6,0$$

**CICLO B**

96, 108, 110, 99, 102

$$\bar{x}_2 = 103,0$$

$$s_2^2 = 35,0$$

Si è eseguita la verifica della significatività delle due varianze.

$$F = s_2^2 / s_1^2 = 35 / 6 = 5,83$$

N.B.: In questo caso si è impiegato al numeratore la varianza  $s_2^2$  in quanto è quella con maggior valore.

Dalle tabelle il valore di "F" con 95% di probabilità, corrispondente a 4 e 6 g.d.l. = 4,5; pertanto le due varianze sono da ritenere appartenenti a due scarti tipo veri, perciò sono diverse.

Si è proceduto poi al calcolo del valore di t

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)}}$$

$$t = 1,07$$

Per ricercare sulle tabelle il valore di "t" da confrontare con quello calcolato si è proceduto alla determinazione dei g.d.l. impiegando la formula

$$gdl = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{(s_1^2/n_1)^2/n_1 + (s_2^2/n_2)^2/n_2}$$

Gdl = 6,23                                      quindi    6

Si è effettuata la verifica di significatività fra le medie considerando 6 g.d.l. ed ammettendo un errore dell'1%

Il valore di "t" risultante dalle tabelle è 3,71; pertanto si è potuto concludere che le medie dei cicli "A" e "B" non differivano significativamente fra loro anche se appartenenti a due differenti distribuzioni.

#### 4.3 Test $\chi^2$

##### Confronto fra frequenze

I test esaminati finora si applicano a dati numerici quantitativi misurabili.

Per osservazioni che non possono essere espresse con una misurazione, come il numero di pezzi conformi o difettosi si ricorre al  $\chi^2$  per confrontare frequenze osservate a frequenze teoriche.

Il test " $\chi^2$ " è un indice che verifica se le frequenze osservate ( $f_o$ ) differiscono significativamente da quelle che si sarebbero dovute verificare (frequenze assegnate " $n_p$ ") ammettendo l'ipotesi di uguaglianza.

Esso è calcolato impiegando la seguente espressione

$$\chi^2 = \sum (f_o - n_p)^2 / n_p$$

dove:  $f_o$     frequenze osservate  
 $n_p$     frequenze assegnate o aspettate

Dalla formula si nota come la sommatoria dei rapporti sia zero quando le frequenze osservate corrispondono a quelle aspettate, ed assuma valori positivi man mano che le frequenze osservate differiscono da quelle aspettate.

Per poter definire se la differenza fra le frequenze è dovuta solo al caso, si confronta il valore di  $\chi^2$  calcolato con quello risultante dalle tabelle in funzione dei gradi di libertà e dell'errore ammesso; in altre parole, si verifica se il valore di  $\chi^2$  calcolato è contenuto in quello che ha una data probabilità di verificarsi per caso.

Il numero di gradi di libertà da considerare è dato dal numero delle differenze che si effettuano meno 1.

Lo schema generale di applicazione per questo test è il seguente:

- a- supporre uguaglianza fra le frequenze
- b- eseguire la stima delle frequenze aspettate
- c- scegliere l'errore alfa ( $\alpha$ )

- d- calcolare il  $\chi^2$
- e- leggere sulla tab. VI il valore  $\chi^2$  corrispondente ai gradi di libertà e all'errore  $\alpha$  considerato
- f - respingere l'ipotesi di uguaglianza se il valore di  $\chi^2$  calcolato è uguale o superiore a quello risultante dalle tabelle, oppure accettare l'ipotesi se il valore di  $\chi^2$  calcolato è inferiore a quello della tabella.

**Esempio 4-7**

In uno stabilimento alimentare cinque inflaconatrici lavorano in condizioni identiche. In un periodo di produzione pari a 42 mesi il numero di fermi dovuti ad avarie su un particolare della macchina sono stati rispettivamente:

4, 5, 3, 9, 9

Si chiede se si può ritenere significativa la differenza di difettosità e se quindi è giustificato un fermo di produzione per manutenzione preventiva delle inflaconatrici D e E.

Se gli apparecchi sono identici la probabilità che il prossimo fermo capiti su uno di essi è  $p = 0,20$

Su un totale di 30 fermi si sarebbe dovuto avere su ciascuna inflaconatrice

$$n_p = 30 \times 0,20 = 6 \text{ fermi}$$

Calcoliamo  $\chi^2$

| Inflaconatrice            | A    | B    | C   | D   | E   | TOT  |
|---------------------------|------|------|-----|-----|-----|------|
| Fermi osservati ( $f_o$ ) | 4    | 5    | 3   | 9   | 9   | 30   |
| Fermi teorici ( $n_p$ )   | 6    | 6    | 6   | 6   | 6   | 30   |
| $f_o - n_p$               | -2   | -1   | -3  | 3   | 3   | 0    |
| $(f_o - n_p)^2 / n_p$     | 0,67 | 0,17 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 5,34 |

Nella tavola VI si trova per  $\alpha = 0,05$  e 4 g.d.l.,  $\chi^2 = 9,49$

Essendo  $\chi^2_{\text{calc}} = 5,34 < 9,49$  si conclude che le cinque inflaconatrici si comportano in modo analogo e che è inutile fermare alcune di esse per ricercarne un vizio di costruzione.

**Esempio 4-8**

Si vogliono confrontare le risultanze del funzionamento di una macchina di confezionamento prima e dopo la modifica di un particolare sul dispositivo di timbratura del n° di lotto. A intervalli regolari sono stati prelevati alcuni flaconi e gli stessi sono stati classificati in conformi (nessuna difettosità di timbratura) e difettosi (timbratura non perfettamente leggibile, ecc.)

Tab. A

|        | Conformi | Difettosi | TOTALE |
|--------|----------|-----------|--------|
| PRIMA  | a = 225  | b = 25    | 250    |
| DOPO   | c = 285  | d = 15    | 300    |
| TOTALE | 510      | 40        | 550    |

Dall'osservazione dei risultati emerge che i difettosi dopo l'intervento sono diminuiti. Per assicurarsi che tale miglioramento non è dovuto al caso applichiamo il test  $\chi^2$ .

Riscriviamo la tabella

|              | Conformi | Difettosi | $(f_o - n_p)^2 / n_p$ |
|--------------|----------|-----------|-----------------------|
| <i>PRIMA</i> |          |           |                       |
| $f_o$        | 225      | 25        |                       |
| $n_p$        | 231,8    | 18,2      | CONF = 0,20           |
| $f_o - n_p$  | -6,8     | 6,8       | DIF = 2,54            |
| <i>DOPO</i>  |          |           |                       |
| $f_o$        | 285      | 15        |                       |
| $n_p$        | 278,2    | 21,8      | CONF = 0,17           |
| $f_o - n_p$  | 6,8      | -6,8      | DIF = 2,12            |
| TOTALE       |          |           | 5,03                  |

I valori  $n_p$  (freq. teorica) sono stati così calcolati:

La porzione di pezzi conformi nel lotto è data da

$$510 / 550 = 0,9273$$

La probabilità che un pezzo appartenga a PRIMA della regolazione è data da

$$250/550 = 0,4545$$

La probabilità composta che un pezzo PRIMA della regolazione sia conforme è data da

$$0,9273 \times 0,4545 = 0,4215$$

La frequenza teorica per un campione totale di  $n = 550$  pezzi è dunque dato da

$$0,4215 \times 550 = 231,8$$

Alla stessa maniera si calcolano gli altri valori di  $n_p$

Il numero di gradi di libertà è  $(2-1) \times (2-1) = 1$

Nella tabella VI per  $n' = 1$  e  $\alpha = 0,05$  si trova  $\chi^2 = 3,84$

Essendo  $\chi^2_{\text{calc}} = 5,03 > 3,84$  si conclude che esiste una differenza di qualità tra prima e dopo la regolazione.

Il calcolo effettuato risulta sufficiente lungo ed è stato proposto solo ai fini didattici.

Lo stesso calcolo in una tavola 2x2 viene normalmente effettuato partendo dalla tab. A con la formula:

$$\chi^2 = \frac{(ad - bc)^2 \cdot N}{(a+b)(c+d)(a+c)(b+d)}$$

$$\chi^2 = (225 \times 15 - 285 \times 25)^2 \times 550 / (250 \times 300 \times 510 \times 40) = 5,05$$

Nota:

Quando i campioni sono piccoli oppure vi sono frequenze attese  $<$  di 5 e  $\chi^2$  ha un solo g.d.l. bisogna introdurre, nella formula del  $\chi^2$ , una correzione detta "correzione di Yates" che tiene

conto del fatto che la distribuzione empirica esaminata è discontinua mentre  $\chi^2$  è una variabile continua.

Se si omette tale correzione, si corre il rischio di sovrastimare  $\chi^2$  e considerare significative differenze che non lo sono.

Con tale correzione la formula diventa

$$\chi^2 = \frac{( | ad - bc | - \frac{1}{2} N )^2 \times N}{(a+b) (c+d) (a+c) (b+d)}$$

Sempre in una tabella 2 x 2, quando si hanno frequenze osservate < di 5 o il totale delle osservazioni è minore di 20 è indispensabile applicare il metodo esatto di Fischer che si basa sul calcolo dei fattoriali.

Finora si sono considerate tabelle di contingenza con un solo grado di libertà ma i concetti e le formule indicate possono essere estesi al caso di tabelle con m righe e n colonne.

# 5

## LE CARTE DI CONTROLLO

### 5.1 Introduzione

Le carte di controllo costituiscono uno strumento, che la statistica ci offre, atto a determinare se un processo produttivo è tale da garantire, per tutta la durata del suo svolgimento, il realizzarsi delle caratteristiche volute. La conoscenza del comportamento della variabilità casuale è il supporto metodologico sul quale si fondano gli aspetti teorici e pratici delle carte di controllo.

Se infatti durante un processo produttivo verifichiamo periodicamente una determinata caratteristica (il peso di una compressa ad es.) e se le variazioni trovate rientrano nel modello stabilito di variabilità, attribuendone quindi solo al caso la giustificazione, possiamo considerare il processo sotto controllo.

Viceversa se il processo fornisce variazioni sistematiche o comunque anomale che non rientrano nel modello stabilito è necessario al ripetersi di tali deviazioni sospendere il processo produttivo e ricercare le cause che hanno originato le deviazioni stesse.

Il problema dal punto di vista statistico si configura come un "test di significatività" ripetuto nel tempo. Si controlla cioè se la distribuzione di probabilità della caratteristica oggetto del controllo si mantiene uguale nel tempo o meno.

Le carte di controllo essenzialmente si possono dividere in due classi:

- a) *carte per caratteristiche esprimibili come variabili (misure)*
- b) *carte per caratteristiche esprimibili come attributi (conforme - non conforme)*

### 5.2 Carte per caratteristiche esprimibili come variabili

Quando si tratta di controllare il comportamento di una caratteristica del prodotto esprimibile mediante il risultato di una misurazione, la metodologia più usuale consiglia di adottare contemporaneamente due carte: una che controlla la media e l'altra la dispersione della variabile.

Tali carte di controllo per variabili, di cui tratteremo, sono conosciute sotto il nome di carte  $\bar{x}$  - R.

Vediamo come si costituisce una carta di controllo destinata ad esempio alla sorveglianza di una macchina automatica.

#### 5.2.1 CONSIDERAZIONI PRELIMINARI

Prima che una carta  $\bar{x}$  - R possa essere avviata devono essere prese alcune decisioni: il successo del lavoro a venire può dipendere dall'accuratezza con cui queste sono prese.

Occorre stabilire:

- 1) *Quale caratteristica deve essere esaminata.*
- 2) *Con quale criterio si sceglieranno i pezzi da misurare.*
- 3) *Quanto frequente deve essere l'ispezione.*
- 4) *Quante misure si faranno ad ogni ispezione.*

Ogni volta che ci si trova davanti a un gruppo di pezzi dai quali scegliere quelli da misurare, deve essere stabilita una procedura che elimini ogni parzialità.

I pezzi costituenti il campione devono essere scelti a caso; vale a dire che tutti i singoli pezzi hanno la stessa probabilità di essere misurati. Questa esigenza talvolta pone dei problemi pratici non indifferenti, che tuttavia vanno risolti con una programmazione adeguata.

In base alle caratteristiche esaminate deve essere definita la frequenza delle ispezioni. Devono queste succedersi a intervalli di un quarto d'ora, ogni quattro ore, a giorni alternati?

Il problema è di indole sostanzialmente economica: si tratta di bilanciare il costo di ispezioni molto fitte contro le perdite che potrebbero verificarsi in seguito a ispezioni troppo rare.

Non si può stabilire una formula che risolva automaticamente ogni singola applicazione: le decisioni devono essere prese con una conoscenza completa del processo tenendo ben presente il bilancio economico complessivo. A ogni ispezione quante misure si devono fare? Quanto numeroso deve essere il campione? Qual'è cioè la sua "dimensione"?

La numerosità campionaria, come vedremo in seguito, ha influenza con i limiti di controllo della carta, e determina la probabilità  $\beta$  di non avvertire uno slittamento delle condizioni di un processo.

Parecchi modelli matematici sono stati proposti ai fini di stabilire la numerosità campionaria ottimale, tuttavia dal punto di vista pratico lo si risolve utilizzando una numerosità campionaria abbastanza esigua (4-5 campioni) e poi variando la frequenza dell'ispezione fino a raggiungere la necessaria regolazione del processo.

### 5.2.2 CARTA DELLA MEDIA $\bar{x}$ E DEL RANGE $R$

(Determinazione dei limiti di controllo sulla base di dati osservati e senza riferimento a prescrizione).

Prendiamo ad esempio una macchina che ripartisce una polvere (talco) destinata a riempire flaconi a un peso teorico di 60,0 g.

Si decide di regolare inizialmente la macchina su un peso medio di 63 g corrispondenti a un surdosaggio del 5%.

La macchina senza essere più regolata viene messa in marcia.

Si preleva un gruppo di 4 flaconi successivi e se ne pesa il contenuto.

I risultati vengono segnati sul foglio (vedi Figura 9) e vengono calcolati  $\bar{x} - R$ .

Terminate queste operazioni si preleva un secondo campione e così via fino ad aver prelevato una decina di campioni.

A questo punto è facile calcolare

la media generale  $\bar{\bar{x}} = \bar{x}/10 = 62,6$

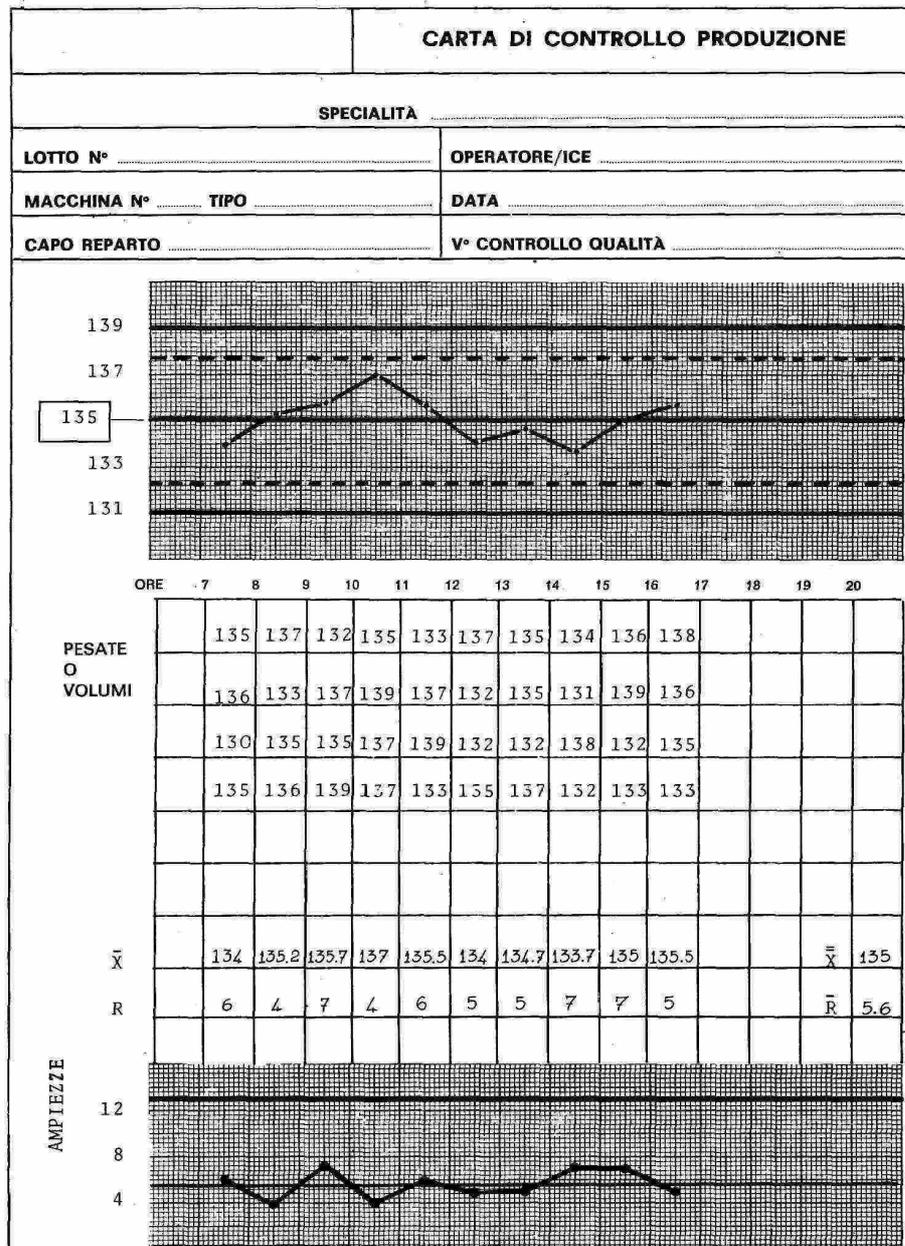
e l'ampiezza media  $\bar{R} = R/10 = 1,4$  g

La media generale  $\bar{\bar{x}}$  e l'ampiezza media  $\bar{R}$  vengono riportate sul grafico sotto forma di due rette continue orizzontali.

L'insieme dei risultati ottenuti permette di calcolare

$$s = \bar{R} / d_2 \quad s = 0,68 \text{ g}$$

È molto più semplice calcolare la deviazione standard a partire da tale formula in cui  $\bar{R}$  è la media di  $K$  ampiezze ( $\sum R/K$ ) e  $d_2$  un coefficiente che dipende dalla taglia di ciascun campione e che figura in tabella III.



La deviazione standard della media sarà:

$$s_{\bar{x}} = s/\sqrt{4} = 0,34 \text{ g}$$

I due limiti di controllo provvisori della media saranno dati da:  $\bar{x} \pm 3 s_{\bar{x}}$   
 $62,6 \pm 3 \cdot 0,34 =$  (cioè da 63,62 a 61,58)

Per semplificare ulteriormente tali calcoli, è stato calcolato un coefficiente  $A_2$  che permette di ottenere i limiti della media a partire da  $R$ .  
Mediante il coefficiente  $A_2$  (vedi tab. III) i limiti vengono ad essere:

$$L \text{ sup.} \quad \bar{x} + A_2 R$$

$$L \text{ inf.} \quad \bar{x} - A_2 R$$

$A_2$  per campioni di 4 soggetti è 0,73 per cui:

$$L \text{ sup.} = 62,6 + 0,73 \times 1,4 = 63,62$$

$$L \text{ inf.} = 62,6 - 0,73 \times 1,4 = 61,58$$

I limiti di  $R$  sono calcolati analogamente utilizzando i coefficienti  $D_3$  e  $D_4$  (vedi tab. III)

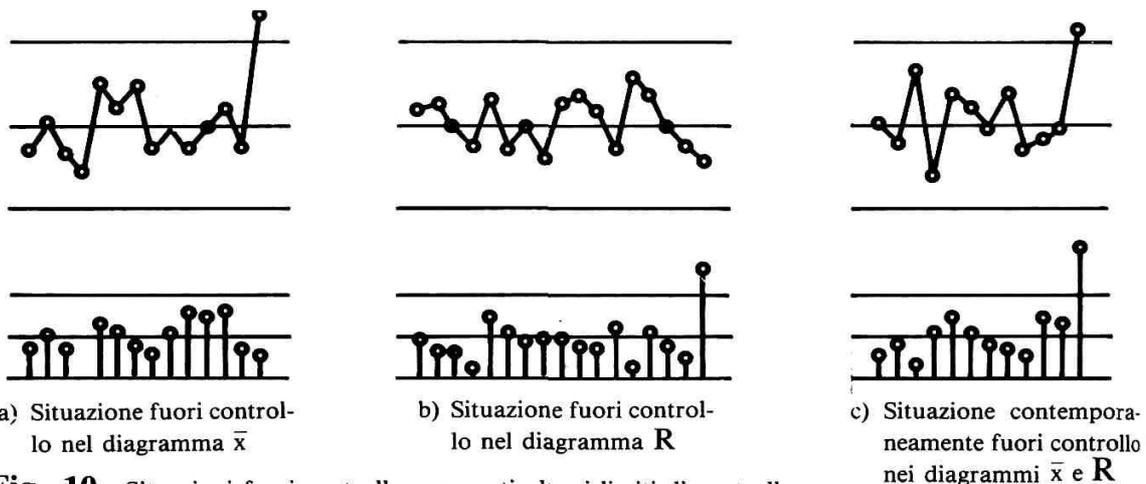
Per  $n=4$   $D_3$  è uguale a zero per cui si ha un solo limite (il superiore) di  $R$

$$L \text{ sup.} = D_4 R = 2,28 \times 1,4 = 3,19$$

Tali limiti vengono quindi riportati sulla carta di controllo unitamente ai valori centrali.

Un punto situato al di fuori della banda di controllo in uno dei diagrammi è indice di situazioni fuori controllo.

La fig. 10 illustra le situazioni fuori controllo di questo tipo.

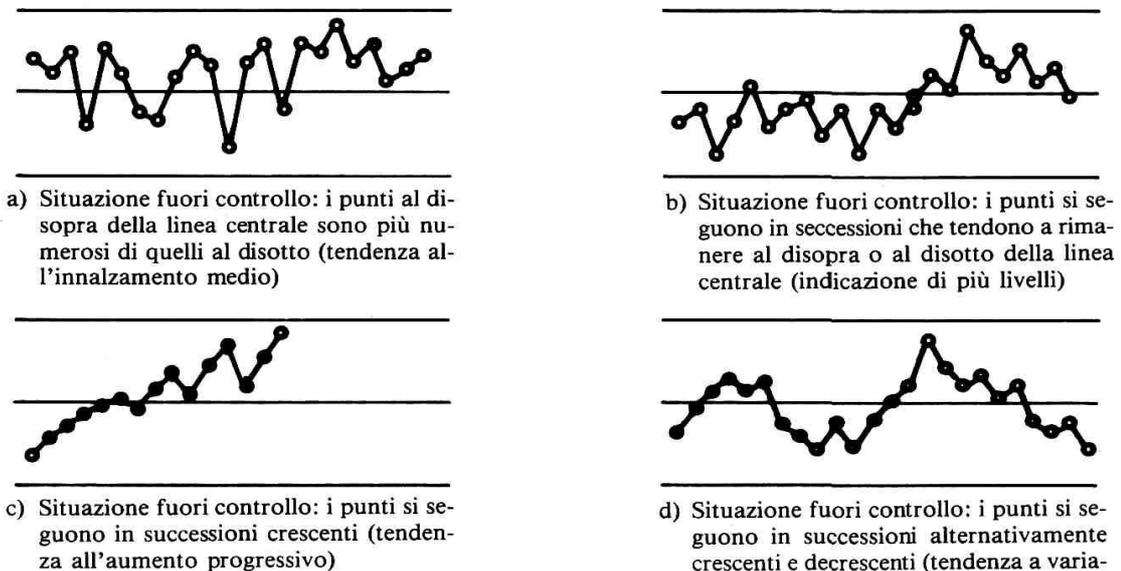


**Fig. 10** - Situazioni fuori controllo con punti oltre i limiti di controllo

Vi possono essere situazioni fuori controllo per le quali nessun punto cade al di fuori dei limiti (vedere figura 11).

Lo schema seguente illustra alcune situazioni tipiche:

- tendenza all'innalzamento (od abbassamento) medio della caratteristica;
- indicazione di più livelli di controllo della caratteristica variabile;
- tendenza all'aumento progressivo;
- tendenza a variazioni cicliche.



**Fig. 11** - Situazioni fuori controllo con punti entro i limiti di controllo

Una regola per il giudizio della successione dei sottogruppi è la seguente.

Se i punti si trovano entro la fascia di controllo, ma 7 punti consecutivi si trovano nella stessa banda rispetto alla linea centrale, oppure 10 su 11 consecutivi, 12 su 14, 14 su 17 o 16 su 20, vi è indicazione di situazione fuori controllo.

(N.B. Per una più esatta valutazione della casualità nella successione dei sottogruppi vi sono adatte prove di significatività qui non trattate).

In caso di "fuori controllo" è necessario ricercare le cause di tali variazioni che possono essere meccaniche, inerenti la macchina, o cause dovute al materiale da ripartire (polvere elettrizzata, troppo umida, ecc.) e rimediarvi.

### 5.2.3 UTILIZZAZIONE DELLA CARTA IN ROUTINE

Se i limiti calcolati (tolleranza naturale) sono compatibili con i limiti prescritti si può utilizzare la carta con tali limiti.

Il controllore avrà come disposizioni di:

- lasciar marciare senza intervenire finché essa resterà sotto controllo;
- regolare la macchina o ricercarne le cause in caso di "fuori controllo";

Si decide anche il ritmo dei prelievi (esempio ogni 30').

Dopo alcuni giorni i limiti di controllo provvisori saranno rivisti.

A questo punto verrà anche definitivamente stabilito il surdosaggio necessario per ottenere un prodotto dalla qualità voluta (es. 95% di flaconi devono almeno contenere il peso teorico). Se si è valutato dopo i vari controlli che ad esempio 0,55 g è la deviazione standard abituale si può calcolare la media teorica da tenere:

$$(60-\mu) / 0,55 = u_{0,55}$$

ed essendo  $u_{0,55} = -1,65$  (vedi tab. 1)

$$\mu = 60 + 1,65 \times 0,55 = 60,9 \text{ g.}$$

Scegliendo 60,9 g come peso medio di ripartizione avremo non più del 5% di oggetti con peso di ripartizione al disotto del dichiarato (60 g).

In conclusione la carta di controllo ha permesso:

- di diminuire notevolmente il numero di flaconi controllati;
- di dare al controllore indicazioni precise circa gli interventi da effettuare;
- di diminuire il surdosaggio consentito realizzando una economia pur producendo un prodotto di qualità accettabile.

#### 5.2.4. RELAZIONE TRA SPECIFICHE E PRESTAZIONI DELLA MACCHINA

La conoscenza, mediante la carta di controllo, della dispersione normale della macchina permette di sapere se è adatta al genere di lavoro che gli viene richiesto, e capace quindi di rispettare le tolleranze imposte.

Se supponiamo di avere un solo limite di tolleranza ( $> 60$  g) affinché la totalità del lotto rispetti la norma, (non più come nel caso precedente il 95% di flaconi), la media del lotto dovrà essere superiore a tale limite e il surdosaggio sarà tanto più alto quanto più grande sarà la dispersione del lotto.

La fig. 12 rappresenta tre lotti di dispersione diversa,

- il lotto A ( $\sigma = 2,3$  g)
- il lotto B ( $\sigma = 1,2$  g)
- il lotto C ( $\sigma = 0,44$  g).

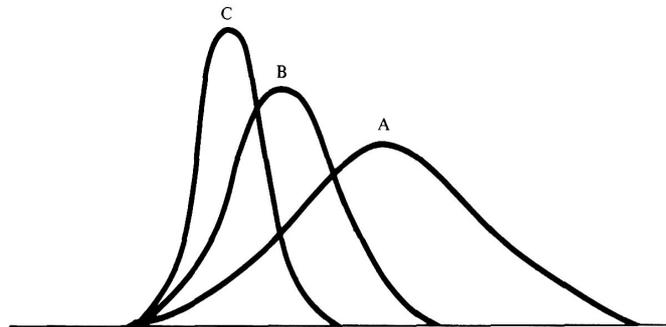


Fig. 12

Affinché la norma venga rispettata (quasi totalità (99,7%) di pesi superiori a 60 g), la regolazione dovrà essere teoricamente fatta a:

$$\begin{array}{ll} 60 + 3 \cdot 2,3 = 66,9 & \text{per il lotto A} \\ 60 + 3 \cdot 1,2 = 63,6 & \text{per il lotto B} \\ 60 + 3 \cdot 0,44 = 61,32 & \text{per il lotto C} \end{array}$$

cioè surdosaggio dell'11,5% nel primo caso, del 6,0% nel secondo, del 2,2% nel terzo caso.

Supponiamo, utilizzando l'esempio precedente, di avere due limiti di tolleranza.

I flaconi dovrebbero essere riempiti al peso di  $60 \text{ g} \pm 5\%$ .

Le tolleranze sono quindi

Limite inf. :  $60 \times 0,95 = 57,0$  g

Limite sup. :  $60 \times 1,05 = 63,0$  g

Si possono presentare tre situazioni (Fig. 13)

- 1) La dispersione della macchina dosatrice è inferiore ai limiti (es.  $\sigma = 0,4$ ) In tal caso le norme sono rispettate
- 2) La dispersione è uguale alle tolleranze (es.  $\sigma = 1$ )  
In tal caso la macchina dovrà essere regolata a 60 g e la regolazione non dovrà mai variare (caso limite)
- 3) La dispersione è superiore alle tolleranze (es.  $\sigma = 1,4$ )

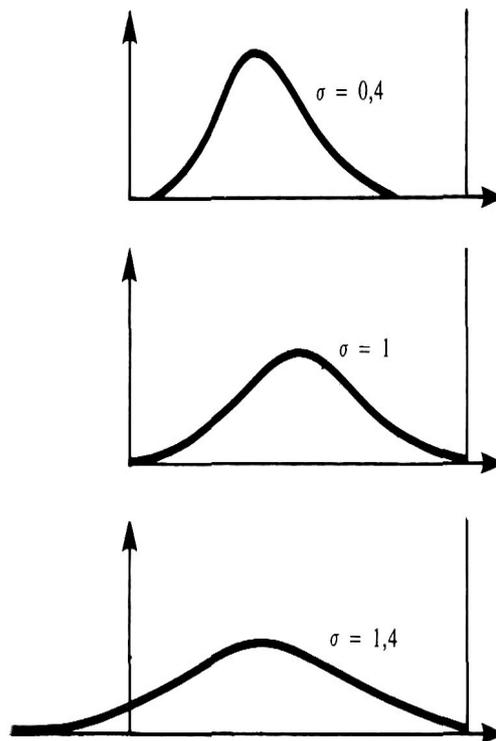


Fig. 13

### 5.2.5 LIMITI DI CONTROLLO SUPERIORI E INFERIORI

I limiti  $\pm 3 \sigma$  utilizzati per stabilire una carta di controllo sono limiti empirici.

In termini probabilistici è interessante osservare però che la probabilità che un punto cada fuori dai limiti per effetto del caso e non per una sregolazione della macchina è ad esempio lo 0,27% se si prendono i limiti  $X \pm 3 \sigma$  mentre è del 5% se si prendono come limiti  $X \pm 2 \sigma$ .

Tali limiti  $X \pm 2 \sigma$  vengono a volte presi come limiti di allarme; infatti un punto situato al di fuori di tali limiti viene preso come avvertimento (poiché la percentuale che sia dovuta al caso è del 5%).

### 5.2.6 LE CURVE OPERATIVE DELLE CARTE DI CONTROLLO

Se si sono fissati i limiti di controllo a distanza  $\pm 3$  volte la deviazione standard della caratteristica considerata si è implicitamente ammesso che se il processo è in stato di controllo la probabilità che un punto cada fuori dai limiti per effetto del caso è dello 0,27%.

Questa percentuale rappresenta chiaramente l'errore di I specie della carta di controllo.

Cerchiamo ora di approfondire l'analisi di un altro genere di errore: l'errore di II specie.

Fissare infatti dei limiti di controllo implica che si possano verificare casi in cui punti all'interno dei limiti di controllo siano l'espressione di una produzione non in controllo.

È bene allora conoscere a priori quale sia il valore  $\beta$  della percentuale dei casi nei quali la carta di controllo, pur avendo i punti all'interno dei suoi limiti, non avverte lo slittamento del processo nel frattempo intervenuto.

La conoscenza di  $\beta$ , cosa che in statistica si esprime attraverso la descrizione della curva operativa permette di giudicare della sensibilità della carta e di decidere se essa debba essere modificata o meno.

La curva operativa, può essere allora definita come la funzione

$$\beta(\bar{x} + K\sigma) = \int_{u_1}^{u_2} f(u) du$$

e si può in funzione della numerosità campionaria  $n$ , predisporre un tipo di tabella che permetta la determinazione di  $\beta$  quando i limiti di controllo siano posti a  $\bar{x} \pm 3\sigma/\sqrt{n}$

Nella tabella A riportiamo a titolo di esempio i valori di  $\beta(k)$  in funzione di  $k$ , slittamento espresso in termini di unità della deviazione standard  $\sigma$  del processo quando  $n = 4$ .

**Tab. A**

| $k$   | $k\sqrt{n}$ | $F(\mu_1)$ | $F(\mu_2)$ | $\beta(k) = F(\mu_2) - F(\mu_1)$ |
|-------|-------------|------------|------------|----------------------------------|
| — 3   | — 6         | 0,00000    | 0,00135    | 0,00135                          |
| — 2,5 | — 5         | 0,00000    | 0,02275    | 0,02275                          |
| — 2   | — 4         | 0,00000    | 0,15866    | 0,15866                          |
| — 1,5 | — 3         | 0,00000    | 0,50000    | 0,50000                          |
| — 1   | — 2         | 0,00000    | 0,84134    | 0,84134                          |
| — 0,5 | — 1         | 0,00003    | 0,97725    | 0,97722                          |
| 0     | 0           | 0,00135    | 0,99865    | 0,97730                          |
| 0,5   | 1           | 0,02275    | 0,99997    | 0,97722                          |
| 1     | 2           | 0,15866    | 1,00000    | 0,84134                          |
| 1,5   | 3           | 0,50000    | 1,00000    | 0,50000                          |
| 2     | 4           | 0,84134    | 1,00000    | 0,15866                          |
| 2,5   | 5           | 0,97725    | 1,00000    | 0,02275                          |
| 3     | 6           | 0,99865    | 1,00000    | 0,00135                          |

Per meglio chiarire quanto affermato torniamo all'esempio in precedenza trattato (paragrafo 5.2.2) e supponiamo che i limiti della carta di controllo della media siano fissati a 57 e 63 g.

Se il processo si mantenesse regolato al valore medio 60,1 g con una variabilità supposta costante  $\sigma = 0,87$  non si dovrebbero avere preoccupazioni in quanto la tolleranza naturale del processo è inferiore alla differenza tra i limiti di tolleranza della specifica.

Ma è necessario evidenziare che uno slittamento del valore medio pari a 2 volte la deviazione standard ( $x = 60,1 - 0,87 \times 2 = 58,36$  g) comporterebbe una percentuale di difettosi pari al 5,9 % con probabilità di accettazione (vedi tab. A) di circa il 15,9%.

Un processo del tipo indicato in altre parole, controllato mediante carta di controllo, sulla base di una numerosità campionaria  $n = 4$  può vedere accettata una produzione con 5,9% di difettosi con una probabilità di circa il 15,9%.

L'analisi della curva operativa quindi è utile per evidenziare, come in questo caso, la debolezza del controllo in atto che può essere migliorato aumentando la numerosità campionaria "n" e/o eventualmente stringendo i limiti di controllo.

In realtà, cosa criticabile, è prassi abbastanza diffusa nell'uso delle carte di controllo fissare  $\alpha$  e non avere la conoscenza di  $\beta$  il che equivale a dire non associare alla probabilità di rifiutare un processo che è effettivamente sotto controllo, la probabilità di accettare per buono il processo quando le condizioni del processo sono mutate.

### **5.3 Cenni sulle Carte di Controllo per caratteristiche esprimibili come Attributi**

Anche quando la caratteristica può essere definita solo con un attributo (cioè conforme/non conforme) con la Carta di Controllo, detta appunto per "Attributi", ci si propone soprattutto di controllare il processo produttivo.

Dal punto di vista dell'applicazione, le Carte di Controllo per attributi non si discostano notevolmente da quelle per variabili.

La prima fase si realizza prelevando successivi campioni che, in questo caso devono essere costituiti da un minimo di 20 fino ad una cinquantina di elementi.

Ciò è dovuto alla minor sensibilità del giudizio che si limita a separare prodotti conformi e non conformi alle prescrizioni senza dare, attraverso i dati forniti da misure, possibilità di valutare gli elementi della dispersione del processo.

Dall'esame di questi elementi si rileva quanti di essi presentano il difetto, o i difetti che si vuole tenere «sotto controllo». Dopo 20-25 campioni si è in condizione di stabilire la loro percentuale media da confrontare con quella prescritta.

Anche in questo caso si calcoleranno i limiti di controllo che serviranno, prima, per accertare la stabilità del processo e, successivamente nella fase applicativa, per avere la tempestiva segnalazione di qualsiasi causa che modifichi l'andamento del processo.

I principi metodologici, però, sui quali si basano le Carte di Controllo per Attributi o soprattutto il calcolo dei limiti di controllo sono notevolmente diversi.

In questo caso si tratta infatti di determinare il rapporto fra il numero di prodotti non corrispondenti alle prescrizioni e quelli totali ispezionati.

Il rapporto normalmente viene espresso in percento (p).

Il campione in questo caso deve indicare quale è la percentuale, ma non riferendola all'intervallo di campionatura, bensì al complesso della produzione.

È evidente che col processo produttivo che dà, ad esempio, in media 5% di difettosi, non si avranno esattamente 5 difettosi ogni 100 prodotti e, soprattutto un campione di 20 elementi prelevati da un lotto che avesse la stessa percentuale di scarti, non risulterà composto esattamente da 1 elemento difettoso e 19 buoni.

I campioni presentano, rispetto alla massa di produzione, una dispersione che è rappresentabile con la legge di distribuzione binomiale, o quando si ammetta, com'è in

pratica, che la massa di produzione sia tanto grande da potersi trascurare l'effetto del prelevamento del campione, con una sua approssimazione, data dalla legge di Poisson. I limiti di controllo vengono stabiliti perciò in modo da tener conto della dispersione dei risultati ottenuti dal campione e dalle variabilità fra successivi lotti di produzione. Essi sono:

*Esprimendo lo scarto in percentuale ed indicando con  $p$  la percentuale media :*

limite di controllo superiore

$$LCS_p = p + 3 \sqrt{(100-p) \cdot p / n}$$

limite di controllo inferiore

$$LCI_p = p - 3 \sqrt{(100-p) \cdot p / n}$$

*- Esprimendo lo scarto al rapporto con conformi / totale conformi e non conformi:*

limite di controllo superiore

$$LCS_p = p + 3 \sqrt{(1-p) \cdot p / n}$$

limite di controllo inferiore

$$LCI_p = p - 3 \sqrt{(1-p) \cdot p / n}$$

Qualche volta può essere conveniente esprimere i difetti (che possono essere diversi) con il loro numero complessivo che viene indicato con "d".

Anche in questo caso si dovrà determinare il numero medio dei difetti ( $\bar{d}$ ) e calcolare i limiti di controllo con le formule:

limite di controllo superiore

$$LCS_c = \bar{d} + 3 \sqrt{\bar{a}}$$

limite di controllo inferiore

$$LCI_c = \bar{d} - 3 \sqrt{\bar{a}}$$

Punti fuori del limite superiore di controllo per la percentuale di difettosi, denunciano una degenerazione del processo produttivo, la cui causa deve rintracciarsi per gli opportuni provvedimenti.

Anche in questo caso analogamente a quanto visto per le carte di controllo per variabili per operare razionalmente è bene conoscere il valore  $\beta$  della percentuale dei casi nei quali la carta di controllo, pur avendo tutti i punti all'interno dei suoi limiti non avverte lo slittamento del processo nel frattempo intervenuto.

# 6

## CAMPIONAMENTO

Finora abbiamo esposto alcune tecniche per controllare la qualità del prodotto durante la produzione .

Il nostro scopo era di ottenere informazioni sul processo produttivo, la nostra analisi doveva indicare se era possibile continuare nelle stesse condizioni o se dovevamo fermare la produzione e prendere provvedimenti correttivi.

Tratteremo ora del modo di decidere sui materiali, sottoposti ai collaudi di accettazione.

Ci viene presentato un lotto di materiale per un certo impiego: dobbiamo accettarlo o rifiutarlo a seconda delle sue caratteristiche qualitative. Generalmente il problema si presenta quando si riceve del materiale da un' altra ditta o da altri reparti di produzione, anche sotto forma di semilavorati.

### 6.1 Tecniche usate nel collaudo di accettazione.

In passato si è risolto il problema del collaudo in modi diversi. Vedremo vantaggi e svantaggi delle seguenti tecniche:

- 1) Nessun esame;
- 2) Esame al 100% (cernita);
- 3) Esame saltuario;
- 4) Campionature arbitrarie;
- 5) Campionature scientifiche.

1) Talvolta un reparto di produzione riceve pezzi o materiali che non sono verificati, ma vengono inviati direttamente al magazzino o ad una lavorazione o al montaggio. Molto spesso si sa poco o nulla circa la qualità di questo materiale, e, se il materiale è difettoso la ditta produttrice non lo sa finché non si produce una crisi. Quando questa si verifica, di solito si hanno costi maggiori per rilavorare il materiale difettoso, per acquistare un nuovo materiale che sostituisca il precedente e che pertanto non costituisce una fornitura corrente, e per i danni che sorgono quando un programma di produzione è ritardato (compresa l'eventualità di fermare delle linee di montaggio finché si abbiano i pezzi delle nuove forniture). Questa tecnica spesso dà luogo a costi più elevati per l'acquirente e, troppo sovente, finisce con rendere critiche le relazioni tra il produttore e il consumatore.

2) Si dà anche il caso opposto: alcune fabbriche verificano tutto il materiale entrante, al 100%. Talvolta l'esame al 100% è necessario, specie dove si hanno rischi gravi o addirittura mortali; più spesso esso riesce eccessivamente costoso inoltre non è possibile farlo quando la prova è distruttiva.

3) Come compromesso tra i casi di nessun controllo e di esame al 100%, alcune industrie verificano alcune forniture saltuariamente. Talvolta questo metodo individua naturalmente, del

materiale difettoso nella produzione entrante, ma non è del tutto efficiente poiché molti lotti vengono accettati senza collaudo.

4) La tecnica di accettazione forse più usata, fino a parecchi anni fa, era l'esame di un campione ad arbitrio dei collaudatori, per ciascun lotto di materiale. Il più noto di tali piani prescriveva un campione del 10%. Qualunque fosse il materiale entrante, se ne provava il 10% e il risultato di questa prova veniva preso come base per una decisione circa l'intero: lotto del materiale. Questa tecnica è da preferirsi a qualunque altra delle precedenti, ma presenta ancora dei punti deboli. Per alcuni materiali, il 10% è troppo poco, per altri materiali troppo.

Anche se si supera questa difficoltà, variando la dimensione del campione, il sistema dà luogo a una ispezione eccessiva sui grandi lotti. Come vedremo nel seguito, un campione del 10% per un lotto di 1.000 pezzi costituisce un esame del materiale molto più severo di quello che si ottiene in un campione del 10% su di un lotto di 50 pezzi.

Come in qualunque tecnica di campionamento, esistono determinati **rischi** di prendere una decisione errata: è possibile accettare materiale difettoso, o rifiutare materiale accettabile. Troppo spesso coloro che impiegano campioni arbitrari non hanno un'idea precisa dei rischi corrispondenti ai loro piani di campionamento.

5) I **piani di campionamento scientifici** hanno molte caratteristiche in comune con i piani di campionamento arbitrari, per il fatto che anch'essi costituiscono un compromesso tra il collaudo al 100% e nessun collaudo.

Sono noti i rischi di prendere una decisione errata; inoltre tutti i materiali dello stesso tipo sono soggetti a una prova avente un potere discriminante adeguato (il collaudo cioè non risulta eccessivo nei grandi lotti e neppure scarso nei piccoli).

## 6.2 Curve operative e piani di campionamento per attributi.

Per avere un piano di campionamento razionale, bisogna definire un certo numero di valori:

- *un limite di qualità accettabile  $P_1$*

quando si usa una procedura di accettazione, si deve decidere quale livello di qualità (% difettosa vera) può essere considerato accettabile. Quale percentuale difettosa massima può considerarsi accettabile?

Per alcuni, ciò costituisce un'idea nuova: la risposta inevitabile è che tutti i pezzi dovrebbero essere conformi alle specificazioni.

Sebbene tutti noi preferiamo avere pezzi conformi al 100%, domandare questo ai nostri fornitori significa, ammesso che ciò sia possibile, avere dei prezzi elevati, non proporzionali al maggior valore del prodotto;

- *il rischio  $\alpha$*

perché il piano di campionamento operi soddisfacentemente, noi vorremmo che fossero accettati quasi tutti i lotti di qualità uguale alla "buona" o migliore, e rifiutati quasi tutti i lotti peggiori.

Si noti la prudenza nell'affermazione precedente: in essa si è detto che un piano di campionamento dovrebbe "accettare quasi tutti i lotti di qualità uguale alla buona o migliore..."

Infatti, anche se desiderassimo di accettare tutti i lotti buoni, sappiamo che le fluttuazioni dovute al campionamento faranno sì che talvolta si prendano decisioni errate.

Chiameremo quindi  $\alpha$  il rischio che si corre di rifiutare un lotto di qualità reale  $P_1$ .

Questo rischio è chiamato anche rischio del fornitore;

- *un limite di qualità da rifiutare  $P_2$*

esso rappresenta la qualità al disopra della quale l'utilizzatore avrà degli inconvenienti incompatibili con una utilizzazione normale del lotto;

- il rischio  $\beta$

esso è il valore che si corre di accettare un lotto di qualità reale  $P_2$ . Viene chiamato rischio del committente.

I valori  $P_1$  e  $P_2$  sono fissati in base a considerazioni di ordine esclusivamente tecnico.

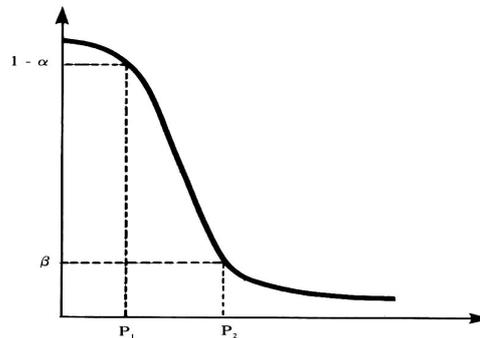
$\alpha$  e  $\beta$  vengono determinati sulla base di considerazioni economiche e cioè tenendo conto del costo del controllo per unità ispezionata e del valore economico del lotto.

Il piano di campionamento deve soddisfare le seguenti esigenze:

- alta probabilità di accettazione dei lotti di qualità buona ( $P = P_1$ );
- bassa probabilità di accettazione dei lotti di qualità scadente ( $P = P_2$ )

Queste due probabilità, assegnate a priori, valgono rispettivamente  $1 - \alpha$  e  $\beta$ .

Una volta che si sono fissati i parametri  $P_1$  e  $P_2$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  (figura 14)



**Fig. 14 – Curva operativa**

occorre determinare la numerosità "n" campionaria e scegliere il criterio di decisione in modo tale che la probabilità di accettazione sia  $1 - \alpha$  per i lotti di qualità  $P = P_1$  e  $\beta$  per quelli di qualità  $P = P_2$

Per quanto riguarda il criterio di decisione esso consiste nell'accettare il lotto se il numero delle unità difettose rilevato nel campione non supera l'intero "a" (numero di accettazione) e nel rifiutarlo in caso contrario. Occorre dunque, determinare le incognite "n" e "a" in modo che le condizioni richieste siano soddisfatte.

Supposto che le N unità del lotto siano poste alla pari di fronte a una estrazione, le incognite "n" e "a" possono venire determinate tenendo presente che la probabilità che un lotto di qualità P venga accettato è

$$\sum_{x=0}^a \binom{Np}{x} \binom{Nq}{n-x} / \binom{N}{n}$$

in cui  $q = 1-p$

Se si vuole che le probabilità di accettazione in corrispondenza di  $P = P_1$  e  $P = P_2$  siano uguali rispettivamente a  $1 - \alpha$  e  $\beta$  si dovrà risolvere il sistema di due equazioni nelle incognite "n" e "a".

$$\left\{ \begin{aligned} \sum_{x=0}^a \binom{Np_1}{x} \binom{Nq_1}{n-x} / \binom{N}{n} &= 1 - \alpha \\ \sum_{x=0}^a \binom{Np_2}{x} \binom{Nq_2}{n-x} / \binom{N}{n} &= \beta \end{aligned} \right.$$

Esistono delle tavole (vedi Tavole dei piani di campionamento per attributi - O. CUCCONI ) che forniscono la soluzione al sistema di cui sopra.

### 6.3 Scelta di un piano di campionamento

È possibile che ciascuno si costruisca i propri piani di campionamento e li adatti alle sue esigenze; tuttavia il mezzo più pratico è di usare delle buone tavole tra quelle disponibili. Molti ragionamenti e molti calcoli sono stati necessari alla costruzione delle tavole esistenti; non è pertanto né facile né conveniente costruirne delle altre.

Ogni piano di campionamento ha una curva operativa corrispondente. L'esame di queste curve è vantaggioso per determinare la protezione che il piano di campionamento dà effettivamente.

Molte tavole di campionamento danno le curve operative per i piani di campionamento che contengono; se esse non sono date, i metodi per calcolarle si trovano in quasi tutti i testi di Controllo di Qualità.

I piani di campionamento possono riferirsi al numero di difettosi, ai difetti per unità e alle misure. Tuttavia, quasi tutti i piani studiati si riferiscono soltanto ad ispezioni con giudizio per attributi.

#### 6.3.1 L'ERRORE DEL CAMPIONAMENTO A PERCENTUALE COSTANTE

Spesso si ritiene che un campionamento a percentuale costante assoggetti il materiale a una prova equa, indipendente dalle dimensioni del lotto.

Come già indicato, un campione a percentuale costante risulta più severo sui grandi lotti che sui piccoli. Si può vedere questo dal diagramma a Fig. 15.

È un fatto che una grandezza del campione costante dà una protezione più uniforme del campionamento a percentuale costante. Anche questo si può vedere da Fig. 15.

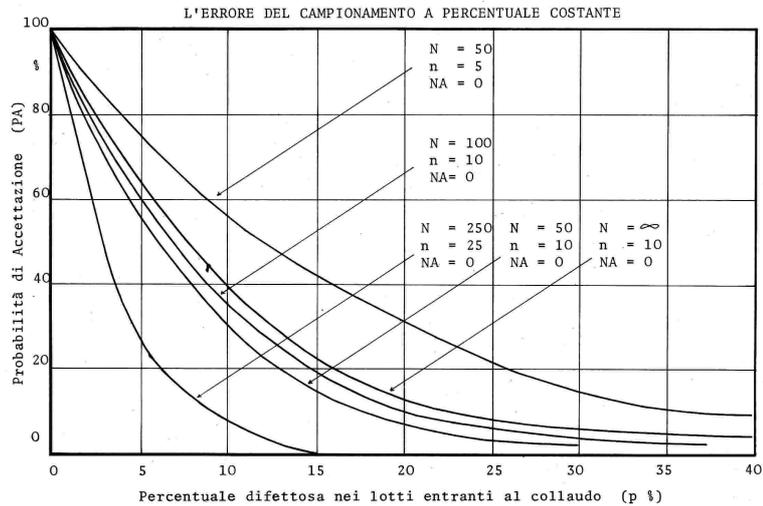


Fig. 15

### 6.3.2 POTERE DISCRIMINANTE DI UN PIANO DI CAMPIONAMENTO

Per ottenere una perfetta discriminazione tra lotti buoni e cattivi di materiale, un acquirente dovrebbe fare un'ispezione perfetta al 100%. A tale ispezione corrisponde infatti una "C.O." rappresentata dai livelli 100% e 0%, collegati da una retta verticale.

Nessun piano di campionamento può dare una discriminazione teorica ideale; curve che più si avvicinano all'andamento teorico ideale si dicono più discriminanti delle altre. Il diagramma illustra una famiglia di curve aventi lo stesso LQA ( $P_1$ ), ma diverso potere discriminante (fig. 16).

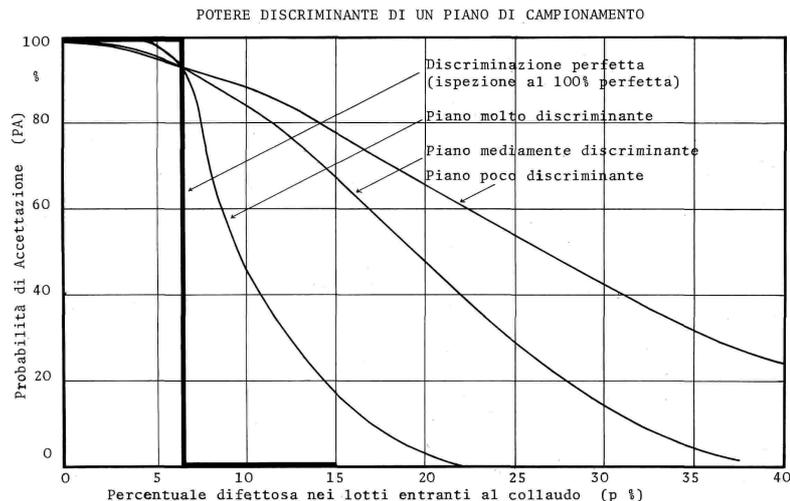


Fig. 16

### 6.4 Tavole Military standard 105-D.

Vi sono molte altre tavole per il collaudo di accettazione per attributi. Prescindendo dalle particolari caratteristiche, ogni raccolta di tavole ha piani le cui C.O. sono tracciate o possono dedursi e se si pone attenzione a queste curve e si riconosce il loro valore si può usare con efficienza una qualunque tavola.

Discuteremo ora delle tavole del MIL-STD 105-D non perché siano le migliori ma piuttosto perché al momento sono le più usate.

#### - Scelta di un valore di L.Q.A. ( $P_1$ ).

Definita la caratteristica da controllare le tavole MIL-STD 105-D richiedono la scelta del L.Q.A. ( $P_1$ ). Ciò implica la valutazione della classificazione critica o non critica, della particolare caratteristica. Se la caratteristica è critica si può scegliere un valore basso di L.Q.A. Se non è critica, basta un valore più alto di L.Q.A.

I valori di L.Q.A. riportati nel MIL-STD 105-D non sono valori continui ma sono valori discreti. Cioè se per un prodotto qualsiasi viene designato un valore di L.Q.A. diverso da quello stabilito dal piano la norma non può essere applicata.

#### - Collaudo ordinario, rinforzato e ridotto.

Le tavole MIL-STD 105-D prevedono tre tipi di collaudo: ordinario, rinforzato e ridotto.

Il collaudo ordinario viene adottato all'inizio del collaudo, a meno che non vi siano altre direttive

aziendali. Esistono delle regole di commutazione che prevedono il passaggio dal collaudo ordinario al rinforzato e viceversa e dal collaudo ordinario al ridotto e viceversa e questo in funzione della qualità delle forniture precedenti.

- *Livello di collaudo.*

Piuttosto che specificare tanto un L.Q.A. ( $P_1$ ) che un L.Q.T. ( $P_2$ ) le tavole MIL-STD 105-D variano il potere discriminante del piano scegliendo uno dei tre livelli di severità del collaudo. Il III livello è il più discriminante (Fig. 17).

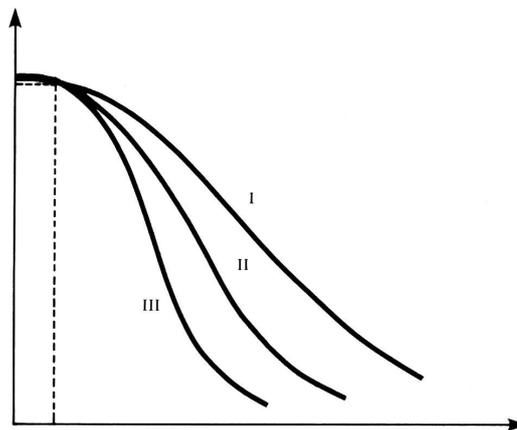


Fig. 17

- *Campionamento semplice, doppio o multiplo.*

Per la totalità dei valori di L.Q.A. fissati ed i livelli di collaudo l'utilizzatore ha facoltà di scegliere tra campionamento semplice, doppio o multiplo. Nel campionamento semplice, la decisione di accettare o di rifiutare i lotti di materiale è basata su di un solo campione.

Nel campionamento doppio la decisione di accettare o rifiutare può essere presa dopo l'esame del primo campione oppure rimandata a un secondo campione.

Nel campionamento multiplo, si esamina una serie di campioni e la decisione di accettare o rifiutare può essere presa dopo ogni campione, in funzione di ciò che si è trovato in quel campione e nei precedenti; se i risultati, ad un qualunque momento, non sono abbastanza chiari per prendere una decisione, si prende un nuovo campione finché si perviene a una decisione. E' possibile ottenere il grado di protezione desiderato con uno qualunque dei tre tipi di campionamento.

Per i piani con "C.O." equivalenti il campionamento doppio richiede un numero medio di pezzi ispezionati generalmente minore rispetto al campionamento semplice. Infatti, il primo campione del piano doppio risulta più economico del piano semplice, mentre la somma dei due campioni del piano doppio, che sarebbe più onerosa, si verifica solo quando non è possibile decidere in base al primo campione.

### Esempio 6.1

Si supponga di aver ricevuto da un fornitore una partita di 20.000 flaconi per sciroppi confezionati in 500 pacchi da 40 pezzi cadauno.

Per semplicità supponiamo di dover controllare una sola caratteristica il cui L.Q.A. prefissato sia 1,5%

La Tab. VII definisce H il codice campione per il collaudo degli imballi e M il codice campione per il collaudo degli elementi (Ispezione normale: livello II).

La tab. VIII per un lotto di 20.000 pezzi (codice M) prevede un prelievo di 315 pezzi che scelti casualmente verranno sottoposti a collaudo. Supponiamo, per la nostra caratteristica presa in esame, di aver rinvenuto n° 4 flaconi difettosi .

Essendo in questo caso il numero dei difettosi inferiori al  $NA = 10$  (vedi tab. VIII in corrispondenza L.Q.A. = 1,5%) la partita può essere accettata.

### **6.5 Campionamento delle materie prime.**

Molti sono gli aspetti tecnici, organizzativi che sono interessati a un corretto e valido campionamento delle materie prime.

Noi insistiamo sull'importanza primaria dei mezzi e dei modi da utilizzare per prelevare e costituire un campione medio rappresentativo destinato all'analisi più che sul numero di contenitori da ispezionare.

Questo perché errori dovuti al campionamento (mezzi e modi inadeguati), per quanto precisa sia l'analisi, porteranno inevitabilmente a una falsa sicurezza. Inoltre l'analisi di campioni medi, costituiti a partire da un certo numero di prelievi individuali sulle materie prime da controllare non è sufficiente perché un contenitore anormale (altro prodotto ad esempio) può sfuggire alla sagacità degli analisti per via delle diluizioni nel campione medio, soprattutto se esso è costituito a partire da un gran numero di unità. Prelievi statistici, sono ardui da suggerire, soprattutto per il rischio troppo, grande di non prelevare un contenitore anomalo .

E' chiaro anche che non possiamo analizzare tutto del lotto. Alcuni suggeriscono di effettuare dei saggi di identità su ciascun contenuto dei diversi recipienti del lotto e di effettuare l'analisi di un campione medio ottenuto da una miscela dei vari prelievi.

Noi ci limiteremo a segnalare la difficoltà del problema e lasceremo a ciascuno risolvere il proprio problema in funzione dell'esperienza, delle possibilità tecniche, dell'organizzazione di cui dispone.

## 7

## L'ANALISI DELLA VARIANZA

È stato già trattato in precedenza il metodo per eseguire il controllo della significatività della differenza fra due medie di campioni indipendenti (V. cap. 4).

Esamineremo ora un metodo che ci permette di analizzare esperimenti più complessi ed isolare gli effetti di quelle cause di variabilità che la struttura stessa dell'esperimento permette di riconoscere.

La varianza totale osservata fra i risultati di un esperimento può essere suddivisa nelle sue differenti componenti mediante "l'analisi della varianza", permettendo così di stimare l'influenza dei diversi fattori considerati.

Sebbene i metodi di seguito esposti riguardino il controllo dell'eguaglianza tra le medie l'espressione "analisi della varianza" appare appropriata in quanto essa descrive il modo in cui le ipotesi vengono controllate. Infatti, la decisione di significatività o meno viene presa mediante la funzione F confrontando la varianza di trattamento (o di blocco e trattamento) con la varianza di errore.

### 7.1 Analisi della varianza a un criterio di classificazione.

La procedura si applica quando si hanno  $n$  osservazioni indipendenti della caratteristica in esame, suddivise in  $K$  serie in base a uno schema preordinato.

Le serie corrispondono a condizioni differenti (variabile indipendente) delle quali si vuole valutare l'effetto sulla caratteristica considerata (variabile dipendente).

Per l'applicazione della procedura debbono essere inoltre soddisfatte le seguenti condizioni:

- 1) Indipendenza delle osservazioni
- 2) Casualità nell'assegnazione delle unità sulle quali sono effettuate le osservazioni nelle condizioni corrispondenti alle  $k$  serie
- 3) Omoscedasticità: le varianze delle varie serie devono essere abbastanza simili tra loro.

#### Presentazione schematica delle osservazioni ripartite in serie di numerosità uguale.

Il termine  $X_{ij}$  indica la  $j^{\text{ma}}$  osservazione della serie  $i$ .

|                           | Serie 1     | Serie 2     | Serie 3     | ..... | Serie k     |   |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------|---|
|                           | $X_{1,1}$   | $X_{2,1}$   | $X_{3,1}$   | ..... | $X_{k,1}$   |   |
|                           | $X_{1,2}$   | .....       | .....       | ..... | .....       |   |
|                           | .....       | .....       | .....       | ..... | .....       |   |
|                           | $X_{1,n}$   | $X_{2,n}$   | $X_{3,n}$   |       | $X_{k,n}$   |   |
| <b>Totali</b>             | $T_1$       | $T_2$       | $T_3$       | ..... | $T_K$       | <b>T = Totale generale</b>                              |
| <b>N° di osservazioni</b> | $n$         | $n$         | $n$         | ..... | $n$         | <b><math>nk = N^\circ</math> totale di osservazioni</b> |
| <b>Medie</b>              | $\bar{x}_1$ | $\bar{x}_2$ | $\bar{x}_3$ | ..... | $\bar{x}_K$ | <b><math>\bar{x} =</math> Media generale</b>            |

Se disponiamo di  $nK$  osservazioni divise in  $K$  serie di  $n$  osservazioni ciascuna possiamo considerare ogni osservazione ( $X_{ij}$ ) composta da tre componenti

$$X_{ij} = \mu + T_i + E_{ij}$$

dove

$\mu$  = valore vero

$T_i$  = effetto dovuto al trattamento

$E_{ij}$  = errore sperimentale

Scopo dell'analisi della varianza è di separare gli effetti di  $T$  e di  $E$ , di stimarne il valore e la loro significatività.

A tal fine è necessario

a) stimare la varianza dell'unico grande campione ( $n.K$  osservazioni)

b) stimare la varianza della popolazione partendo dalle stime delle varianze delle medie campionarie di ogni serie.

e) stimare la varianza della popolazione facendo la media delle varianze entro ciascuna serie.

Se si ipotizza che il complesso delle osservazioni, costituisca un unico campione estratto a caso da una popolazione omogenea il calcolo delle due ultime varianze dovrebbe portare agli stessi risultati ed il loro rapporto tendere a uno con piccole fluttuazioni dovute al caso.

Se invece il complesso delle osservazioni non appartiene alla stessa popolazione il rapporto

$$F = \text{varianza tra serie} / \text{varianza entro serie}$$

tenderà ad un valore grande, valore che sarà funzione della differenza delle medie delle serie di osservazioni.

Sarà quindi possibile confrontare  $F$  calcolato (rapporto tra varianze) e  $F$  teorico (v. tabella IV) con un determinato livello di significatività ai fini di stabilire se le differenze riscontrate fra le medie, debbano considerarsi accidentali oppure sistematiche.

Lo schema sottoindicato riassume sinteticamente il modo di procedere.

#### Analisi della varianza di $nk$ osservazioni ripartite in $k$ serie.

| Componenti                        | Somma dei quadrati      | Gradi di libertà | Quadrato medio                | Fcalc  | Varianza                                 |
|-----------------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------------|--|--|
| Trattamenti<br>(tra le $k$ serie) | $\sum q_{\text{tratt}}$ | $k-1$            | $\sum q_{\text{tratt}} / k-1$ | $\frac{\sum q_{\text{tratt}} / k-1}{\sum q_{\text{err}} / nk-k}$ | $nS_{\text{tratt}}^2 + S_{\text{err}}^2$ |
| Errore<br>(entro ciascuna)        | $\sum q_{\text{err}}$   | $nk-k$           | $\sum q_{\text{err}} / nk-k$  | -----  | $S_{\text{err}}^2$                       |
| Totale                            | $\sum q_{\text{tot}}$   | $nk-1$           |                               |  |  |

#### Esempio 7.1

Nello studio sulla riproducibilità di un metodo di analisi chimica per la determinazione del contenuto in ferro 10 analisti hanno eseguito 5 analisi di una soluzione tipo di 2,95% di ferro.

I risultati espressi in 0,001% dopo aver sottratto il termine fisso 2,90 sono riportati in tab. 1.

**Tab. 1 - Determinazione di ferro in soluzioni tipo ( $10^3$  - 2,90%) eseguite da 10 analisti e ripetute 5 volte per ogni analista**

| Repliche               | Analista |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |
|------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---|
|                        | 1        | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |   |
| 1                      | 63       | 58   | 56   | 48   | 53   | 41   | 63   | 87   | 46   | 56   |   |
| 2                      | 96       | 64   | 45   | 60   | 61   | 40   | 28   | 89   | 50   | 47   |   |
| 3                      | 79       | 55   | 63   | 53   | 61   | 31   | 25   | 88   | 55   | 47   |   |
| 4                      | 70       | 32   | 50   | 44   | 53   | 42   | 40   | 83   | 69   | 60   |   |
| 5                      | 79       | 41   | 75   | 50   | 49   | 30   | 34   | 74   | 54   | 54   |   |
| Totali                 | 387      | 250  | 289  | 255  | 277  | 184  | 190  | 421  | 274  | 264  | <b>2791</b>   |
| Numero di osservazioni | 5        | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | Tot. generale<br><b>50</b>                                |
| Medie                  | 77,4     | 50,0 | 57,8 | 51,0 | 55,4 | 36,8 | 38,0 | 84,2 | 54,8 | 52,8 | N. totale di osservazioni<br><b>55,82</b><br>Media gener. |

Si calcolano:

1) La somma dei quadrati delle osservazioni

$$\sum x^2 = 63^2 + 96^2 + \dots + 60^2 + 54^2 = 169.649$$

2)

$$\sum(T_1^2 + \dots + T_k^2) = 387^2 + 250^2 + \dots + 274^2 + 264^2 = 829.513$$

3) il fattore di correzione

$$F_c = T^2 / nk = 2791^2 / 50 = 155.793,62$$

Da questi dati si ricavano

a) la devianza tra la serie (somma dei quadrati dei trattamenti meno  $F_c$ )

$$\sum q_{\text{tratt}} = (T_1^2 + T_2^2 + \dots + T_k^2) / 5 - F_c = 829.513 / 5 - 155.793,62 = 10.108,98$$

b) la devianza totale (somma dei quadrati totali meno  $F_c$ )

$$\sum q_{\text{tot}} = \sum x^2 - F_c = 169.649 - 155.793,62 = 13.855,38$$

c) la devianza entro ciascuna serie (differenza tra la devianza totale e la devianza tra le serie)

$$\sum q_{\text{err}} = \sum q_{\text{tot}} - \sum q_{\text{tratt}} = 13.855,38 - 10.108,98 = 3.746,40$$

Si costruisce quindi lo schema dell'analisi della varianza.

**Tab. 2** — Analisi della varianza per i dati della tab. 1

| Componenti                        | Somma dei quadrati | Gradi di libertà | Quadrato medio | F <sub>calc</sub> | Varianza                                 |
|-----------------------------------|--------------------|------------------|----------------|-------------------|--|
| Trattamenti<br>(tra gli analisti) | 10108,98           | k - 1 9          | 1123,22        | 12,00             | $5S^2_{\text{tratt}} + S^2_{\text{err}}$ |
| Errore (entro<br>ciascuna serie)  | 3746,40            | nk - k 40        | 93,66          |                   | $S^2_{\text{err}}$                       |
| Totale                            | 13855,38           | nk - 1 49        |                |                   |  |

dove  $F_{\text{calc}} = 1123,44 / 93,61 = 12,00$

Nella tavola IV di "F" in corrispondenza di  $n_1 = 9$  e  $n_2 = 40$  si legge

$$F_{9,40,1\%} = 2,9 \quad \text{e} \quad F_{9,40,5\%} = 2,1$$

Il valore trovato di  $F_{\text{calc}} > F_{1\%}$  e il risultato è da considerarsi significativo, cioè alcuni analisti si differenziano dagli altri ponendo valori in eccesso o in difetto. Dall'ultima colonna si possono ricavare allora le stime della variabilità tra gli analisti e tra le analisi ripetute dallo stesso analista.

$$\text{Essendo} \quad S^2_{\text{tratt}} = (1123,22 - 93,61) / 5 = 205,92$$

ne segue che lo scarto tipo tra analisti

$$S_{\text{tratt}} = \sqrt{205,92} = 14,35 \cdot 10^3 = 0,0143$$

(si moltiplica  $\times 10^3$  per tornare all'unità originaria).

Lo scarto tipo tra analisi ripetute è pari a

$$S_{\text{err}} = \sqrt{93,61} = 9,67 \cdot 10^3 = 0,00967$$

e l'errore tipo del contenuto analitico medio valutato da un analista mediante 5 ripetizioni dell'analisi è

$$S_x = S_{\text{err}} / \sqrt{n} = 0,00967 / \sqrt{5} = 0,0043$$

## 7.2 Analisi della varianza a due criteri di classificazione

Il caso precedentemente esaminato costituisce il più semplice schema di analisi della varianza. Questa analisi diventa assai più penetrante quando i fattori o criteri di classificazione dei quali si può supporre l'influenza sulle unità di osservazione, sono due o più e si vuole allora identificare e misurare le varie fonti di variabilità.

In questo caso possiamo considerare ogni osservazione ( $X_{ij}$ ) composta da 4 componenti

$$X_{ij} = \mu + B_j + T_i + E_{ij}$$

dove:

$\mu$  = valore vero  
 $T_i$  = effetto dovuto ai «trattamenti»  
 $B_j$  = effetto dovuto ai «Blocchi»  
 $E_{ij}$  = errore sperimentale

Scopo dell'analisi della varianza sarà ancora una volta quello di separare gli effetti di B, T e di E di stimarne il valore e la loro significatività.

**Schema di presentazione dei risultati di un esperimento a due classificazioni del tipo a "blocchi casualizzati".**

|                                 | Trattamento 1 | Trattamento 2 | Trattamento 3 | Trattamento ... | Trattamento k | Totale blocchi |                                      |
|---------------------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|----------------|--------------------------------------|
| Blocco 1                        | $X_{1,1}$     | $X_{2,1}$     | $X_{3,1}$     | ....            | $X_{k,1}$     | $B_1$          |                                      |
| Blocco 2                        | $X_{1,2}$     | $X_{2,2}$     | $X_{3,2}$     | ....            | $X_{k,2}$     | $B_2$          |                                      |
| ....                            | ....          | ....          | ....          | ....            | ....          | ....           |                                      |
| Blocco n                        | $X_{1,n}$     | $X_{2,n}$     | $X_{3,n}$     | ....            | $X_{k,n}$     | $B_k$          |                                      |
| Totali<br>N° di<br>osservazioni | $T_1$<br>n    | $T_2$<br>n    | $T_3$<br>n    | ....<br>n       | $T_k$<br>n    | $T$<br>n.k     | Tot.gener.<br>N. tot di<br>osservaz. |
| Medie dei<br>trattamenti        | $\bar{x}_1$   | $\bar{x}_2$   | $\bar{x}_3$   | ....            | $\bar{x}_k$   | $\bar{x}$      | Media<br>generale                    |

I metodi qui descritti sono applicabili quando si disponga di un campione di osservazioni indipendenti della caratteristica in esame ripartite in base a uno schema preordinato a due classificazioni.

La classificazione principale corrisponde in generale a condizioni sperimentali o a trattamenti nominalmente differenti (variabile indipendente), dei quali si vuole valutare l'effetto sulla caratteristica considerata (variabile dipendente).

La seconda classificazione deriva invece dalla possibilità, talvolta deliberatamente ricercata, di suddividere il materiale sperimentale in parti ritenute relativamente più omogenee, dette blocchi, su ognuna delle quali vengono ripetuti una sola volta tutti i trattamenti considerati.

Per l'applicazione della procedura debbono essere soddisfatte le seguenti condizioni:

- 1) casualità nell'assegnazione delle k unità sperimentali di ciascun blocco ai k trattamenti;
- 2) non vi siano ragioni tecniche per supporre l'esistenza di interazione tra i trattamenti e i blocchi, ossia la differenza dei risultati di due trattamenti qualunque è indipendente dal blocco sul quale vengono applicati.

Lo schema sottoindicato riassume sinteticamente il modo di procedere.

**Analisi della varianza di nk osservazioni ripartite in due classificazioni (trattamenti e blocchi).**

| Componenti  | Somme dei quadrati      | Gradi di libertà | Quadrato medio                     | F calc   | Varianza                                  |
|-------------|-------------------------|------------------|------------------------------------|--|---|
| Blocchi     | $\sum q_{\text{bloc}}$  | n-1              | $\sum q_{\text{bloc}} / (n-1)$     | $\frac{\sum q_{\text{bloc}} / (n-1)}{\sum q_{\text{err}} / (n-1)(K-1)}$  | $S^2_{\text{err}} + K S^2_{\text{bloc}}$  |
| Trattamenti | $\sum q_{\text{tratt}}$ | K-1              | $\sum q_{\text{tratt}} / (K-1)$    | $\frac{\sum q_{\text{tratt}} / (K-1)}{\sum q_{\text{err}} / (n-1)(K-1)}$ | $S^2_{\text{err}} + n S^2_{\text{tratt}}$ |
| Errore      | $\sum q_{\text{err}}$   | $(n-1)(k-1)$     | $\sum q_{\text{err}} / (n-1)(K-1)$ | ---  | $S^2_{\text{err}}$                        |
| Totale      | $\sum q_{\text{tot}}$   | nk - 1           |                                    |  |   |

**Esempio 7.2**

Nel corso dello studio di un nuovo metodo di titolazione di tracce di alluminio 3 campioni con tenore in Al differente, sono titolati da 5 laboratori.

I risultati sono riportati in tabella.

| LABORATORI      | CAMPIONI |     |      | TOTALE |
|-----------------|----------|-----|------|--------|
|                 | 1        | 2   | 3    |        |
| A               | 120      | 60  | 60   | 240    |
| B               | 120      | 70  | 50   | 240    |
| C               | 130      | 60  | 50   | 240    |
| D               | 150      | 70  | 60   | 280    |
| E               | 110      | 75  | 54   | 239    |
| TOTALI          | 630      | 335 | 274  | 1239   |
| n. osservazioni | 5        | 5   | 5    | 15     |
| MEDIE           | 126      | 67  | 54,8 | 247,8  |

Si calcolano:

1) La somma dei quadrati delle osservazioni  
 $\sum x^2 = 120^2 + 120^2 + \dots + 60^2 + 54^2 = 118.041$

2) La somma dei quadrati dei totali per colonna diviso per il numero di osservazioni per colonna  
 $\sum (T_1^2 + T_2^2 + \dots + T_k^2)/n = (630^2 + 335^2 + 274^2)/5 = 116.840$

3) La somma dei quadrati dei totali per riga diviso per il numero di osservazioni per riga  
 $\sum (B_1^2 + B_2^2 + \dots + B_n^2)/k = (240^2 + 240^2 + \dots + 239^2)/3 = 102.773$

4) Il fattore di correzione  
 $F_c = T^2 / nk = 1239^2 / 15 = 102.341$

Da questi dati si ricavano:

a)  $\sum q_{\text{bloc}} = \sum (B_1^2 + B_2^2 + \dots + B_n^2)/k - F_c = 102.773 - 102.341 = 432$  (tra laboratori)

b)  $\sum q_{\text{tratt}} = \sum (T_1^2 + T_2^2 + \dots + T_k^2)/n - F_c = 116.840 - 102.341 = 14.499$  (tra campioni)

c)  $\sum q_{\text{tot}} = \sum x^2 - F_c = 118.051 - 102.341 = 15.700$

d)  $\sum q_{\text{err}} = \sum q_{\text{tot}} - \sum q_{\text{tratt}} - \sum q_{\text{bloc}} = 15700 - 14499 - 432 = 769$

Si costruisce quindi lo schema dell'analisi della varianza.

| Componenti     | Somme dei quadrati | G.d.L.          | Quadrato medio | Fcalc | Varianza                                 |
|----------------|--------------------|-----------------|----------------|-------|--|
| tra laboratori | 432                | k-1=4           | 108            | 1,12  | $S_{\text{err}}^2 + 5s_{\text{bloc}}^2$  |
| tra campioni   | 14499              | n-1 = 2         | 7249,5         | 75,4  | $s_{\text{err}}^2 + 3s_{\text{tratt}}^2$ |
| errore         | 769                | (n-1).(k-1) = 8 | 96,1           | —     | $s_{\text{err}}^2$                       |
| Totale         | 15700              | nk-1 = 14       |                |       |  |

Nella tavola IV di "F" in corrispondenza di  $n_1 = 4$  e  $n_2 = 8$  si legge

$F_{4,8,1\%} = 7$  e  $F_{4,8,5\%} = 3,7$

e in corrispondenza di  $n_1 = 2$  e  $n_2 = 8$

$F_{2,8,1\%} = 8,5$  e  $F_{2,8,5\%} = 4,5$

Il valore di Fcalc (tra laboratori)  $1,12 < F_{4,8,5\%}$ .

Questo dice che i 5 laboratori utilizzando lo stesso metodo di analisi, hanno ottenuto risultati identici o meglio la differenza tra laboratori **non è significativa**.

Il valore di Fcal (tra campioni)  $75,4 > F_{2,8,1\%}$ .

Si conclude che la differenza tra i campioni è **altamente significativa**.

Inoltre per avere un'idea della variabilità tra i laboratori possiamo calcolare:

$$s_{\text{lab}}^2 = (108 - 96,1) / 5 = 2,38$$

per cui lo scarto tipo tra laboratori è  $s_{\text{lab}} = \sqrt{2,38} = 1,54$

## 8

## REGRESSIONE LINEARE E CORRELAZIONE SEMPLICE

L'osservazione simultanea di due variabili genera una classe di problemi di analisi statistica cui ci si riferisce con i termini di regressione e correlazione. Tali problemi si riferiscono alla identificazione delle relazioni esistenti tra le coppie di misure simultanee delle due variabili, se una delle due determini in qualche modo l'altra, come nel caso della regressione, o se ambedue siano determinate dalla stessa causa comune, come nel caso della correlazione.

### 8.1 La regressione lineare o regressione semplice

La regressione può essere definita come un metodo statistico, che consente di descrivere la relazione quantitativa tra una variabile supposta dipendente (Y) e un'altra assunta come indipendente. Come indipendente viene indicata una variabile i cui valori possono essere fissati a priori (dose di un antibiotico, valori di concentrazione in una soluzione etc.), oppure semplicemente rilevati (età, temperature etc.).

La variabile dipendente è invece quella, la cui variazione può essere considerata come risposta alle variazioni della variabile indipendente.

È possibile rappresentare ogni coppia di misure come un punto su un grafico di coordinate cartesiane, in cui x è l'ascissa, e y l'ordinata. In tal modo è possibile visualizzare la relazione esistente tra le coppie di punti dalla loro disposizione sul grafico; se una relazione semplice esiste, essa di solito è apparente sul grafico.

Consideriamo le seguenti coppie di misure, che riguardano un controllo di inibizione batterica in funzione della concentrazione di un antibiotico. Si sono adoperate cinque dosi differenti di antibiotico, misurate in unità per ml; il diametro medio del cerchio di inibizione è stato misurato in mm.

È chiaro che la variabile indipendente, in questo caso, è la dose di antibiotico, che indicheremo con X, e la variabile dipendente è il diametro della zona di inibizione, che indicheremo con Y.

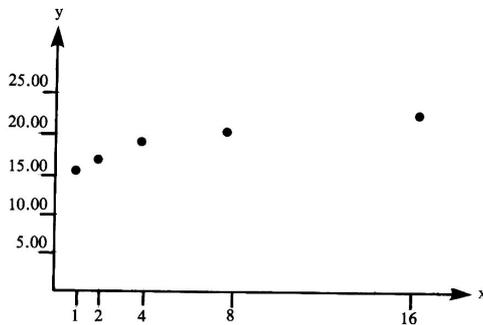
I valori osservati sono riassunti nella seguente tabella:

| X  | Y     |
|----|-------|
| 1  | 15,87 |
| 2  | 17,78 |
| 4  | 19,52 |
| 8  | 21,35 |
| 16 | 23,13 |

Se rappresentiamo i punti in un diagramma cartesiano (vedi figura 18) è possibile osservare che a valori crescenti della dose corrispondono valori crescenti del diametro di inibizione; inoltre, i punti sono allineati in modo da suggerire un andamento pressoché rettilineo del fenomeno.

Sarebbe possibile tracciare a occhio una retta passante in prossimità dei punti sul grafico, e leggere su di essa valori del diametro di inibizione per dosi superiori a 16 unità/ml o inferiori a 1 unità/ml sarebbe possibile cioè estrapolare i valori della variabile indipendente al di là

dell'intervallo sperimentale; oppure leggere con l'aiuto della retta valori compresi tra le dosi adoperate, cioè interpolare dei valori della variabile dipendente.



**Fig. 18**

Tuttavia, il procedimento in tal caso potrebbe essere alquanto arbitrario, dato che non sappiamo se una linea retta è capace di descrivere adeguatamente il fenomeno osservato che riguarda le due variabili. In particolare, una retta tracciata ad occhio potrebbe essere del tutto inadatta allo scopo.

Orbene, il problema che ci si presenta è il seguente:

- 1) i punti osservati, sono allineati secondo una retta, e gli scarti che si osservano dall'allineamento rettilineo possono essere ascritti alla variabilità sperimentale?; e in tal caso
- 2) qual'è la linea retta su cui i punti dovrebbero trovarsi, se non esistesse la variabilità sperimentale?

Non è possibile rispondere separatamente a queste due domande; conviene quindi scegliere una retta che sia descrittiva del fenomeno, o che noi ammettiamo descrittiva di esso, e controllare se essa lo descriva opportunamente.

È necessaria dunque la seguente sequenza di decisioni:

- a) la scelta di un metodo di adattamento di una linea retta ai punti osservati (retta di regressione)
- b) la scelta di indicatori possibilmente semplici (analisi della varianza di regressione; errore del coefficiente di regressione), che ci dicano quanto sia buona la descrizione del fenomeno da parte della retta.

### 8.1.1 RETTA DI REGRESSIONE

Dalla geometria analitica ricordiamo che l'equazione della retta che passa per i punti della variabile dipendente è la seguente

$$Y = a + b X$$

dove il termine **a** si dice ordinata all'origine, ed è il valore assunto da Y quando X è posto uguale a zero; il coefficiente dell'incognita, **b** si dice coefficiente direzionale della retta, o coefficiente di regressione e ne indica l'inclinazione.

Se  $b$  è positivo, la retta è diretta verso l'alto a destra; se  $b$  è negativo, la retta è diretta verso il basso a destra.

Se  $b$  è piccolo, la retta è poco inclinata; se è grande, l'inclinazione è maggiore. In particolare, se  $b = 1$ , la retta è inclinata di  $45^\circ$ .

Ricordando inoltre che la sommatoria degli scarti della media è un minimo, la stima dei parametri della retta di regressione viene effettuata applicando il metodo dei minimi quadrati che porta ai seguenti risultati

$$a = \sum y / n - b \sum x / n = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$b = (\sum xy - \sum x \cdot \sum y / n) / (\sum x^2 - (\sum x)^2 / n)$$

La retta di regressione così stimata è quella che meglio interpreta il legame esistente tra i dati sperimentali disponibili, e tra tutte le rette possibili quella che rende minima la varianza dell'errore.

### Esempio 8.1

Calcolare l'equazione della retta di regressione sui valori osservati nel controllo di inibizione batterica in precedenza illustrati.

| X             | Y                | X <sup>2</sup>   | XY                 | Y <sup>2</sup>       |
|---------------|------------------|------------------|--------------------|----------------------|
| 1             | 15.87            | 1                | 15.87              | 251.86               |
| 2             | 17.78            | 4                | 35.56              | 316.13               |
| 4             | 19.52            | 16               | 78.08              | 381.03               |
| 8             | 21.35            | 64               | 170.80             | 455.82               |
| 16            | 23.13            | 256              | 370.08             | 535.00               |
| $\sum X = 31$ | $\sum Y = 97.65$ | $\sum X^2 = 341$ | $\sum XY = 670.39$ | $\sum Y^2 = 1939.84$ |

Da cui

$$n = 5$$

$$\bar{x} = 6,2$$

$$\bar{y} = 19,53$$

e i valori di  $a$  e di  $b$  sono

$$b = \frac{670,39 - (31 \cdot 97,65)/5}{341 - (31^2/5)} = 0,437$$

$$a = 19,53 - 0,437 \cdot 6,2 = 19,53 - 2,71 = 16,82$$

L'equazione della retta di regressione è quindi

$$y = a + bX = 16,82 + 0,437 X$$

### 8.1.2. ANALISI DELLA VARIANZA DELLA REGRESSIONE

Calcolati i parametri della retta di regressione è necessario saggiare, se essa rappresenti, per un dato livello di significatività, una relazione reale tra le due variabili. Questo test statistico può esser fatto attraverso una opportuna analisi della varianza, che consenta di verificare se le variazioni delle Y associate con quelle delle X siano significativamente maggiori di quelle casuali.

A tal fine calcoliamo la devianza totale  $D_y$  della variabile y

$$D_y = \sum y^2 - (\sum y)^2 / n$$

$$D_y = 32,74$$

tale devianza si può scomporre nella somma di due devianze una la devianza di regressione  $D_r$  e una di scostamento della regressione  $D_s$

La devianza  $D_r$  imputabile solo a cause sistematiche è data da

$$D_r = (\sum xy - \sum x \cdot \sum y / n)^2 / (\sum x^2 - (\sum x)^2 / n)$$

$$D_r = 28,36$$

e quindi:

$$D_s = D_y - D_r = 4,38$$

La devianza totale ha  $n - 1$  gradi di libertà cioè  $5 - 1 = 4$  e poiché la devianza di regressione può essere considerata avente un unico grado di libertà, la devianza dello scostamento dalla regressione avrà 3 gradi di libertà. Le relative varianze si ottengono quindi dividendo le devianze per i rispettivi gradi di libertà.

Possiamo pertanto riassumere i dati nella Tabella di analisi della varianza della regressione come segue:

| Causa di variazione                    | Devianza | g.d.l. | Quadrato medio (varianza) | F      |
|--|----------|--------|---------------------------|--------|
| Regressione                            | 28,36    | 1      | 28,36                     | 19,425 |
| Scostamento dalla regressione (errore) | 4,38     | 3      | 1,46                      |        |
| Totale                                 | 32,74    | 4      |                           |        |

Dalle tavole di F, si osserva che per  $F = 19.4$  (con 1 e 3 g.d.l.) il valore della probabilità è vicino all'1%; tuttavia il livello non è minore dell'1% e quindi si accetta il 5%.

Si dice pertanto che la regressione è significativa al 5% e si intende che accettiamo di sbagliarci con una probabilità minore del 5% affermando che l'andamento del diametro del cerchio di inibizione è rettilineo con la dose di antibiotico.

### 8.1.3 ERRORE DEL COEFFICIENTE DI REGRESSIONE

Un altro metodo per controllare se la regressione lineare è significativa, consiste nel vedere se il coefficiente di regressione è diverso da zero in modo significativo.

L'errore del coefficiente di regressione,  $S_b$ , è la radice quadrata del rapporto tra la varianza residua e la devianza della variabile indipendente:

$$S_b = \frac{\sqrt{D/(n-2)}}{\sqrt{\sum x^2 - (\sum x)^2/n}}$$

nel nostro caso:  $S_b = 0,099$

Il rapporto tra  $b$  ed il suo errore è distribuito come un  $t$  di Student; quindi possiamo controllare la significatività del coefficiente di regressione attraverso tale rapporto:

$$t = 0,437/0,099 = 4,414$$

dalle tavole di distribuzione di probabilità di  $t$ , si osserva che un  $t$  di 4,414 con 3 gradi di libertà, è significativo al 5%, ed è vicino all'1%; il risultato è del tutto simile a quello ottenuto attraverso l'analisi della varianza.

Si osservi infatti che  $(4.414)^2 = 19.48$  nei limiti degli errori di arrotondamento, è uguale a 19.425. Invero un  $F$  con 1 ed  $n$  gradi di libertà è il quadrato di un " $t$ " con  $n$  gradi di libertà.

## 8.2 Correlazione semplice

L'analisi della regressione ci dà la possibilità di determinare la relazione analitica esistente tra due variabili, la correlazione ci dà invece solo una misura del grado di associazione lineare, delle due variabili  $X$  e  $Y$ .

Nell'analisi della correlazione non è necessario specificare quale sia la variabile dipendente e quella indipendente: scompare il legame di causa - effetto.

Mentre con l'analisi della regressione si stimava un'intera funzione matematica (l'equazione di regressione) mediante l'analisi della correlazione otteniamo un numero puro che esprime, in maniera immediata, quanto le due variabili si muovono insieme.

L'indice che descrive il grado di associazione tra le due variabili è il **coefficiente di correlazione** ed è espresso dalla formula:

$$r = S_{xy} / S_x \cdot S_y$$

dove il numeratore prende il nome di **covarianza** la cui espressione a sua volta è

$$S_{xy} = (\sum xy - \sum x \cdot \sum y / n) / n-1$$

Il coefficiente di correlazione può variare tra -1 e +1.

Quando è negativo, una delle variabili ha tendenza a diminuire al crescere dell'altra (correlazione inversa), mentre quando è positivo una delle due variabili tende ad aumentare al crescere dell'altra (correlazione diretta).

Se si confronta il valore assoluto del coefficiente di correlazione con i valori tabellari (vedi tabella IX) di "r" in corrispondenza a un numero di gradi di libertà uguale al numero di coppie di valori meno due, x e y hanno una correlazione quando r è superiore in valore assoluto al termine della distribuzione suddetta.

Nel caso il coefficiente di correlazione r risulti significativamente diverso da zero si procede al calcolo del coefficiente di regressione "b" e dell'equazione di regressione come descritto nel paragrafo 8.1.1.

### Esempio 8.2

Determinazione spettrofotometrica del principio attivo Fenspiride cloridrato.

Verifica delle condizioni di validità della legge di BEER

Sui dati ottenuti nelle misure su campioni di materia prima a concentrazioni comprese tra 300 e 1300 mcg/ml si è effettuata una valutazione statistica basata sul calcolo della correlazione tra le variabili  $X_i$  (concentrazione) e  $Y_i$  (assorbimento osservato).

Nella tabella sotto riportata figurano i dati.

| $X_i$                | $Y_i$               | $X_i^2$                   | $Y_i^2$                  | $X_i Y_i$                  | $Y_c$ | $Y_i - Y_c$ | $(Y_i - Y_c)^2$                              |
|----------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|-------|-------------|--|
| 325,5                | 0,198               | 105950,25                 | 0,039204                 | 64,449                     | 0,198 | 0           | 0  |
| 434                  | 0,263               | 188356,00                 | 0,069169                 | 114,142                    | 0,264 | -0,001      | 1. 10 <sup>-6</sup>                          |
| 542,5                | 0,329               | 294306,25                 | 0,108241                 | 178,482                    | 0,330 | -0,001      | 1. 10 <sup>-6</sup>                          |
| 651                  | 0,398               | 423801,00                 | 0,158404                 | 259,098                    | 0,397 | + 0,001     | 1. 10 <sup>-6</sup>                          |
| 759,5                | 0,464               | 576840,25                 | 0,2152%                  | 352,408                    | 0,463 | + 0,001     | 1. 10 <sup>-6</sup>                          |
| 868                  | 0,527               | 753424,00                 | 0,277729                 | 457,436                    | 0,529 | -0,002      | 4. 10 <sup>-6</sup>                          |
| 976,5                | 0,598               | 953552,25                 | 0,357604                 | 583,947                    | 0,595 | + 0,003     | 9. 10 <sup>-6</sup>                          |
| 1085                 | 0,663               | 1177225,00                | 0,439569                 | 719,355                    | 0,662 | + 0,001     | 1. 10 <sup>-6</sup>                          |
| 1193,5               | 0,728               | 1424442,25                | 0,529984                 | 868,868                    | 0,728 | 0           | 0  |
| 1302                 | 0,793               | 1695204,00                | 0,628849                 | 1032,486                   | 0,795 | -0,002      | 4. 10 <sup>-6</sup>                          |
| $\sum X_i$<br>8137,5 | $\sum Y_i$<br>4,961 | $\sum X_i^2$<br>7593191,2 | $\sum Y_i^2$<br>2,824049 | $\sum X_i Y_i$<br>4630,671 |       |             | $\sum (X_i - Y_i)^2$<br>22. 10 <sup>-6</sup> |

I dettagli di calcolo della media e della varianza di x e y, del coefficiente di correlazione r (xy), del coefficiente di regressione b sono di seguito riportati.

$$X = 813,75$$

$$Y = 0,496$$

$$S_x^2 = (\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n) / n-1$$

$$S_x^2 = 107912,3$$

$$S_x = 328,5$$

$$S_y^2 = (\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 / n) / n-1$$

$$S_y = 0,2008$$

$$S_{xy} = (\sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i / n) / n-1$$

$$S_{xy} = 65,962$$

$$r = S_{xy} / S_x \cdot S_y$$

$$r = 0,99998$$

$$b = (\sum xy - \sum x \cdot \sum y / n) / (\sum x^2 - (\sum x)^2 / n)$$

$$b = 0,0006112$$

$$a = y - b\bar{x}$$

$$a = -0,001264$$

$$Y = -0,001264 + 0,0006112 X$$

Per controllare se la regressione lineare esprime validamente il fenomeno, cioè se è significativa, si verifica se il coefficiente di regressione è diverso da zero in modo significativo. Dalle tavole di distribuzione di r per  $n' = n - 2 = 8$ , tale probabilità è risultata superiore al 99%. Ciò significa che le due variabili x e y hanno una correlazione positiva diretta quasi perfetta secondo l'equazione calcolata  $y = -0,001264 + 0,0006112 X$

Se calcoliamo la devianza di scostamento della regressione  $D_s$  possiamo conoscere  $S_b$  e quindi i limiti di confidenza di  $a$

$$D_s = 2,09 \cdot 10^{-5}$$

$$S_b = \sqrt{D_s / (n-2) \cdot (1/n + \bar{x}^2 / \sum x^2 - (\sum x)^2 / n)}$$

$$S_b = 0,000141$$

e

$$a \pm t_{s_a} = -0,001264 \pm 3,25 \cdot 0,000141 \quad (\text{cioè da } +0,003318 \text{ a } -0,005585)$$

Poiché entro i limiti di confidenza al 99% del coefficiente  $a$  (intercetta) è contenuto lo zero, le variabili  $x$  e  $y$  si possono ritenere direttamente proporzionali tra loro e rimane pertanto verificata la legge di Beer nel campo di concentrazione tra 300 e 1300 mcg/ml da noi esplorato.

## 9

## DEFINIZIONE E CARATTERISTICHE DI UN METODO ANALITICO

### 9.1 Definizione di un metodo analitico.

Un metodo analitico sarà definito esaurientemente quando ne saranno state elencate le seguenti proprietà:

- l'oggetto dell'analisi, ovvero l'elemento o la sostanza chimica per la cui osservazione il metodo è stato studiato;
- l'intervallo di valori della grandezza entro il quale il metodo può essere applicato;
- Le caratteristiche chimiche del materiale nel quale il metodo è in grado di osservare la grandezza di interesse.

Quest'ultima proprietà, che chiameremo **campo di applicabilità** del metodo, dovrà essere definita riportando in una tabella la composizione tipica del materiale, e cioè i vari elementi (es: le quantità minima e massima di ciascuno di essi) che normalmente costituiscono il materiale stesso.

### 9.2 Definizione dell'errore

Un errore si può definire come la differenza tra la misura effettuata e il vero valore della grandezza misurata. Si possono distinguere vari tipi di errore:

#### a) Errore costante

Un errore che risulta dall'uso di uno standard difettoso può ricorrere in tutta una serie di misure. Tali errori non si possono eliminare o ridurre in grandezza con nessun tipo di operazione matematica, (ad es. una media) sui dati. L'accuratezza di una media non è né migliore né peggiore dell'accuratezza di un singolo valore. Dunque l'esistenza di un errore costante in un gruppo di osservazioni si può solo rivelare per confronto con un altro gruppo fatto usando un diverso standard.

Quindi avendo trovato uno standard più attendibile è relativamente semplice apportare la correzione per l'errore costante.

#### b) "DRIFT"

Un "drift" può essere definito come un errore che deriva da una sola o da un piccolo numero di cause identificabili.

La misura della  $k$  di velocità di una reazione chimica è soggetta a "drift" se la temperatura della miscela di reazione cambia durante il periodo dell'osservazione.

I risultati di un test di materiali di artiglieria sono soggetti a "drift" se il vento cambia durante il tempo della sparatoria.

L'effetto di tali errori si può correggere con identificazione e adatto riconoscimento (es.: analisi della regressione) o, alternativamente, per compensazione delle loro cause con una tecnica sperimentale migliore, ma in genere essi sono facilmente eliminabili che non gli errori costanti.

Talvolta il termine ERRORE SISTEMATICO viene usato come sinonimo di "drift." Nella distinzione fatta intendo per costante un errore che conserva direzione e grandezza, per "drift" un errore costante in direzione ma variabile in grandezza. Per sistematico si continua a definire un errore costante in direzione e comunque causato.

### c) Errore accidentale o Random

Derivano da un gran numero di cause in modo che essi non siano costanti né in direzione, né in grandezza ed è impossibile eliminarli o compensarne qualcuno.

L'effetto è allora "random" e si può solo trattare su basi statistiche. Normalmente gli errori grandi sono meno frequenti degli errori piccoli. Si suppone sempre che la distribuzione degli errori "random" segua la legge della distribuzione normale.

### d) Errore Round-off

Gli errori "round-off" sono dovuti alla limitazione di un valore sperimentale ad un numero limitato di figure significative. In pratica è l'errore dovuto all'arrotondamento della cifra finale di un numero.

### e) Errore del metodo

Va valutato e definito mediante il confronto dei risultati ottenuti con metodi diversi, mediante impiego di standards, in base ai risultati ottenuti su prodotti a titolo definito.

(È un errore SISTEMATICO ed esprime l'INACCURATEZZA).

### f) Errore nel metodo

Viene espresso con i limiti fiduciali del titolo stimato ( $\alpha = 0,05$ ) o con il coefficiente di variazione.

Esprime l'IMPRECISIONE; è la variabilità che si osserva quando si ripete un'analisi.

## 9.3 Precisione

Per precisione di un metodo intendiamo la dispersione dei risultati ottenuti: un metodo sarà pertanto tanto più preciso quanto più vicini tra loro sono i valori trovati in una serie di determinazioni. La precisione si esprime statisticamente mediante vari parametri:

1) *la deviazione standard percentuale detta anche deviazione standard relativa o coefficiente di variazione.*

$$C.V. = S / \bar{x} \cdot 100$$

I calcoli da eseguirsi per risalire al valore di C.V. sono già stati precedentemente illustrati.

2) *limiti di confidenza.*

È da tener presente che  $\bar{x}$  non è un valore assoluto ma una stima di  $\mu$ .

Dovremo quindi determinare i limiti in cui  $\mu$  può essere compresa, con una probabilità prefissata. Questi limiti si dicono limiti di confidenza.

$$X - ts_x < \mu < X + ts_x$$

I limiti di confidenza indicano quindi l'intervallo in cui cadrà, con una probabilità prefissata, la media vera una volta calcolata la  $\bar{x}$  e s. Normalmente ci si riferisce a una probabilità del 95%.

Ripetendo l'analisi n volte, la media dei risultati ottenuti cadrà nei limiti calcolati (intervallo di confidenza) con una probabilità prefissata.

3) P%

Un altro indice per calcolare la precisione di una serie di determinazioni è fornita dall'espressione:

$$P\% = S \cdot t \cdot 100 / \bar{x} \cdot 100 \sqrt{n}$$

dove:

s = stima dello scarto tipo

t = coefficiente di Student il cui valore si ricava dalla tabella in funzione dei gradi di libertà n -1 e in funzione della probabilità scelta. Generalmente si sceglie una probabilità P = 0,05

$\bar{x}$  = media dei risultati ottenuti

n = numero di determinazioni.

#### 9.4 Accuratezza

Questo termine rappresenta lo scostamento di x da  $\mu$ ; più la media aritmetica dei risultati analitici riscontrati si avvicina a  $\mu$  più il metodo è accurato.

Dato che, come abbiamo detto,  $\mu$  è un valore teorico non ottenibile praticamente, l'approssimazione migliore per valutare tale parametro è quella di ricostruire in laboratorio un campione del tutto analogo al prodotto in esame, impiegando il principio attivo puro a titolo noto e tutti gli altri costituenti nelle stesse quantità riportate nella formulazione.

I dati che permettono di stabilire l'accuratezza di un metodo (ossia l'errore sistematico) sono:

- errore medio;
- errore relativo;

#### Errore medio

Esso è la differenza tra la media degli n risultati ottenuti e la media aritmetica.

$$E = \bar{x} - \mu$$

dove

$$\bar{x} = \sum x_n / n$$

#### Errore relativo o accuratezza

È l'errore medio espresso in percento.

$$e = \frac{(\bar{x} - \mu)}{n} \cdot 100$$

**ESEMPIO APPLICATIVO 9.1**

In pratica per valutare la precisione e l'accuratezza di un metodo si procederà nel modo seguente:

**1) Precisione**

- Effettuare un numero n di analisi (6 o più) sul prodotto in esame.
- Calcolare la precisione applicando le formule come indicato in precedenza.

Esempio: nell'eseguire una titolazione in ambiente acquoso, su un campione in esame contenente 80 mg di principio attivo, si sono ottenuti i seguenti risultati:

| Titolazione | Trovato $x_i$ | $x_i - \bar{x}$ | $(x_i - \bar{x})^2$ |
|-------------|---------------|-----------------|---------------------|
| 1           | 79,9          | - 0,5           | 0,25                |
| 2           | 81,5          | + 1,1           | 1,21                |
| 3           | 80,3          | - 0,1           | 0,01                |
| 4           | 80,7          | + 0,3           | 0,09                |
| 5           | 80,4          | —               | 0                   |
| 6           | 79,6          | - 0,8           | 0,64                |
| Totali      | 482,4         | 0               | 2,2                 |

\* MEDIA

$$\bar{x} = (79.9 + 81.5 + \dots + 79.6) / 6 = 80.4$$

\* DEVIAZIONE STANDARD RELATIVA (C.V.)

Essendo

$$s = \sqrt{(2.2 / 5)} = 0.66$$

$$C.V. = (0.66 / 80.4) \cdot 100 = 0.82$$

\* LIMITI DI CONFIDENZA DELLA MEDIA

$\bar{x} \pm t s_{\bar{x}}$

Essendo

$$s_{\bar{x}} = s / \sqrt{n} = 0,27 \quad \text{e } t_{5; 0,05} = 2,57$$

$$80,4 \pm 2,57 \cdot 0,27 = \quad (\text{cioè da } 81,09 \text{ a } 79,71)$$

\* P%

$$P\% = \pm \frac{s \cdot t \cdot 100}{\bar{x} \sqrt{n}} = \pm \frac{0,66 \cdot 2,57 \cdot 100}{80,4 \sqrt{6}} = \pm 0,86\%$$

**2) Accuratezza**

- Si disponga di una formulazione di cui si conosca esattamente e con sicurezza il contenuto di principio attivo (il cui valore corrisponderà al  $\mu$  teorico).
- Eseguire 6 o più determinazioni.
- Procedere alla determinazione dell'accuratezza secondo le formule.

Esempio: su un campione ricostruito e contenente 80 mg di principio attivo puro si eseguono sei determinazioni ottenendo i seguenti risultati:

| Titolazione | Trovato $X_i$ |
|-------------|---------------|
| 1           | 80,4          |
| 2           | 80,6          |
| 3           | 80,4          |
| 4           | 80,3          |
| 5           | 80,5          |
| 6           | 80,8          |

(Media)  $\bar{x} = 483/6 = 80,5$

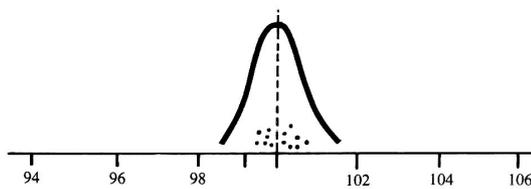
(errore medio)  $E = 80,5 - 80,0 = 0,5$

(errore medio percentuale o errore relativo)  

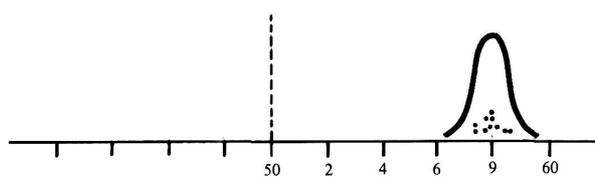
$$e = \frac{(80,5 - 80,0)}{80,0} \cdot 100 = 0,625\%$$

Più "e" si avvicina a zero più il metodo è accurato.  
 Rappresentando graficamente quanto detto si avrà:

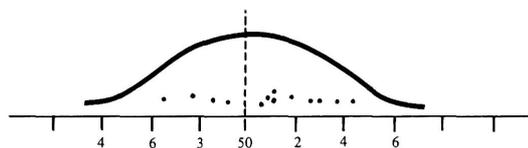
**a) Metodo preciso e accurato**



**b) Metodo preciso ma inaccurato**



**c) Metodo impreciso ma accurato**



**d) Metodo inaccurato ed impreciso**



### 9.5 Sensibilità del metodo

Chiameremo **sensibilità** di un metodo la variazione del valore della grandezza osservata corrispondente a una definita variazione della risposta dello strumento usato per eseguire l'osservazione; essa va sempre riportata in unità di misura della grandezza osservata, specificando quale variazione della risposta dello strumento sia stata adottata per la sua definizione. Qualora la sensibilità del metodo variasse al variare del livello della grandezza osservata, essa va riportata per almeno due livelli della grandezza, corrispondenti alla parte più bassa e alla parte più alta dell'intervallo dei valori della grandezza entro il quale il metodo stesso può essere applicato. È bene sottolineare come la sensibilità di un metodo non abbia niente a che fare con la precisione del metodo stesso, ma sia semplicemente un indice in base al quale l'analista possa scegliere, in sede di messa a punto del metodo, lo strumento da usare per effettuare le osservazioni.

### Esempio 9.2

Due soluzioni di Mn contenenti 550 e 600  $\gamma$  di Mn si dosano per colorimetria.

Le assorbanze corrispondenti sono 0,238 e 0,260.

Per una variazione del valore della grandezza osservata pari a 50  $\gamma$  si ha una variazione di assorbanza pari a 22/1000. Potendosi apprezzare allo spettrofotometro variazioni minime pari a 1/1000 di assorbanza

$50 / 22 = 2,27 \gamma$  di Mn è la sensibilità del metodo (in prossimità di 550-600  $\gamma$ )

### 9.6 Limite di rivelazione di un metodo

Chiameremo limite di rivelazione (detection limit) il più basso valore, di una grandezza da misurare, che può essere rivelato.

Nel caso di metodi che non prevedono il confronto con un bianco, avremo

$$\text{limite di rivelazione} = ks_0 + k^*s^*m$$

dove  $s_0$  è lo scarto tipo delle misure del valore zero della grandezza osservata e  $s^*m$  è lo scarto tipo delle misure prese in considerazione nella definizione della precisione, e  $k$  e  $k^*$  sono i relativi coefficienti di Student a livello di probabilità 95%.

Nel caso in cui si possa considerare  $s_0 = s^*m$  la formula sopra riportata si semplifica in

$$\text{limite di rivelazione} = 2ks$$

$$(s_0 = s^*m = s)$$

Nel caso di metodi che prevedono il confronto con un bianco, avremo

$$\text{limite di rivelazione} = 2ks_b^c + k^*s^*m$$

dove  $s_b^\circ$  è lo scarto tipo delle misure contemporanee del bianco,  $s^*m$  è lo scarto tipo delle misure della grandezza considerata nella definizione della precisione, e  $k$  e  $k^*$  sono i relativi coefficienti di Student a livello di probabilità 95%.

Nel caso in cui si possa considerare  $s^*m = \sqrt{2} \cdot s_b^\circ$  la formula sopra riportata si semplifica in

limite di rivelazione =  $2\sqrt{2} k s = 2,82 k s$  (per  $s_b^\circ = s^*m = s$ ).

Se il metodo è affetto da un errore sistematico che porta a risposta analitica zero per valori della grandezza osservata diversi da zero, tale errore dovrà essere preso in considerazione, e la definizione del limite di rivelazione andrà corretta sommando l'errore sistematico al limite di rivelazione.

### 9.7 Convalida di un metodo di analisi.

Un metodo analitico, abbiamo detto all'inizio di questo capitolo, deve essere definito esaurientemente.

Esso deve essere visto come un insieme di istruzioni scritte che definiscono completamente il procedimento che deve essere adottato da un analista per ottenere il risultato analitico sulla base del quale saranno poi prese decisioni di accettazione e rifiuto di un determinato materiale. Abbiamo anche detto che tale risultato non potrà mai coincidere con il valore vero della grandezza in esame, ma ne rappresenterà una stima approssimata, a causa degli errori a cui inevitabilmente ogni analista è soggetto. Convalidare un metodo significa quindi eseguire una serie di accertamenti che permettano all'analista di valutare se il metodo che sta utilizzando ottempera a quei requisiti che portano ad avvicinare il più possibile la stima del risultato analitico al valore vero della grandezza in esame. Nella convalida di un metodo di analisi chimico o chimico - fisico è dunque necessario:

- Accertare la linearità e proporzionalità dei risultati
- Determinare la sensibilità, la precisione e accuratezza del metodo.

#### 9.7.1 LINEARITÀ E PROPORZIONALITÀ.

Inizialmente bisogna accertare che la relazione tra risposta dello strumento ( $y$ ) e titolo ( $x$ ) del campione in esame sia espresso da una retta (LINEARITÀ) e che la risposta estrapolata per un titolo uguale a zero sia anch'essa uguale a zero (PROPORZIONALITÀ).

L'accertamento della linearità può essere compiuto mediante l'analisi della varianza se per ogni valore di  $x$  siano stati ottenuti due o più valori della  $y$ ; essa permette di verificare se la regressione lineare è significativa e se la curvatura dalla stessa è non significativa. In tal caso lo schema dell'analisi della varianza è il seguente

| Variazione          | Devianza | gdl   | Varianza            |
|---------------------|----------|-------|---------------------|
| REGRESSIONE LINEARE | $D_r$    | 1     | $V_r = D_r$         |
| CURVATURA           | $D_c$    | $K-2$ | $V_c = D_c / (K-2)$ |
| ERRORE              | $D_e$    | $N-K$ | $V_e = D_e / (N-K)$ |
| TOTALI              | $D_y$    | $N-1$ |                     |

con  $F(1) = V_r / V_e$  e  $F(2) = V_c / V_e$

L'accertamento della proporzionalità viene effettuato valutando l'intervallo di confidenza delle deviazioni standard della ordinata all'origine della retta di regressione.

La proporzionalità è verificata quando i limiti di confidenza di "a" contengono lo zero.

### 9.7.2 SENSIBILITÀ, PRECISIONE, ACCURATEZZA.

La determinazione della sensibilità, precisione e accuratezza viene effettuata applicando le formule di calcolo precedentemente illustrate.

#### Esempio 9.3

##### Convalida di un metodo di analisi spettrofotometrico.

Dopo aver messo a punto un metodo di analisi spettrofotometrico per il controllo routinario del contenuto in Fenspiride HCl in una fiala (teorico: 40 mg/fiala), per la convalida del metodo stesso si sono preparati tre gruppi di campioni a concentrazioni diverse (32 - 40 - 48 mg/fiala) di Fenspiride HCl corrispondenti all'80%, al 100% e al 120% del teorico.

Ogni gruppo era composto di 5 unità.

Ogni unità (fiala da 5 ml) è stata diluita a 50 ml con acqua.

Le assorbanze di tali gruppi di soluzioni le cui concentrazioni finali erano rispettivamente 640 - 800 e 960  $\mu$ /ml, sono state misurate a  $257 \pm 1$  nm.

Tutti i dati relativi alla convalida sono di seguito riportati.

#### **Dosaggio: Fenspiride HCl**

Dati per la retta di taratura del componente Fenspiride HCl ai fini della valutazione della linearità della risposta.

| N  | X     | Y     |
|----|-------|-------|
| 1  | 640,0 | 0,391 |
| 2  | 640,0 | 0,388 |
| 3  | 640,0 | 0,389 |
| 4  | 640,0 | 0,387 |
| 5  | 640,0 | 0,391 |
| 6  | 800,0 | 0,487 |
| 7  | 800,0 | 0,486 |
| 8  | 800,0 | 0,489 |
| 9  | 800,0 | 0,489 |
| 10 | 800,0 | 0,485 |
| 11 | 960,0 | 0,585 |
| 12 | 960,0 | 0,583 |
| 13 | 960,0 | 0,588 |
| 14 | 960,0 | 0,585 |
| 15 | 960,0 | 0,590 |

**Caratteristiche della retta**

Coefficiente di correlazione (r) = 0,99970518  
 Ordinata all'origine (a) =  $4.9666667 \cdot 10^{-03}$   
 Coefficiente di regressione (b) =  $6.1562500 \cdot 10^{-04}$   
 Errore di —a— =  $3.3615346 \cdot 10^{-03}$   
 Errore di —b— =  $4.1469888 \cdot 10^{-06}$

**Sensibilità**

1.6 mcg (per variazione di Y pari a 1/1000)

**Proporzionalità**

$a + ts(a) = 2.2270173 \cdot 10^{-03}$   
 $a - ts(a) = -1.2160351 \cdot 10^{-02}$   
 I limiti di confidenza di (a) contengono lo zero.

**Linearità****Analisi della varianza della regressione**

| Variazione          | DEVIANZA | GdL | VARIANZA |
|---------------------|----------|-----|----------|
| Regressione lineare | 0,097023 | 1   | 0,097023 |
| Curvatura           | 0,000001 | 1   | 0,000001 |
| Errore              | 0,000056 | 12  | 0,000005 |
| TOTALI              | 0,097080 | 14  |          |

$F(1) = 22037.725$   
 $F(2) = 0.17730511$

Regressione lineare significativa ( $P < 0,05$ )  
 $P = 9.7000000 \cdot 10^{-12}$

Curvatura non significativa ( $P > 0,05$ )  
 $P = 0.68226988$

**Equazione retta**

$Y = -4.666667 \cdot 10^{-3} + 6.1562500 \cdot 10^{-4} X$

**Precisione e accuratezza**

TITOLAZIONE: Fenspiride HCl (Teorico: 100)

|         |        |
|---------|--------|
| R( 1) = | 100,15 |
| R( 2) = | 99,38  |
| R( 3) = | 99,64  |
| R( 4) = | 99,13  |
| R( 5) = | 100,15 |
| R( 6) = | 99,79  |
| R( 7) = | 99,59  |
| R( 8) = | 100,2  |
| R( 9) = | 100,2  |
| R(10) = | 99,38  |
| R(11) = | 99,9   |
| R(12) = | 99,55  |
| R(13) = | 100,41 |
| R(14) = | 99,9   |
| R(15) = | 100,75 |

|                         |                    |
|-------------------------|--------------------|
| DATI                    | = 15               |
| G.d.L.                  | = 14               |
| t                       | = 2,1453279        |
| Livello significatività | = 0.05             |
| 1) MEDIA                | = 99,874667        |
| Interv. Confidenza      | = 0,486            |
| Lim. Inferiore          | = 99,631667        |
| Lim. Superiore          | = 100,11767        |
| 2) Dev. Standard        | = 0,43996          |
| 3) Coeff. Variazione    | = 0,44051          |
| <b>* Precisione</b>     | <b>= ± 0,244 %</b> |
| <b>* Accuratezza</b>    | <b>= - 0,126 %</b> |

# 10

## IL DOSAGGIO BIOLOGICO

### 10.1 Introduzione

La possibilità di dosare biologicamente determinati agenti chimici o fisici è legata alla loro capacità di provocare un certo tipo di risposta da parte di taluni organismi viventi ed al fatto che tale risposta è in relazione con la dose impiegata per ottenerla.

Vari sono i tipi di risposte utilizzabili ai fini di un dosaggio; possiamo tuttavia distinguerle in due soli gruppi:

- a) risposte suscettibili di misura, delle quali si può cioè determinare l'intensità (per es. l'accrescimento di una coltura batterica che può essere misurato turbidimetricamente);
- b) risposte "tutto o nulla", allorché è possibile registrare semplicemente una modificazione qualitativa o di stato (per es. se un animale sopravvive o muore).

Anche queste risposte possono venire espresse quantitativamente ad esempio ricorrendo alla misura del tempo che intercorre tra applicazione dello stimolo e risposta.

La distinzione qui sopra riportata è necessaria poiché i metodi di analisi statistici cui si deve fare ricorso sono diversi. In questo capitolo tratteremo soltanto di risposte suscettibili di misura.

### 10.2 Risposte suscettibili di misura. Analisi della curva dose risposta.

Nel caso di risposte misurabili direttamente, lo studio della relazione tra esse e le dosi di quegli agenti che le hanno prodotte si configura come un'analisi della regressione in cui la dose è assunta come variabile indipendente (indicata con X) mentre la risposta rappresenta la variabile dipendente (indicata con Y). Come è noto il più semplice rapporto di dipendenza è quello lineare che può essere algebricamente indicato:

$$Y = a + bX$$

Come abbiamo visto al cap. 8, data una serie di coppie di valori X ed Y, è possibile

- 1) calcolare i valori di "a" e "b" ed ottenere la retta di regressione;
- 2) avviare una analisi della varianza della regressione che ci dica quanto buona è la rappresentazione del fenomeno osservato da parte della retta calcolata.

### 10.3 Titolo o "potenza relativa".

Il rapporto di attività di due diverse preparazioni dello stesso principio attivo prende il nome di **Titolo o di Potenza relativa**.

Se una delle due preparazioni contiene una concentrazione nota del principio attivo, la determinazione, rispetto ad essa, del titolo di una preparazione a contenuto ignoto (o solo approssimativamente noto) dello stesso principio consentirà di risalire alla quantità di esso presente in questa seconda preparazione: la preparazione a contenuto noto prende in tal caso il nome di "standard" ed il **Titolo** indica la quantità di standard che possiede la stessa attività di una unità (di peso o di volume) del campione.

### 10.4 Tipi principali di dosaggio biologico con risposte misurabili

#### 10.4.1 DOSAGGIO PER RAPPORTO D'INCLINAZIONE.

Allorché la risposta biologica dipende linearmente dalla dose del principio attivo, indicando con X una certa dose di preparazione standard, la risposta attesa è data da:

$$Y = a + b X$$

mentre per una preparazione campione dello stesso principio attivo R volte concentrata rispetto allo standard (N.B. R può essere  $> 1$  o  $< 1$ ) la risposta attesa è data da:

$$Y = a + bRX \quad \text{in cui, ponendo } bR = b_c \quad \text{si ha: } Y = a + b_c X$$

Le rette dose-risposta delle due preparazioni, diversamente concentrate, dello stesso principio attivo hanno dunque uguale coefficiente "a" diverso coefficiente di regressione "b" e, il titolo M della preparazione campione rispetto allo standard è proprio dato dal rapporto tra i due coefficienti di regressione:

$$R = b_c / b$$

#### 10.4.2 DOSAGGI PER RAPPORTO D'INCLINAZIONE BILANCIATI.

Vengono così chiamati quei dosaggi in cui le dosi, in egual numero per lo standard e per il campione; sono in progressione aritmetica ed hanno un egual numero di replicazioni. Il numero dei punti dei vari schemi di dosaggio bilanciato è indicato pertanto da 2k (dove k indica il numero delle dosi saggiate per ciascuna preparazione) se si fa a meno del «bianco».

Lo schema più semplice di dosaggio di questo secondo tipo è quello che si ottiene per  $k=1$  e detto anche dosaggio a 3 punti (infatti vi è una dose dello standard, una del campione e poi il bianco); esso però non consente alcun controllo di validità ed infatti la devianza tra dosi ha solo 2 gradi di libertà corrispondenti ai due coefficienti di regressione dello standard e del campione con tale schema è quindi possibile procedere al calcolo del titolo ma non si può verificare la convergenza tra le due rette dose-risposta. Normalmente vengono utilizzati dosaggi dove  $k=2$  (metodo detto di 5 punti).

Tali punti sono: il «bianco»; 2 dosi per lo standard; 2 dosi per il campione.

#### 10.4.3 DOSAGGIO PER "LINEE PARALLELE".

Quando la risposta dipende linearmente dal logaritmo della dose, indicando con x una certa dose di una preparazione standard la risposta è data da

$$y = a + b \log x$$

e se una preparazione campione è m volte concentrata rispetto allo standard (con  $m > 1$  o  $< 1$ ) la risposta attesa è data da

$$y = a + b \log mx$$

da cui

$$y = a + b \log m + \log x$$

Se si confrontano le due equazioni dello standard e del campione si nota che definiscono due rette log dose-risposta aventi uguale pendenza "b" ma diversa posizione. Tenendo presente inoltre che il rapporto fra la diluizione del campione e quella dello standard che danno uguale risposta rappresenta il titolo R della preparazione in esame, quando la dose è espressa in logaritmi si ha essendo

$$R = mx / x = m$$

$$\log R = \log m = M$$

cioè il logaritmo (che indicheremo con M) del titolo è dato dalla distanza orizzontale ( $\log m$ ) tra le due rette logdose-risposta. M sarà maggiore di zero se il campione è più concentrato dello standard e minore di zero se lo è meno.

Dal momento che il logaritmo del titolo è dato dalla distanza tra le due rette di regressione, il calcolo di  $R = \text{antilog } M$  è possibile solo se M è costante nell'ambito delle dosi saggiate: cioè è necessario che le due rette siano tra loro parallele.

Tutti i metodi di dosaggio che si fondano su una retta logdose-risposta dovrebbero pertanto consentire una verifica del **parallelismo** tra la retta di regressione dello standard e quella del campione; un significativo scostamento del parallelismo indica che le due preparazioni non sono identiche quanto a contenuto di sostanze biologicamente attive (ciò può accadere quando

il campione contiene oltre alla sostanza da titolare altri principi o impurità che modificano la risposta ottenuta alle diverse diluizioni).

Altri criteri di validità di un dosaggio per linee parallele sono, la **linearità** della regressione logdose-risposta e l'**omogeneità delle varianze** di tutte le dosi dello standard e del campione saggiate.

#### 10.4.4 DOSAGGI PER LINEE PARALLELE SIMMETRICI E BILANCIATI

Un dosaggio per linee parallele è detto simmetrico quando il numero delle dosi dello standard è uguale a quello delle dosi del campione; esso è inoltre **bilanciato** se le dosi sono equispaziate su scala logaritmica e se il numero delle replicazioni è uguale per tutte le dosi.

Si dice infine che un dosaggio è **centrato** se le risposte fornite dal campione stanno nell'ambito di quelle dello standard: poiché un dosaggio centrato e bilanciato offre il vantaggio di stimare il titolo con un errore minore, è opportuno provvedere al bilanciamento attraverso la scelta di un appropriato disegno sperimentale, l'impiego di diluizioni in scala geometrica sia della preparazione standard, sia di quella del campione.

#### 10.4.5 DOSAGGIO A 6 PUNTI

È così chiamato perché si utilizzano con lo stesso numero di replicazioni, 3 dosi per lo standard e 3 dosi per il campione: è necessario, ai fini del bilanciamento, che tali dosi siano equispaziate in scala logaritmica e cioè che sia costante il rapporto fra ciascuna di esse e quella che la precede.

Disponendo di 6 punti è possibile verificare la **centratura** (Differenza standard-campione) accertando la significatività della differenza tra risposta media dello standard e risposta media del campione; la **regressione** confrontando tra loro la risposta ottenuta con le dosi minori (dello standard e del campione) e quella ottenuta con le dosi maggiori; il **parallelismo** accertando la significatività dell'interazione preparazioni/dosi; la **curvatura combinata e la curvatura opposta** accertando che non vi sia scostamento significativo dalla linearità sia considerando combinatamente le regressioni dello standard e del campione sia considerandole separatamente. Solo dopo tali verifiche è lecito calcolare o meno il titolo.

#### 10.4.6 DOSAGGIO DI UN ANTIBIOTICO SU PIASTRA RETTANGOLARE.

Al titolo di esempio vediamo come calcolare l'attività antimicrobica di un antibiotico.

Per fare ciò si elaborano i risultati delle misure degli aloni di inibizione secondo uno schema di interpretazione statistica riportato in figura 19 ove  $C_1, C_2, C_3$  sono le misure del campione in esame e  $S_1, S_2, S_3$ , sono le misure dello standard.

Le dosi  $C_1, C_2, C_3$ , sono in progressione logaritmica e identiche a  $S_1, S_2, S_3$ .

Si registrano le misure e si effettua l'analisi del dosaggio

| TITOLO MICROBIOLOGICO |    |    |    |    |    |
|-----------------------|----|----|----|----|----|
| C2                    | C3 | S3 | S1 | C1 | S2 |
| S3                    | C1 | S2 | C3 | S1 | C2 |
| C3                    | C2 | S1 | S3 | S2 | C1 |
| S1                    | S2 | C3 | C1 | C2 | S3 |
| C1                    | S1 | C2 | S2 | S3 | C3 |
| S2                    | S3 | C1 | C2 | C3 | S1 |

Fig. 19

DOSAGGIO MICROBIOLOGICO  
 PRODOTTO : TF 372  
 LOTTO : 06/ICT

D A T I :

|       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 12.40 | 15.20 | 15.20 | 10.60 | 11.40 | 14.00 |
| 15.20 | 11.60 | 13.60 | 14.80 | 11.60 | 13.40 |
| 15.60 | 13.20 | 12.00 | 15.00 | 13.80 | 11.20 |
| 11.80 | 13.80 | 15.00 | 12.20 | 13.80 | 15.40 |
| 12.00 | 11.20 | 13.40 | 14.00 | 15.20 | 16.00 |
| 13.20 | 15.40 | 11.00 | 13.60 | 16.00 | 12.00 |

-----  
 ANALISI DELLA VARIANZA

|             | SOMMA QUAD. | G.d.L | VARIANZA | F calc   |    |
|-------------|-------------|-------|----------|----------|----|
| TRA DILUIZ. | 86.61279    | 5     | 17.32256 | 89.88244 | S  |
| TRA RIGHE   | 1.159668    | 5     | .2319336 | 1.203446 | NS |
| TRA COLONNE | .6137696    | 5     | .1227539 | .6369395 | NS |
| ERRORE      | 3.854492    | 20    | .1927246 |          |    |
| TOTALE      | 92.24072    | 35    | 2.635449 |          |    |

ANALISI FATTORIALE ORTOGONALE

|           |           | SOMMA QUAD. | G.d.L. | VARIANZA     | F calc   |    |
|-----------|-----------|-------------|--------|--------------|----------|----|
| DIFF.     |           |             |        |              |          |    |
| STD-CAMP. | -1.199997 | 1.439993    | 36     | .0399998     | .207549  | NS |
| REGR.     |           |             |        |              |          |    |
| LINEARE   | 45.4      | 2061.16     | 24     | 85.88168     | 445.6186 | S  |
| CURV.     |           |             |        |              |          |    |
| COMBINATA | -1.799988 | 3.239956    | 72     | 4.499939E-02 | .2334906 | NS |
| NON       |           |             |        |              |          |    |
| PARALLEL. | .9999848  | .9999695    | 24     | .0416654     | .2161914 | NS |
| CURV.     |           |             |        |              |          |    |
| OPPOSTE   | 6.599991  | 43.55888    | 72     | .6049984     | 3.139186 | NS |

-----  
 TITOLO = 97.58679

LIM.INF.= 89.05196  
 LIM.SUP.= 106.9396

### Analisi della varianza

- Si calcolano:

- z che rappresenta la somma delle letture in colonna
- y la somma delle letture lungo le righe
- A la somma di tutte le letture
- B il quadrato della somma di tutte le letture
- C la somma dei quadrati delle letture
- D la somma dei quadrati delle letture di ogni riga

- E la somma dei quadrati dei totali delle letture di ogni colonna  
 F la somma dei quadrati dei risultati totali ottenuti con le diverse concentrazioni di S e di C  
 G il fattore di correzione, cioè il quadrato della somma di tutte le letture diviso il numero totale delle letture  
 H la somma dei quadrati per la variazione totale ed è dato da (C-G)  
 I la somma dei quadrati tra righe ed è dato da  $D/n - G$  in cui  $n =$  numero di letture per riga  
 N la somma dei quadrati tra colonne ed è dato da  $E/n - G$  in cui  $n =$  numero di letture per colonna  
 O la somma dei quadrati per le differenti dosi (tra diluizioni) ed è dato da  $F/n - G$  in cui  $n =$  numero di diluizioni  $S + C$   
 Q la somma dei quadrati per il resto, chiamato "errore" che risulta dall'insieme dei fattori incontrollati. Si ottiene sottraendo le somme dei quadrati calcolate, dalla somma dei quadrati per la varianza totale cioè  $(H - O - I - N)$ .

- Si calcolano poi i gradi di libertà per ogni origine di variazione. Si sottrae una unità dal numero di dati di ogni gruppo per cui

|              |           |
|--------------|-----------|
| 6 diluizioni | 5 g.d.l.  |
| 6 righe      | 5 g.d.l.  |
| 6 colonne    | 5 g.d.l.  |
| 36 letture   | 35 g.d.l. |

I gradi di libertà dell'errore si ottengono per sottrazione dei numeri conosciuti  $35-5-5-5 = 20$

- Si calcola la varianza dividendo le somme dei quadrati SQ per i relativi g.d.l.
- F calcolato si ottiene dividendo la varianza di ogni causa di variazione per la varianza dell'errore.
- F teorico risulta dalle tabelle di distribuzione di F per le probabilità 5% e 1% e risultano 2,71 e 4,10 rispettivamente.

Perché il dosaggio sia valido e si possa passare **all'analisi fattoriale ortogonale**

- la differenza tra diluizioni deve essere altamente significativa (AS) cioè  $F_{calc} > F_{teor_{1\%}}$
- la differenza tra righe deve essere non significativa (NS) cioè  $F_{calc} < F_{teor_{5\%}}$
- La differenza tra colonne deve essere non significativa (NS) cioè  $F_{calc} < F_{teor_{5\%}}$

### Analisi fattoriale ortogonale

Per il dosaggio a 6 punti si scompone la posta «diluizioni» in 5 poste individuali.

Ciò permette di controllare i diversi parametri che determinano la retta di regressione.

La somma dei quadrati per ogni termine si ottiene come segue: si moltiplica ogni totale (cioè in questo caso il totale dei diametri degli aloni di inibizione per ogni dose) per il suo coefficiente (fig. 20) e si sommano i prodotti ottenuti; si eleva questa somma al quadrato e si calcola la varianza dividendo per i g.d.l. (che sono dati dal prodotto del numero di letture per dose = 6 per la somma dei quadrati dei coefficienti).

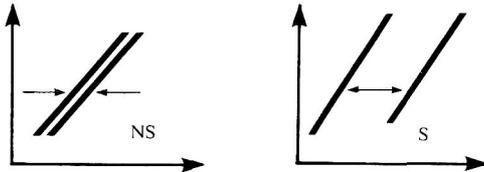
**Fig. 20 - Coefficienti per dosaggio a 6 punti**

|                           |    |    |    |    |    |   |
|---------------------------|----|----|----|----|----|---|
| A Diff. standard campione | -1 | -1 | -1 | 1  | 1  | 1 |
| B Regressione lineare     | -1 | 0  | 1  | -1 | 0  | 1 |
| C Curvatura combinata     | 1  | -2 | 1  | 1  | -2 | 1 |
| AB Non parallelismo       | 1  | 0  | -1 | -1 | 0  | 1 |
| AC Curvature opposte      | -1 | 2  | -1 | 1  | -2 | 1 |

Dividendo ciascuna varianza per la varianza dell'errore si ottiene  $F_{\text{calcolato}}$ .  
 $F_{\text{teorico}}$  risulta dalle tabelle = 4,35 per  $P = 5\%$  e 8,10 per  $P = 1\%$ .

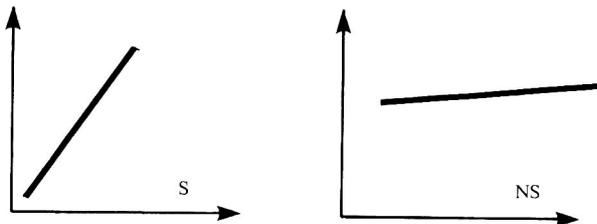
### Interpretazione

**A)** La differenza tra lo standard (s) e la sostanza in esame (e) deve essere non significativa (NS).



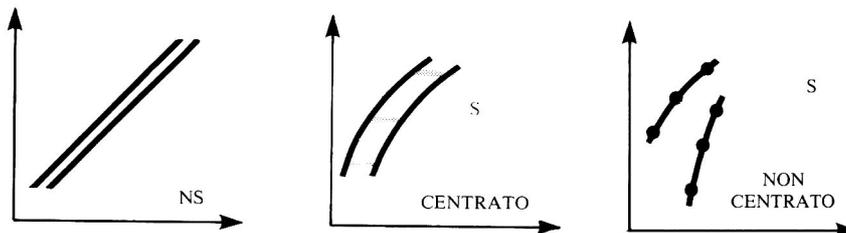
Se è S bisogna aumentare o diminuire la concentrazione del campione per avvicinarsi allo standard.

**B)** Il termine lineare, cioè la regressione delle rette combinate deve essere altamente significativo (AS) o S ciò che prova che ad un aumento della dose corrisponde effettivamente un aumento dell'effetto biologico.



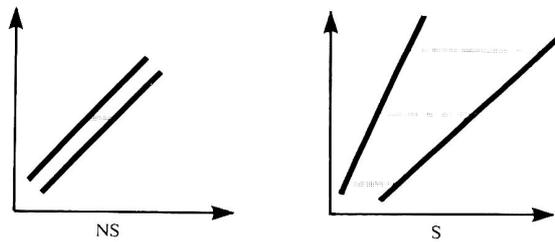
In caso contrario non si può fare il dosaggio a tale sostanza nelle condizioni utilizzate. Non ci sono rimedi se non cambiare metodica e condizioni, significa in altre parole che si hanno gli stessi valori anche a concentrazioni diverse.

**C)** Il termine «curvatura combinata» deve essere non significativo (NS).



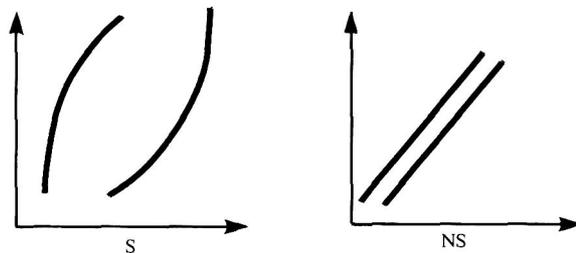
Se è S invece che una retta si ha una curva. Il dosaggio può essere valido se centrato cioè se A) è NS. Non è possibile alcuna correzione; occorre controllare durante l'impostazione del dosaggio che questo non si verifichi. Si può tentare di cambiare la concentrazione del campione e dello standard.

**AB)** Il termine «non parallelismo» deve essere non significativo NS



Se fosse significativo, se ne dovrebbe dedurre che la retta determinata dalle 3 dosi della sostanza in esame non è parallela a quella data dalle 3 dosi dello standard. Questo succede quando lo standard e il campione hanno caratteristiche chimico-fisiche diverse (es.: viscosità, ecc.).

**AC)** Il termine "curvatura opposta" deve essere non significativo (NS)



Se fosse significativo se ne deduce che una delle linee o tutte e due si scostano dalla linea retta.

Il dosaggio in tal caso non è valido nemmeno se centrato.

Perché il dosaggio sia valido quindi occorre che il termine lineare sia significativo, mentre gli altri 4 termini non lo devono essere.

### 10.5 Calcolo dell'attività

L'attività relativa del campione in rapporto allo standard è data dalla formula:

$$M = \bar{x}_s - \bar{x}_c + (\bar{y}_c - \bar{y}_s) bc$$

in cui:

$\bar{x}_s$  e  $\bar{x}_c$  sono le medie dei logaritmi delle dosi dello standard e del campione da titolare.

$\bar{y}_s$  e  $\bar{y}_c$  le medie delle risposte dello standard e del campione.

"bc" la pendenza combinata delle due sostanze.

Questo calcolo può essere per un dosaggio a 6 punti 3 + 3 espresso nel seguente modo:

$$M = c \cdot i \cdot T_A / T_B$$

in cui:

$c = 4/3$

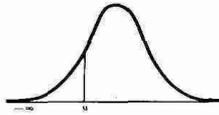
$i = \log$  della ragione della progressione geometrica delle dosi ( $\log 2 = 0,30103$ )

$T_A$  e  $T_B$  sono rispettivamente i totali dell'analisi ortogonale della differenza standard-campione e della regressione lineare.

Il titolo in % si ottiene calcolando Antilog di M.

## TABELLE

Tab. I - DISTRIB. NORMALE STANDARDIZZATA UNILATERALE

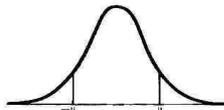


| $\mu$ | 0,09     | 0,08     | 0,07     | 0,06     | 0,05     | 0,04     | 0,03     | 0,02     | 0,01     | 0,00     |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| - 3,0 | 0,001 00 | 0,001 04 | 0,001 07 | 0,001 11 | 0,001 14 | 0,001 18 | 0,001 22 | 0,001 26 | 0,001 31 | 0,001 35 |
| - 2,9 | 0,001 4  | 0,001 4  | 0,001 5  | 0,001 5  | 0,001 6  | 0,001 6  | 0,001 7  | 0,001 7  | 0,001 8  | 0,001 9  |
| - 2,8 | 0,001 9  | 0,002 0  | 0,002 1  | 0,002 1  | 0,002 2  | 0,002 3  | 0,002 3  | 0,002 4  | 0,002 5  | 0,002 6  |
| - 2,7 | 0,002 6  | 0,002 7  | 0,002 8  | 0,002 9  | 0,003 0  | 0,003 1  | 0,003 2  | 0,003 3  | 0,003 4  | 0,003 5  |
| - 2,6 | 0,003 6  | 0,003 7  | 0,003 8  | 0,003 9  | 0,004 0  | 0,004 1  | 0,004 3  | 0,004 4  | 0,004 5  | 0,004 7  |
| - 2,5 | 0,004 8  | 0,004 9  | 0,005 1  | 0,005 2  | 0,005 4  | 0,005 5  | 0,005 7  | 0,005 9  | 0,006 0  | 0,006 2  |
| - 2,4 | 0,006 4  | 0,006 6  | 0,006 8  | 0,006 9  | 0,007 1  | 0,007 3  | 0,007 5  | 0,007 8  | 0,008 0  | 0,008 2  |
| - 2,3 | 0,008 4  | 0,008 7  | 0,008 9  | 0,009 1  | 0,009 4  | 0,009 6  | 0,009 9  | 0,010 2  | 0,010 4  | 0,010 7  |
| - 2,2 | 0,011 0  | 0,011 3  | 0,011 6  | 0,011 9  | 0,012 2  | 0,012 5  | 0,012 9  | 0,013 2  | 0,013 6  | 0,013 9  |
| - 2,1 | 0,014 3  | 0,014 6  | 0,015 0  | 0,015 4  | 0,015 8  | 0,016 2  | 0,016 6  | 0,017 0  | 0,017 4  | 0,017 9  |
| - 2,0 | 0,018 3  | 0,018 8  | 0,019 2  | 0,019 7  | 0,020 2  | 0,020 7  | 0,021 2  | 0,021 7  | 0,022 2  | 0,022 8  |
| - 1,9 | 0,023 3  | 0,023 9  | 0,024 4  | 0,025 0  | 0,025 6  | 0,026 2  | 0,026 8  | 0,027 4  | 0,028 1  | 0,028 7  |
| - 1,8 | 0,029 4  | 0,030 1  | 0,030 7  | 0,031 4  | 0,032 2  | 0,032 9  | 0,033 6  | 0,034 4  | 0,035 1  | 0,035 9  |
| - 1,7 | 0,036 7  | 0,037 5  | 0,038 4  | 0,039 2  | 0,040 1  | 0,040 9  | 0,041 8  | 0,042 7  | 0,043 6  | 0,044 6  |
| - 1,6 | 0,045 5  | 0,046 5  | 0,047 5  | 0,048 5  | 0,049 5  | 0,050 5  | 0,051 6  | 0,052 6  | 0,053 7  | 0,054 8  |
| - 1,5 | 0,055 9  | 0,057 1  | 0,058 2  | 0,059 4  | 0,060 6  | 0,061 8  | 0,063 0  | 0,064 3  | 0,065 2  | 0,066 8  |
| - 1,4 | 0,068 1  | 0,069 4  | 0,070 8  | 0,072 1  | 0,073 5  | 0,074 9  | 0,076 4  | 0,077 8  | 0,079 3  | 0,080 8  |
| - 1,3 | 0,082 3  | 0,083 8  | 0,085 3  | 0,086 9  | 0,088 5  | 0,090 1  | 0,091 8  | 0,093 4  | 0,095 1  | 0,096 8  |
| - 1,2 | 0,098 5  | 0,100 3  | 0,102 0  | 0,103 8  | 0,105 7  | 0,107 5  | 0,109 3  | 0,111 2  | 0,113 1  | 0,115 1  |
| - 1,1 | 0,117 0  | 0,119 0  | 0,121 0  | 0,123 0  | 0,125 1  | 0,127 1  | 0,129 2  | 0,131 4  | 0,133 5  | 0,135 7  |
| - 1,0 | 0,137 9  | 0,140 1  | 0,142 3  | 0,144 6  | 0,146 9  | 0,149 2  | 0,151 5  | 0,153 9  | 0,156 2  | 0,158 7  |
| - 0,9 | 0,161 1  | 0,163 5  | 0,166 0  | 0,168 5  | 0,171 1  | 0,173 6  | 0,176 2  | 0,178 8  | 0,181 4  | 0,184 1  |
| - 0,8 | 0,186 7  | 0,189 4  | 0,192 2  | 0,194 9  | 0,197 7  | 0,200 5  | 0,203 3  | 0,206 1  | 0,209 0  | 0,211 9  |
| - 0,7 | 0,214 8  | 0,217 7  | 0,220 7  | 0,223 6  | 0,226 6  | 0,229 7  | 0,232 7  | 0,235 8  | 0,238 9  | 0,242 0  |
| - 0,6 | 0,245 1  | 0,248 3  | 0,251 4  | 0,254 6  | 0,257 8  | 0,261 1  | 0,264 3  | 0,267 6  | 0,270 9  | 0,274 3  |
| - 0,5 | 0,277 6  | 0,281 0  | 0,284 3  | 0,287 7  | 0,291 2  | 0,294 6  | 0,298 1  | 0,301 5  | 0,305 0  | 0,308 5  |
| - 0,4 | 0,312 1  | 0,315 6  | 0,319 2  | 0,322 8  | 0,326 4  | 0,330 0  | 0,333 6  | 0,337 2  | 0,340 9  | 0,344 6  |
| - 0,3 | 0,348 3  | 0,352 0  | 0,355 7  | 0,359 4  | 0,363 2  | 0,366 9  | 0,370 7  | 0,374 5  | 0,378 3  | 0,382 1  |
| - 0,2 | 0,386 9  | 0,389 7  | 0,393 6  | 0,397 4  | 0,401 3  | 0,405 2  | 0,409 0  | 0,412 9  | 0,416 8  | 0,420 7  |
| - 0,1 | 0,424 7  | 0,428 6  | 0,432 5  | 0,436 4  | 0,440 4  | 0,444 3  | 0,448 3  | 0,452 2  | 0,456 2  | 0,460 2  |
| - 0,0 | 0,464 1  | 0,468 1  | 0,472 1  | 0,476 1  | 0,480 1  | 0,484 0  | 0,488 0  | 0,492 0  | 0,496 0  | 0,500 0  |

| $\mu$ | 0,09     | 0,08     | 0,07     | 0,06     | 0,05     | 0,04     | 0,03     | 0,02     | 0,01     | 0,00     |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| + 0,0 | 0,500 0  | 0,504 0  | 0,508 0  | 0,512 0  | 0,516 0  | 0,519 9  | 0,523 9  | 0,527 9  | 0,531 9  | 0,535 9  |
| + 0,1 | 0,539 8  | 0,543 8  | 0,547 8  | 0,551 7  | 0,555 7  | 0,559 6  | 0,563 6  | 0,567 5  | 0,571 4  | 0,575 5  |
| + 0,2 | 0,579 3  | 0,583 2  | 0,587 1  | 0,591 0  | 0,594 8  | 0,598 7  | 0,602 6  | 0,606 4  | 0,610 3  | 0,614 1  |
| + 0,3 | 0,617 9  | 0,621 7  | 0,625 5  | 0,629 3  | 0,633 1  | 0,636 8  | 0,640 6  | 0,644 3  | 0,648 0  | 0,651 7  |
| + 0,4 | 0,655 7  | 0,659 1  | 0,662 8  | 0,666 4  | 0,670 0  | 0,673 6  | 0,677 2  | 0,680 8  | 0,684 4  | 0,687 9  |
| + 0,5 | 0,691 5  | 0,695 0  | 0,698 5  | 0,701 9  | 0,705 4  | 0,708 8  | 0,712 3  | 0,715 7  | 0,719 0  | 0,722 4  |
| + 0,6 | 0,725 7  | 0,729 1  | 0,732 4  | 0,735 7  | 0,738 9  | 0,742 2  | 0,745 4  | 0,748 6  | 0,751 7  | 0,754 9  |
| + 0,7 | 0,758 0  | 0,761 1  | 0,764 2  | 0,767 3  | 0,770 4  | 0,773 4  | 0,776 4  | 0,779 4  | 0,782 3  | 0,785 2  |
| + 0,8 | 0,778 1  | 0,791 0  | 0,793 9  | 0,796 7  | 0,799 5  | 0,802 3  | 0,805 1  | 0,807 9  | 0,810 6  | 0,813 3  |
| + 0,9 | 0,815 9  | 0,818 6  | 0,821 2  | 0,823 8  | 0,826 4  | 0,828 9  | 0,831 5  | 0,834 0  | 0,836 5  | 0,838 9  |
| + 1,0 | 0,841 3  | 0,843 8  | 0,846 1  | 0,848 5  | 0,850 8  | 0,853 1  | 0,855 4  | 0,857 7  | 0,859 9  | 0,862 1  |
| + 1,1 | 0,864 3  | 0,866 5  | 0,868 6  | 0,870 8  | 0,872 9  | 0,874 9  | 0,877 0  | 0,879 0  | 0,881 0  | 0,883 0  |
| + 1,2 | 0,884 9  | 0,886 9  | 0,888 8  | 0,890 7  | 0,892 5  | 0,894 4  | 0,896 2  | 0,898 0  | 0,899 7  | 0,901 5  |
| + 1,3 | 0,903 2  | 0,904 9  | 0,906 6  | 0,908 2  | 0,909 9  | 0,911 5  | 0,913 1  | 0,914 7  | 0,916 2  | 0,917 7  |
| + 1,4 | 0,919 2  | 0,920 7  | 0,922 2  | 0,923 6  | 0,925 1  | 0,926 5  | 0,927 9  | 0,929 2  | 0,930 6  | 0,931 9  |
| + 1,5 | 0,933 2  | 0,934 5  | 0,935 7  | 0,937 0  | 0,938 2  | 0,939 4  | 0,940 6  | 0,941 8  | 0,942 9  | 0,944 1  |
| + 1,6 | 0,945 2  | 0,946 3  | 0,947 4  | 0,948 4  | 0,949 5  | 0,950 5  | 0,951 5  | 0,952 5  | 0,953 5  | 0,954 5  |
| + 1,7 | 0,955 4  | 0,956 4  | 0,957 3  | 0,958 2  | 0,959 1  | 0,959 9  | 0,960 8  | 0,961 6  | 0,962 5  | 0,963 3  |
| + 1,8 | 0,964 1  | 0,964 9  | 0,965 6  | 0,966 4  | 0,967 1  | 0,967 8  | 0,968 6  | 0,969 3  | 0,969 9  | 0,970 6  |
| + 1,9 | 0,971 3  | 0,971 9  | 0,972 6  | 0,973 2  | 0,973 8  | 0,974 4  | 0,975 0  | 0,975 6  | 0,976 1  | 0,976 7  |
| + 2,0 | 0,977 3  | 0,977 8  | 0,978 3  | 0,978 8  | 0,979 3  | 0,979 8  | 0,980 3  | 0,980 8  | 0,981 2  | 0,981 7  |
| + 2,1 | 0,982 1  | 0,982 6  | 0,983 0  | 0,983 4  | 0,983 8  | 0,984 2  | 0,984 6  | 0,985 0  | 0,985 4  | 0,985 7  |
| + 2,2 | 0,986 1  | 0,986 4  | 0,986 8  | 0,987 1  | 0,987 5  | 0,987 8  | 0,988 1  | 0,988 4  | 0,988 7  | 0,989 0  |
| + 2,3 | 0,989 3  | 0,989 6  | 0,989 8  | 0,990 1  | 0,990 4  | 0,990 6  | 0,990 9  | 0,991 1  | 0,991 3  | 0,991 6  |
| + 2,4 | 0,991 8  | 0,992 0  | 0,992 2  | 0,992 5  | 0,992 7  | 0,992 9  | 0,993 1  | 0,993 2  | 0,993 4  | 0,993 6  |
| + 2,5 | 0,993 8  | 0,994 0  | 0,994 1  | 0,994 3  | 0,994 5  | 0,994 6  | 0,994 8  | 0,994 9  | 0,995 1  | 0,995 2  |
| + 2,6 | 0,995 3  | 0,995 5  | 0,995 6  | 0,995 7  | 0,995 9  | 0,996 0  | 0,996 1  | 0,996 2  | 0,996 3  | 0,996 4  |
| + 2,7 | 0,996 5  | 0,996 6  | 0,996 7  | 0,996 8  | 0,996 9  | 0,997 0  | 0,997 1  | 0,997 2  | 0,997 3  | 0,997 4  |
| + 2,8 | 0,997 4  | 0,997 5  | 0,997 6  | 0,997 7  | 0,997 7  | 0,997 8  | 0,997 9  | 0,997 9  | 0,998 0  | 0,998 1  |
| + 2,9 | 0,998 1  | 0,998 2  | 0,998 3  | 0,998 3  | 0,998 4  | 0,998 4  | 0,998 5  | 0,998 5  | 0,998 6  | 0,998 6  |
| + 3,0 | 0,998 65 | 0,998 69 | 0,998 74 | 0,998 78 | 0,998 82 | 0,998 86 | 0,998 89 | 0,998 93 | 0,998 96 | 0,999 00 |

Da E.L. GRANT - Statistical Quality Control  
 McGraw-Hill Book Company  
 New York, 1964

Tab. II - DISTRIB. NORMALE STANDARDIZZATA BILATERALE



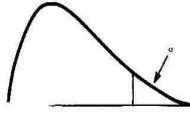
| ( $\mu$ ) | 0,09     | 0,08     | 0,07     | 0,06     | 0,05     | 0,04     | 0,03     | 0,02     | 0,01     | 0,00     |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,0       | 1,000    | 0,992 0  | 0,994 0  | 0,976 1  | 0,968 1  | 0,960 1  | 0,952 2  | 0,944 2  | 0,936 2  | 0,928 3  |
| 0,1       | 0,920 3  | 0,912 4  | 0,904 5  | 0,896 6  | 0,888 7  | 0,880 8  | 0,872 9  | 0,865 0  | 0,857 2  | 0,849 3  |
| 0,2       | 0,841 5  | 0,833 7  | 0,825 9  | 0,818 1  | 0,810 3  | 0,802 6  | 0,794 9  | 0,787 2  | 0,779 5  | 0,771 8  |
| 0,3       | 0,764 2  | 0,756 6  | 0,749 0  | 0,741 4  | 0,733 9  | 0,726 3  | 0,718 8  | 0,711 4  | 0,703 9  | 0,696 5  |
| 0,4       | 0,689 2  | 0,681 8  | 0,674 5  | 0,667 2  | 0,659 9  | 0,652 7  | 0,645 5  | 0,638 4  | 0,631 2  | 0,624 1  |
| 0,5       | 0,617 1  | 0,610 1  | 0,603 1  | 0,596 1  | 0,589 2  | 0,582 3  | 0,575 5  | 0,568 7  | 0,561 9  | 0,555 2  |
| 0,6       | 0,548 5  | 0,541 9  | 0,535 3  | 0,528 7  | 0,522 2  | 0,515 7  | 0,509 3  | 0,502 3  | 0,496 5  | 0,490 2  |
| 0,7       | 0,483 9  | 0,477 7  | 0,471 5  | 0,465 4  | 0,459 3  | 0,453 3  | 0,447 3  | 0,441 3  | 0,435 4  | 0,429 5  |
| 0,8       | 0,423 7  | 0,417 9  | 0,412 2  | 0,406 5  | 0,400 9  | 0,395 3  | 0,389 8  | 0,384 3  | 0,378 9  | 0,373 5  |
| 0,9       | 0,368 1  | 0,362 8  | 0,357 6  | 0,352 4  | 0,347 2  | 0,342 1  | 0,337 1  | 0,332 0  | 0,327 1  | 0,322 2  |
| 1,0       | 0,317 3  | 0,312 5  | 0,307 7  | 0,303 0  | 0,298 3  | 0,293 7  | 0,289 1  | 0,284 6  | 0,280 1  | 0,275 7  |
| 1,1       | 0,271 3  | 0,267 0  | 0,262 7  | 0,258 5  | 0,254 3  | 0,250 1  | 0,246 0  | 0,242 0  | 0,238 0  | 0,234 0  |
| 1,2       | 0,230 1  | 0,226 3  | 0,222 5  | 0,218 7  | 0,215 0  | 0,211 3  | 0,207 7  | 0,204 1  | 0,200 5  | 0,197 1  |
| 1,3       | 0,193 6  | 0,190 2  | 0,186 8  | 0,183 5  | 0,180 2  | 0,177 0  | 0,173 8  | 0,170 7  | 0,167 6  | 0,164 5  |
| 1,4       | 0,161 5  | 0,158 5  | 0,155 6  | 0,152 7  | 0,149 9  | 0,147 1  | 0,144 3  | 0,141 6  | 0,138 9  | 0,136 2  |
| 1,5       | 0,133 6  | 0,131 0  | 0,128 5  | 0,126 0  | 0,123 6  | 0,121 1  | 0,118 8  | 0,116 4  | 0,114 1  | 0,111 8  |
| 1,6       | 0,109 6  | 0,107 4  | 0,105 2  | 0,103 1  | 0,101 0  | 0,098 9  | 0,096 9  | 0,094 9  | 0,093 0  | 0,091 0  |
| 1,7       | 0,089 1  | 0,087 3  | 0,085 4  | 0,083 6  | 0,081 9  | 0,080 1  | 0,078 4  | 0,076 7  | 0,075 1  | 0,073 3  |
| 1,8       | 0,071 9  | 0,070 3  | 0,068 8  | 0,067 2  | 0,065 8  | 0,064 3  | 0,062 9  | 0,061 5  | 0,060 1  | 0,058 8  |
| 1,9       | 0,057 4  | 0,056 1  | 0,054 9  | 0,053 6  | 0,052 4  | 0,051 2  | 0,050 0  | 0,048 8  | 0,047 7  | 0,046 6  |
| 2,0       | 0,045 5  | 0,044 4  | 0,043 4  | 0,042 4  | 0,041 4  | 0,040 4  | 0,039 4  | 0,038 5  | 0,037 5  | 0,036 6  |
| 2,1       | 0,035 7  | 0,034 9  | 0,034 0  | 0,033 2  | 0,032 4  | 0,031 6  | 0,030 8  | 0,030 0  | 0,029 3  | 0,028 5  |
| 2,2       | 0,027 8  | 0,027 1  | 0,026 4  | 0,025 7  | 0,025 1  | 0,024 4  | 0,023 8  | 0,023 2  | 0,022 6  | 0,022 0  |
| 2,3       | 0,021 4  | 0,020 9  | 0,020 03 | 0,019 8  | 0,019 3  | 0,018 8  | 0,018 3  | 0,017 8  | 0,017 3  | 0,016 8  |
| 2,4       | 0,016 4  | 0,016 0  | 0,015 5  | 0,015 1  | 0,014 7  | 0,014 3  | 0,013 9  | 0,013 5  | 0,013 1  | 0,012 8  |
| 2,5       | 0,012 4  | 0,012 1  | 0,011 7  | 0,011 4  | 0,011 1  | 0,010 8  | 0,010 5  | 0,010 2  | 0,009 88 | 0,009 60 |
| 2,6       | 0,009 32 | 0,009 05 | 0,008 79 | 0,008 54 | 0,008 29 | 0,008 05 | 0,007 81 | 0,007 59 | 0,007 36 | 0,007 15 |
| 2,7       | 0,006 93 | 0,006 73 | 0,006 53 | 0,006 33 | 0,006 14 | 0,005 96 | 0,005 78 | 0,005 61 | 0,005 44 | 0,005 27 |
| 2,8       | 0,005 11 | 0,004 95 | 0,004 80 | 0,004 65 | 0,004 51 | 0,004 37 | 0,004 24 | 0,004 10 | 0,003 98 | 0,003 85 |
| 2,9       | 0,003 73 | 0,003 61 | 0,003 50 | 0,003 39 | 0,003 28 | 0,003 18 | 0,003 08 | 0,002 98 | 0,002 88 | 0,002 79 |
| 3,0       | 0,002 70 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

Da O. L. DAVIES - Statistical methods in research and production, Oliver and Boyd, Londra, 1949.

Tab. III - COEFFICIENTI  $d_2, c_2, A_2, B_3, B_4, D_3, D_4$

| $n$ | $d_2$ | $c_2$   | $A_2$ | $B_3$ | $B_4$ | $D_3$ | $D_4$ |
|-----|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2   | 1,128 | 0,564 2 | 1,88  | 0,00  | 3,66  | 0,00  | 3,27  |
| 3   | 1,693 | 0,723 6 | 1,02  | 0,00  | 2,69  | 0,00  | 2,57  |
| 4   | 2,059 | 0,797 9 | 0,73  | 0,00  | 2,33  | 0,00  | 2,28  |
| 5   | 2,326 | 0,840 7 | 0,58  | 0,00  | 2,13  | 0,00  | 2,11  |
| 6   | 2,534 | 0,868 6 | 0,48  | 0,00  | 2,00  | 0,00  | 2,00  |
| 7   | 2,704 | 0,888 2 | 0,42  | 0,10  | 1,90  | 0,08  | 1,92  |
| 8   | 2,847 | 0,902 7 | 0,37  | 0,17  | 1,83  | 0,14  | 1,86  |
| 9   | 2,970 | 0,913 9 | 0,34  | 0,23  | 1,77  | 0,18  | 1,82  |
| 10  | 3,078 | 0,922 7 | 0,31  | 0,27  | 1,73  | 0,22  | 1,78  |
| 11  | 3,173 | 0,930 0 | 0,29  | 0,31  | 1,69  | 0,26  | 1,74  |
| 12  | 3,258 | 0,935 9 | 0,27  | 0,35  | 1,65  | 0,28  | 1,72  |
| 13  | 3,336 | 0,941 0 | 0,25  | 0,37  | 1,63  | 0,31  | 1,69  |
| 14  | 3,407 | 0,945 3 | 0,24  | 0,40  | 1,60  | 0,33  | 1,67  |
| 15  | 3,472 | 0,949 0 | 0,22  | 0,42  | 1,58  | 0,35  | 1,65  |
| 16  | 3,532 | 0,952 3 | 0,21  | 0,44  | 1,56  | 0,36  | 1,64  |
| 17  | 3,588 | 0,955 1 | 0,20  | 0,46  | 1,54  | 0,38  | 1,62  |
| 17  | 3,640 | 0,957 7 | 0,19  | 0,48  | 1,52  | 0,39  | 1,61  |
| 19  | 3,689 | 0,959 9 | 0,19  | 0,49  | 1,51  | 0,40  | 1,60  |
| 20  | 3,735 | 0,961 9 | 0,18  | 0,51  | 1,49  | 0,41  | 1,59  |

Da E. L. GRANT. - Statistical Quality Control. McGraw-Hill Book Company, New York, 1964



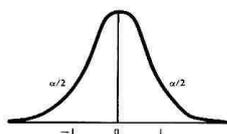
Tab. IV - DISTRIBUZIONE DI F

|     |     | a = 0.10 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----|-----|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| VI  | VJ  | 1        | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 12    | 15    | 20    | 24    | 30    | 40    | 60    | 120   | =     |
| 1   | 1   | 38.86    | 49.50 | 53.59 | 55.83 | 57.24 | 58.20 | 58.91 | 59.44 | 59.86 | 60.19 | 60.71 | 61.22 | 61.74 | 62.00 | 62.26 | 62.53 | 62.79 | 63.06 | 63.33 |
| 2   | 2   | 8.53     | 9.00  | 9.16  | 9.24  | 9.29  | 9.33  | 9.35  | 9.37  | 9.38  | 9.39  | 9.41  | 9.42  | 9.44  | 9.45  | 9.46  | 9.47  | 9.47  | 9.48  | 9.49  |
| 3   | 3   | 5.54     | 5.46  | 5.39  | 5.34  | 5.31  | 5.28  | 5.27  | 5.25  | 5.24  | 5.23  | 5.22  | 5.20  | 5.18  | 5.18  | 5.17  | 5.16  | 5.15  | 5.14  | 5.13  |
| 4   | 4   | 4.54     | 4.32  | 4.19  | 4.11  | 4.05  | 4.01  | 3.98  | 3.95  | 3.94  | 3.92  | 3.90  | 3.87  | 3.84  | 3.83  | 3.82  | 3.80  | 3.79  | 3.78  | 3.76  |
| 5   | 5   | 4.06     | 3.78  | 3.62  | 3.52  | 3.45  | 3.40  | 3.37  | 3.34  | 3.32  | 3.30  | 3.27  | 3.24  | 3.21  | 3.19  | 3.17  | 3.16  | 3.14  | 3.12  | 3.10  |
| 6   | 6   | 3.78     | 3.46  | 3.29  | 3.18  | 3.11  | 3.05  | 3.01  | 2.98  | 2.96  | 2.94  | 2.90  | 2.87  | 2.84  | 2.82  | 2.80  | 2.78  | 2.76  | 2.74  | 2.72  |
| 7   | 7   | 3.59     | 3.26  | 3.07  | 2.96  | 2.88  | 2.83  | 2.78  | 2.75  | 2.72  | 2.70  | 2.67  | 2.63  | 2.59  | 2.58  | 2.56  | 2.54  | 2.51  | 2.49  | 2.47  |
| 8   | 8   | 3.46     | 3.11  | 2.92  | 2.81  | 2.73  | 2.67  | 2.62  | 2.59  | 2.56  | 2.54  | 2.50  | 2.46  | 2.42  | 2.40  | 2.38  | 2.36  | 2.34  | 2.32  | 2.29  |
| 9   | 9   | 3.36     | 3.01  | 2.81  | 2.69  | 2.61  | 2.55  | 2.51  | 2.47  | 2.44  | 2.42  | 2.38  | 2.34  | 2.30  | 2.28  | 2.25  | 2.23  | 2.21  | 2.18  | 2.16  |
| 10  | 10  | 3.29     | 2.92  | 2.73  | 2.61  | 2.52  | 2.46  | 2.41  | 2.38  | 2.35  | 2.32  | 2.28  | 2.24  | 2.20  | 2.18  | 2.16  | 2.13  | 2.11  | 2.08  | 2.06  |
| 11  | 11  | 3.23     | 2.86  | 2.66  | 2.54  | 2.45  | 2.39  | 2.34  | 2.30  | 2.27  | 2.25  | 2.21  | 2.17  | 2.12  | 2.10  | 2.08  | 2.05  | 2.03  | 2.00  | 1.97  |
| 12  | 12  | 3.18     | 2.81  | 2.61  | 2.48  | 2.39  | 2.33  | 2.28  | 2.24  | 2.21  | 2.19  | 2.15  | 2.10  | 2.06  | 2.04  | 2.01  | 1.99  | 1.96  | 1.93  | 1.90  |
| 13  | 13  | 3.14     | 2.76  | 2.56  | 2.43  | 2.35  | 2.28  | 2.23  | 2.20  | 2.16  | 2.14  | 2.10  | 2.05  | 2.01  | 1.98  | 1.96  | 1.93  | 1.90  | 1.88  | 1.85  |
| 14  | 14  | 3.10     | 2.73  | 2.52  | 2.39  | 2.31  | 2.24  | 2.19  | 2.15  | 2.12  | 2.10  | 2.05  | 2.01  | 1.96  | 1.94  | 1.91  | 1.89  | 1.86  | 1.83  | 1.80  |
| 15  | 15  | 3.07     | 2.70  | 2.49  | 2.36  | 2.27  | 2.21  | 2.16  | 2.12  | 2.09  | 2.06  | 2.02  | 1.97  | 1.92  | 1.90  | 1.87  | 1.85  | 1.82  | 1.79  | 1.76  |
| 16  | 16  | 3.05     | 2.67  | 2.46  | 2.33  | 2.24  | 2.18  | 2.13  | 2.09  | 2.06  | 2.03  | 1.99  | 1.94  | 1.89  | 1.87  | 1.84  | 1.81  | 1.78  | 1.75  | 1.72  |
| 17  | 17  | 3.03     | 2.64  | 2.44  | 2.31  | 2.22  | 2.15  | 2.10  | 2.06  | 2.03  | 2.00  | 1.96  | 1.91  | 1.86  | 1.84  | 1.81  | 1.78  | 1.75  | 1.72  | 1.69  |
| 18  | 18  | 3.01     | 2.62  | 2.42  | 2.29  | 2.20  | 2.13  | 2.08  | 2.04  | 2.00  | 1.98  | 1.93  | 1.89  | 1.84  | 1.81  | 1.78  | 1.75  | 1.72  | 1.69  | 1.66  |
| 19  | 19  | 2.99     | 2.61  | 2.40  | 2.27  | 2.18  | 2.11  | 2.06  | 2.02  | 1.98  | 1.96  | 1.91  | 1.86  | 1.81  | 1.79  | 1.76  | 1.73  | 1.70  | 1.67  | 1.63  |
| 20  | 20  | 2.97     | 2.59  | 2.38  | 2.25  | 2.16  | 2.09  | 2.04  | 2.00  | 1.96  | 1.94  | 1.89  | 1.84  | 1.79  | 1.77  | 1.74  | 1.71  | 1.68  | 1.64  | 1.61  |
| 21  | 21  | 2.96     | 2.57  | 2.36  | 2.23  | 2.14  | 2.08  | 2.02  | 1.98  | 1.95  | 1.92  | 1.87  | 1.83  | 1.78  | 1.75  | 1.72  | 1.69  | 1.66  | 1.62  | 1.59  |
| 22  | 22  | 2.95     | 2.56  | 2.35  | 2.22  | 2.13  | 2.06  | 2.01  | 1.97  | 1.93  | 1.90  | 1.86  | 1.81  | 1.76  | 1.73  | 1.70  | 1.67  | 1.64  | 1.60  | 1.57  |
| 23  | 23  | 2.94     | 2.55  | 2.34  | 2.21  | 2.11  | 2.05  | 1.99  | 1.95  | 1.92  | 1.89  | 1.84  | 1.80  | 1.74  | 1.72  | 1.69  | 1.66  | 1.62  | 1.59  | 1.55  |
| 24  | 24  | 2.93     | 2.54  | 2.33  | 2.19  | 2.10  | 2.04  | 1.98  | 1.94  | 1.91  | 1.88  | 1.83  | 1.78  | 1.73  | 1.70  | 1.67  | 1.64  | 1.61  | 1.57  | 1.53  |
| 25  | 25  | 2.92     | 2.53  | 2.32  | 2.18  | 2.09  | 2.02  | 1.97  | 1.93  | 1.89  | 1.87  | 1.82  | 1.77  | 1.72  | 1.69  | 1.66  | 1.63  | 1.59  | 1.56  | 1.52  |
| 26  | 26  | 2.91     | 2.52  | 2.31  | 2.17  | 2.08  | 2.01  | 1.96  | 1.92  | 1.88  | 1.86  | 1.81  | 1.76  | 1.71  | 1.68  | 1.65  | 1.61  | 1.58  | 1.54  | 1.50  |
| 27  | 27  | 2.90     | 2.51  | 2.30  | 2.17  | 2.07  | 2.00  | 1.95  | 1.91  | 1.87  | 1.85  | 1.80  | 1.75  | 1.70  | 1.67  | 1.64  | 1.60  | 1.57  | 1.53  | 1.49  |
| 28  | 28  | 2.89     | 2.50  | 2.29  | 2.16  | 2.06  | 2.00  | 1.94  | 1.90  | 1.87  | 1.84  | 1.79  | 1.74  | 1.69  | 1.66  | 1.63  | 1.59  | 1.56  | 1.52  | 1.48  |
| 29  | 29  | 2.89     | 2.50  | 2.28  | 2.15  | 2.06  | 1.99  | 1.93  | 1.89  | 1.86  | 1.83  | 1.78  | 1.73  | 1.68  | 1.65  | 1.62  | 1.58  | 1.55  | 1.51  | 1.47  |
| 30  | 30  | 2.88     | 2.49  | 2.28  | 2.14  | 2.05  | 1.98  | 1.93  | 1.88  | 1.85  | 1.82  | 1.77  | 1.72  | 1.67  | 1.64  | 1.61  | 1.57  | 1.54  | 1.50  | 1.46  |
| 40  | 40  | 2.84     | 2.44  | 2.23  | 2.09  | 2.00  | 1.93  | 1.87  | 1.83  | 1.79  | 1.76  | 1.71  | 1.66  | 1.61  | 1.57  | 1.54  | 1.51  | 1.47  | 1.42  | 1.38  |
| 60  | 60  | 2.79     | 2.39  | 2.18  | 2.04  | 1.95  | 1.87  | 1.82  | 1.77  | 1.74  | 1.71  | 1.66  | 1.60  | 1.54  | 1.51  | 1.48  | 1.44  | 1.40  | 1.35  | 1.29  |
| 120 | 120 | 2.75     | 2.35  | 2.13  | 1.99  | 1.90  | 1.82  | 1.77  | 1.72  | 1.68  | 1.65  | 1.60  | 1.65  | 1.48  | 1.45  | 1.41  | 1.37  | 1.32  | 1.26  | 1.19  |
| =   | =   | 2.71     | 2.30  | 2.08  | 1.94  | 1.85  | 1.77  | 1.72  | 1.67  | 1.63  | 1.60  | 1.55  | 1.49  | 1.42  | 1.38  | 1.34  | 1.30  | 1.24  | 1.17  | 1.00  |

Da E.S. Pearson and H.O. Hartley: The Biometrika Tables for Statisticians, Vol. 1, Cambridge University Press, 1966.

| a = 0.01 |       |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| VI       | 1     | 2      | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 12    | 15    | 20    | 24    | 30    | 40    | 60    | 120   | =     |
| 1        | 4052  | 4999.5 | 5403  | 5625  | 5764  | 5859  | 5928  | 5981  | 6022  | 6056  | 6106  | 6157  | 6209  | 6235  | 6261  | 6287  | 6313  | 6339  | 6366  |
| 2        | 98.50 | 99.00  | 99.17 | 99.25 | 99.30 | 99.33 | 99.36 | 99.37 | 99.39 | 99.40 | 99.42 | 99.43 | 99.45 | 99.46 | 99.47 | 99.47 | 99.48 | 99.49 | 99.50 |
| 3        | 34.12 | 30.82  | 29.46 | 28.71 | 28.24 | 27.91 | 27.67 | 27.49 | 27.35 | 27.23 | 27.05 | 26.87 | 26.69 | 26.60 | 26.50 | 26.41 | 26.32 | 26.22 | 26.13 |
| 4        | 21.20 | 18.00  | 16.69 | 15.98 | 15.52 | 15.21 | 14.98 | 14.80 | 14.66 | 14.55 | 14.37 | 14.20 | 14.02 | 13.93 | 13.84 | 13.75 | 13.65 | 13.56 | 13.46 |
| 5        | 16.26 | 13.27  | 12.06 | 11.39 | 10.97 | 10.67 | 10.46 | 10.29 | 10.16 | 10.05 | 9.89  | 9.72  | 9.55  | 9.47  | 9.38  | 9.29  | 9.20  | 9.11  | 9.02  |
| 6        | 13.75 | 10.92  | 9.78  | 9.15  | 8.75  | 8.47  | 8.26  | 8.10  | 7.98  | 7.87  | 7.72  | 7.56  | 7.40  | 7.31  | 7.23  | 7.14  | 7.06  | 6.97  | 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  | 6.31  | 6.16  | 6.07  | 5.99  | 5.91  | 5.82  | 5.74  | 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  | 5.52  | 5.36  | 5.28  | 5.20  | 5.12  | 5.03  | 4.95  | 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  | 4.96  | 4.81  | 4.73  | 4.65  | 4.57  | 4.48  | 4.40  | 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  | 4.56  | 4.41  | 4.33  | 4.25  | 4.17  | 4.08  | 4.00  | 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  | 4.25  | 4.10  | 4.02  | 3.94  | 3.86  | 3.78  | 3.69  | 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  | 4.01  | 3.86  | 3.78  | 3.70  | 3.62  | 3.54  | 3.45  | 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  | 3.82  | 3.66  | 3.59  | 3.51  | 3.43  | 3.34  | 3.25  | 3.17  |
| 14       | 8.86  | 6.51   | 5.56  | 5.04  | 4.69  | 4.46  | 4.28  | 4.14  | 4.03  | 3.94  | 3.80  | 3.66  | 3.51  | 3.43  | 3.35  | 3.27  | 3.18  | 3.09  | 3.00  |
| 15       | 8.68  | 6.36   | 5.42  | 4.89  | 4.56  | 4.32  | 4.14  | 4.00  | 3.89  | 3.80  | 3.67  | 3.52  | 3.37  | 3.29  | 3.21  | 3.13  | 3.05  | 2.96  | 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  | 3.41  | 3.26  | 3.18  | 3.10  | 3.02  | 2.93  | 2.84  | 2.75  |
| 17       | 8.40  | 6.11   | 5.18  | 4.67  | 4.34  | 4.10  | 3.93  | 3.79  | 3.68  | 3.59  | 3.46  | 3.31  | 3.16  | 3.08  | 3.00  | 2.92  | 2.83  | 2.75  | 2.65  |
| 18       | 8.29  | 6.01   | 5.09  | 4.58  | 4.25  | 4.01  | 3.84  | 3.71  | 3.60  | 3.51  | 3.37  | 3.23  | 3.08  | 3.00  | 2.92  | 2.84  | 2.75  | 2.66  | 2.57  |
| 19       | 8.18  | 5.93   | 5.01  | 4.50  | 4.17  | 3.94  | 3.77  | 3.63  | 3.52  | 3.43  | 3.30  | 3.15  | 3.00  | 2.92  | 2.84  | 2.76  | 2.67  | 2.58  | 2.49  |
| 20       | 8.10  | 5.85   | 4.94  | 4.43  | 4.10  | 3.87  | 3.70  | 3.56  | 3.46  | 3.37  | 3.23  | 3.09  | 2.94  | 2.86  | 2.78  | 2.69  | 2.61  | 2.52  | 2.42  |
| 21       | 8.02  | 5.78   | 4.87  | 4.37  | 4.04  | 3.81  | 3.64  | 3.51  | 3.40  | 3.31  | 3.17  | 3.03  | 2.88  | 2.80  | 2.72  | 2.64  | 2.55  | 2.46  | 2.36  |
| 22       | 7.95  | 5.72   | 4.82  | 4.31  | 3.99  | 3.76  | 3.59  | 3.45  | 3.35  | 3.26  | 3.12  | 2.98  | 2.83  | 2.75  | 2.67  | 2.58  | 2.50  | 2.40  | 2.31  |
| 23       | 7.88  | 5.66   | 4.76  | 4.26  | 3.94  | 3.71  | 3.54  | 3.41  | 3.30  | 3.21  | 3.07  | 2.93  | 2.78  | 2.70  | 2.62  | 2.54  | 2.45  | 2.35  | 2.26  |
| 24       | 7.82  | 5.61   | 4.72  | 4.22  | 3.90  | 3.67  | 3.50  | 3.36  | 3.26  | 3.17  | 3.03  | 2.89  | 2.74  | 2.66  | 2.58  | 2.49  | 2.40  | 2.31  | 2.21  |
| 25       | 7.77  | 5.57   | 4.68  | 4.18  | 3.85  | 3.63  | 3.46  | 3.32  | 3.22  | 3.13  | 2.99  | 2.85  | 2.70  | 2.62  | 2.54  | 2.45  | 2.36  | 2.27  | 2.17  |
| 26       | 7.72  | 5.53   | 4.64  | 4.14  | 3.82  | 3.59  | 3.42  | 3.29  | 3.18  | 3.09  | 2.96  | 2.81  | 2.66  | 2.58  | 2.50  | 2.42  | 2.33  | 2.23  | 2.13  |
| 27       | 7.68  | 5.49   | 4.60  | 4.11  | 3.78  | 3.56  | 3.39  | 3.26  | 3.15  | 3.06  | 2.93  | 2.78  | 2.63  | 2.55  | 2.47  | 2.38  | 2.29  | 2.20  | 2.10  |
| 28       | 7.64  | 5.45   | 4.57  | 4.07  | 3.75  | 3.53  | 3.36  | 3.23  | 3.12  | 3.03  | 2.90  | 2.75  | 2.60  | 2.52  | 2.44  | 2.35  | 2.26  | 2.17  | 2.06  |
| 29       | 7.60  | 5.42   | 4.54  | 4.04  | 3.73  | 3.50  | 3.33  | 3.20  | 3.09  | 3.00  | 2.87  | 2.73  | 2.57  | 2.49  | 2.41  | 2.33  | 2.23  | 2.14  | 2.03  |
| 30       | 7.56  | 5.39   | 4.51  | 4.02  | 3.70  | 3.47  | 3.30  | 3.17  | 3.07  | 2.98  | 2.84  | 2.70  | 2.55  | 2.47  | 2.39  | 2.30  | 2.21  | 2.11  | 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  | 2.52  | 2.37  | 2.29  | 2.20  | 2.11  | 2.02  | 1.92  | 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  | 2.35  | 2.20  | 2.12  | 2.03  | 1.94  | 1.84  | 1.73  | 1.60  |
| 120      | 6.85  | 4.79   | 3.95  | 3.48  | 3.17  | 2.96  | 2.79  | 2.66  | 2.56  | 2.47  | 2.34  | 2.19  | 2.03  | 1.95  | 1.86  | 1.76  | 1.66  | 1.53  | 1.38  |
| =        | 6.63  | 4.61   | 3.78  | 3.32  | 3.02  | 2.80  | 2.64  | 2.51  | 2.41  | 2.32  | 2.18  | 2.04  | 1.88  | 1.79  | 1.70  | 1.59  | 1.47  | 1.32  | 1.00  |

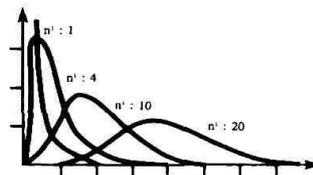
Tab. V - DISTRIBUZIONE DI t



| g.d.l. | PROBABILITÀ |       |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|-------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|        | 0.500       | 0.400 | 0.200  | 0.100  | 0.050  | 0.025  | 0.010  | 0.005  | 0.001  |
| 1      | 1.000       | 1.376 | 3.078  | 6.314  | 12.706 | 25.452 | 63.657 |        |        |
| 2      | 0.816       | 1.061 | 1.886  | 2.920  | 4.303  | 6.205  | 9.925  | 14.089 | 31.598 |
| 3      | .765        | 0.978 | 1.638  | 2.353  | 3.182  | 4.176  | 5.841  | 7.453  | 12.941 |
| 4      | .741        | .941  | 1.533  | 2.132  | 2.776  | 3.495  | 4.604  | 5.598  | 8.610  |
| 5      | .727        | .920  | 1.476  | 2.015  | 2.571  | 3.163  | 4.032  | 4.773  | 6.859  |
| 6      | .718        | .906  | 1.440  | 1.943  | 2.447  | 2.969  | 3.707  | 4.317  | 5.959  |
| 7      | .711        | .896  | 1.415  | 1.895  | 2.365  | 2.841  | 3.499  | 4.029  | 5.405  |
| 8      | .706        | .889  | 1.397  | 1.860  | 2.306  | 2.752  | 3.355  | 3.832  | 5.041  |
| 9      | .703        | .883  | 1.383  | 1.833  | 2.262  | 2.685  | 3.250  | 3.690  | 4.781  |
| 10     | .700        | .879  | 1.372  | 1.812  | 2.228  | 2.634  | 3.169  | 2.581  | 4.587  |
| 11     | .697        | .876  | 1.363  | 1.796  | 2.201  | 2.593  | 3.106  | 3.497  | 4.437  |
| 12     | .695        | .873  | 1.356  | 1.782  | 2.179  | 2.560  | 3.055  | 3.428  | 4.318  |
| 13     | .694        | .870  | 1.350  | 1.771  | 2.160  | 2.533  | 3.012  | 3.372  | 4.221  |
| 14     | .692        | .868  | 1.345  | 1.761  | 2.145  | 2.510  | 2.977  | 3.326  | 4.140  |
| 15     | .691        | .866  | 1.341  | 1.753  | 2.131  | 2.490  | 2.947  | 3.286  | 4.073  |
| 16     | .690        | .865  | 1.337  | 1.746  | 2.120  | 2.473  | 2.921  | 3.252  | 4.015  |
| 17     | .689        | .863  | 1.333  | 1.740  | 2.110  | 2.458  | 2.898  | 3.222  | 3.965  |
| 18     | .688        | .862  | 1.330  | 1.734  | 2.101  | 2.445  | 2.878  | 3.197  | 3.922  |
| 19     | .688        | .861  | 1.328  | 1.729  | 2.093  | 2.433  | 2.861  | 3.174  | 3.883  |
| 20     | .687        | .860  | 1.325  | 1.725  | 2.086  | 2.423  | 2.845  | 3.153  | 3.850  |
| 21     | .686        | .859  | 1.323  | 1.721  | 2.080  | 2.414  | 2.831  | 3.135  | 3.819  |
| 22     | .686        | .858  | 1.321  | 1.717  | 2.074  | 2.406  | 2.819  | 3.119  | 3.793  |
| 23     | .685        | .858  | 1.319  | 1.714  | 2.069  | 2.398  | 2.807  | 3.104  | 3.767  |
| 24     | .685        | .857  | 1.318  | 1.711  | 2.064  | 2.391  | 2.797  | 3.090  | 3.745  |
| 25     | .684        | .856  | 1.316  | 1.708  | 2.060  | 2.385  | 2.787  | 3.078  | 3.725  |
| 26     | .684        | .856  | 1.315  | 1.706  | 2.056  | 2.379  | 2.779  | 3.067  | 3.707  |
| 27     | .684        | .855  | 1.314  | 1.703  | 2.052  | 2.373  | 2.771  | 3.056  | 3.690  |
| 28     | .683        | .855  | 1.313  | 1.701  | 2.048  | 2.368  | 2.763  | 3.047  | 3.674  |
| 29     | .683        | .854  | 1.311  | 1.699  | 2.045  | 2.364  | 2.756  | 3.038  | 3.659  |
| 30     | .683        | .854  | 1.310  | 1.697  | 2.042  | 2.360  | 2.750  | 3.030  | 3.646  |
| 35     | .682        | .852  | 1.306  | 1.690  | 2.030  | 2.342  | 2.724  | 2.996  | 3.591  |
| 40     | .681        | .851  | 1.303  | 1.684  | 2.021  | 2.329  | 2.704  | 2.971  | 3.551  |
| 45     | .680        | .850  | 1.301  | 1.680  | 2.014  | 2.319  | 2.690  | 2.952  | 3.520  |
| 50     | .680        | .849  | 1.299  | 1.676  | 2.008  | 2.310  | 2.678  | 2.937  | 3.496  |
| 55     | .679        | .849  | 1.297  | 1.673  | 2.004  | 2.304  | 2.669  | 2.925  | 3.476  |
| 60     | .679        | .848  | 1.296  | 1.671  | 2.000  | 2.299  | 2.660  | 2.915  | 3.460  |
| 70     | .678        | .847  | 1.294  | 1.667  | 1.994  | 2.290  | 2.648  | 2.899  | 3.435  |
| 80     | .678        | .847  | 1.293  | 1.665  | 1.989  | 2.284  | 2.638  | 2.887  | 3.416  |
| 90     | .678        | .846  | 1.291  | 1.662  | 1.986  | 2.279  | 2.631  | 2.878  | 3.402  |
| 100    | .677        | .846  | 1.290  | 1.661  | 1.982  | 2.276  | 2.625  | 2.871  | 3.390  |
| 120    | .677        | .845  | 1.289  | 1.658  | 1.980  | 2.270  | 2.617  | 2.860  | 3.373  |
| =      | .6745       | .8416 | 1.2816 | 1.6448 | 1.9600 | 2.2414 | 2.5758 | 2.8070 | 3.2905 |

Da FISHER et YATES. - Statistical tables for biological, agricultural and medical research, Oliver and Boyd, Londra, 1949.

Tab. VI - DISTRIBUZIONE DI  $\chi^2$



| Gradi di libertà | Probabilità |       |       |       |        |        |        |        |        |        |
|------------------|-------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                  | 0,975       | 0,900 | 0,750 | 0,500 | 0,250  | 0,100  | 0,050  | 0,025  | 0,010  | 0,001  |
| 1                | —           | 0,02  | 0,10  | 0,45  | 1,32   | 2,71   | 3,84   | 5,02   | 6,63   | 10,83  |
| 2                | 0,05        | 0,21  | 0,58  | 1,39  | 2,77   | 4,61   | 5,99   | 7,38   | 9,21   | 13,82  |
| 3                | 0,22        | 0,58  | 1,21  | 2,37  | 4,11   | 6,25   | 7,81   | 9,35   | 11,34  | 16,27  |
| 4                | 0,48        | 1,06  | 1,92  | 3,36  | 5,39   | 7,78   | 9,49   | 11,14  | 13,28  | 18,47  |
| 5                | 0,83        | 1,61  | 2,67  | 4,35  | 6,63   | 9,24   | 11,07  | 12,83  | 15,09  | 20,52  |
| 6                | 1,24        | 2,20  | 3,45  | 5,35  | 7,84   | 10,64  | 12,59  | 14,45  | 16,81  | 22,46  |
| 7                | 1,69        | 2,83  | 4,25  | 6,35  | 9,04   | 12,02  | 14,07  | 16,01  | 18,48  | 24,32  |
| 8                | 2,18        | 3,49  | 5,07  | 7,34  | 10,22  | 13,36  | 15,51  | 17,53  | 20,09  | 26,12  |
| 9                | 2,70        | 4,17  | 5,90  | 8,34  | 11,39  | 14,68  | 16,92  | 19,02  | 21,67  | 27,88  |
| 10               | 3,25        | 4,87  | 6,74  | 9,34  | 12,55  | 15,99  | 18,31  | 20,48  | 23,21  | 29,59  |
| 11               | 3,82        | 5,58  | 7,58  | 10,34 | 13,70  | 17,28  | 19,68  | 21,92  | 24,72  | 31,36  |
| 12               | 4,40        | 6,30  | 8,44  | 11,34 | 14,85  | 18,55  | 21,03  | 23,34  | 26,22  | 32,91  |
| 13               | 5,01        | 7,04  | 9,30  | 12,34 | 15,98  | 19,81  | 22,36  | 24,74  | 27,69  | 34,53  |
| 14               | 5,63        | 7,79  | 10,17 | 13,34 | 17,12  | 21,06  | 23,68  | 26,12  | 29,14  | 36,12  |
| 15               | 6,27        | 8,55  | 11,04 | 14,34 | 18,25  | 22,31  | 25,00  | 27,49  | 30,58  | 37,70  |
| 16               | 6,91        | 9,31  | 11,91 | 15,34 | 19,37  | 23,54  | 26,30  | 28,85  | 32,00  | 39,25  |
| 17               | 7,56        | 10,09 | 12,79 | 16,34 | 20,49  | 24,77  | 27,59  | 30,19  | 33,41  | 40,79  |
| 18               | 8,23        | 10,86 | 13,68 | 17,34 | 21,60  | 25,99  | 28,87  | 31,53  | 34,81  | 42,31  |
| 19               | 8,91        | 11,65 | 14,56 | 18,34 | 22,72  | 27,20  | 30,14  | 32,85  | 36,19  | 43,82  |
| 20               | 9,59        | 12,44 | 15,45 | 19,34 | 23,83  | 28,41  | 31,41  | 34,17  | 37,57  | 45,32  |
| 21               | 10,28       | 13,24 | 16,34 | 20,34 | 24,93  | 29,62  | 32,67  | 35,48  | 38,93  | 43,60  |
| 22               | 10,98       | 14,04 | 17,24 | 21,34 | 26,04  | 30,81  | 33,92  | 36,78  | 40,29  | 48,27  |
| 23               | 11,69       | 14,85 | 18,14 | 22,34 | 27,14  | 32,01  | 35,17  | 38,08  | 41,64  | 49,73  |
| 24               | 12,40       | 15,66 | 19,04 | 23,34 | 28,24  | 33,20  | 36,42  | 39,36  | 42,98  | 51,18  |
| 25               | 13,12       | 16,47 | 19,94 | 24,34 | 29,34  | 34,38  | 37,65  | 40,65  | 44,31  | 52,62  |
| 26               | 13,84       | 17,29 | 20,84 | 25,34 | 30,43  | 35,56  | 38,89  | 41,92  | 45,64  | 54,05  |
| 27               | 14,57       | 18,11 | 21,75 | 26,34 | 31,53  | 36,74  | 40,11  | 43,19  | 46,96  | 55,48  |
| 28               | 15,31       | 18,94 | 22,66 | 27,34 | 32,62  | 37,92  | 41,34  | 44,46  | 48,28  | 56,89  |
| 29               | 16,05       | 19,77 | 23,57 | 28,34 | 33,71  | 39,09  | 42,56  | 45,72  | 49,59  | 58,30  |
| 30               | 16,79       | 20,60 | 24,48 | 29,34 | 34,80  | 40,26  | 43,77  | 46,98  | 50,89  | 59,70  |
| 40               | 24,43       | 29,05 | 33,66 | 39,34 | 45,62  | 51,80  | 55,76  | 59,34  | 63,69  | 73,40  |
| 50               | 32,36       | 37,69 | 42,94 | 49,33 | 56,33  | 63,17  | 67,50  | 71,42  | 76,15  | 86,66  |
| 60               | 40,48       | 46,46 | 52,29 | 59,33 | 66,98  | 74,40  | 79,08  | 83,30  | 88,38  | 99,61  |
| 70               | 48,76       | 55,33 | 61,70 | 69,33 | 77,58  | 85,53  | 90,53  | 95,02  | 100,42 | 112,32 |
| 80               | 57,15       | 64,28 | 71,14 | 79,33 | 88,13  | 96,58  | 101,88 | 106,63 | 112,33 | 124,84 |
| 90               | 65,65       | 73,29 | 80,62 | 89,33 | 98,64  | 107,56 | 113,14 | 118,14 | 124,12 | 137,21 |
| 100              | 74,22       | 82,36 | 90,13 | 99,33 | 109,14 | 118,50 | 124,34 | 129,56 | 135,81 | 149,45 |

da E.S. Pearson and H.O. Hartley: The Biometrika Tables for Statisticians, Vol. 1, Cambridge Univ. Press, 1966

Tab VII - CODICE LOTTO-CAMPIONE

| Entità del lotto |          |        | Livelli ispezione speciale |     |     |     | Livelli ispezione normale |    |     |
|------------------|----------|--------|----------------------------|-----|-----|-----|---------------------------|----|-----|
|                  |          |        | S-1                        | S-2 | S-3 | S-4 | I                         | II | III |
| da 2             | a        | 8      | A                          | A   | A   | A   | A                         | A  | B   |
| da 9             | a        | 15     | A                          | A   | A   | A   | A                         | B  | C   |
| da 16            | a        | 25     | A                          | A   | B   | B   | B                         | C  | D   |
| da 26            | a        | 50     | A                          | B   | B   | C   | C                         | D  | E   |
| da 51            | a        | 90     | B                          | B   | C   | C   | C                         | E  | F   |
| da 91            | a        | 150    | B                          | B   | C   | D   | D                         | F  | G   |
| da 151           | a        | 280    | B                          | C   | D   | E   | E                         | G  | H   |
| da 281           | a        | 500    | B                          | C   | D   | E   | F                         | H  | J   |
| da 591           | a        | 1200   | C                          | C   | E   | F   | G                         | J  | K   |
| da 1201          | a        | 3200   | C                          | D   | E   | G   | H                         | K  | L   |
| da 3201          | a        | 10000  | C                          | D   | F   | G   | J                         | L  | M   |
| da 10001         | a        | 35000  | C                          | D   | F   | H   | K                         | M  | N   |
| da 35001         | a        | 150000 | D                          | E   | G   | J   | L                         | N  | P   |
| da 150001        | a        | 500000 | D                          | E   | G   | J   | M                         | P  | Q   |
| da 500001        | ed oltre |        | D                          | E   | H   | K   | N                         | Q  | R   |

Da MIL-STD 105 D

Tab. VIII - CAMPIONATO SINGOLO  
Ispezione normale

| Codice Campione | Numer. Camp. | Livello di qualità accettabile, % |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|-----------------|--------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
|                 |              | 0,065                             | 0,10 | 0,15 | 0,25 | 0,40 | 0,65 | 1,00 | 1,50 | 2,50 | 4,00 | 6,50 | 10,00 |
|                 |              | NA                                | NA   | NA   | NA   | NA   | NA   | NA   | NA   | NA   | NA   | NA   | NA    |
| A               | 2            |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| B               | 3            |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| C               | 5            |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| D               | 8            |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| E               | 13           |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| F               | 20           |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| G               | 32           |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| H               | 50           |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| J               | 80           |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| K               | 125          |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| L               | 200          |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| M               | 315          |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| N               | 500          |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| P               | 800          |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| Q               | 1250         |                                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |

NA = Numero di accettazione

↓ = usare il primo piano di campionamento sotto la freccia se la numerosità del campione è uguale o superiore alla numerosità del lotto è necessario un collaudo al 100%.

↑ = usare il primo piano di campionamento sopra la freccia

Da MIL-STD 105 D

Tab. IX - DISTRIBUZIONE DI  $r$ 

| $v$ | $\alpha$ 0,1 | 0,05   | 0,01   | 0,001  |
|-----|--------------|--------|--------|--------|
| 1   | 0,9877       | 0,9969 | 0,9999 | 1,0000 |
| 2   | 9000         | 9500   | 9900   | 0,9990 |
| 3   | 8054         | 8783   | 9587   | 9911   |
| 4   | 7293         | 8114   | 9172   | 9741   |
| 5   | 0,6694       | 0,7545 | 0,8745 | 0,9509 |
| 6   | 6215         | 7067   | 8343   | 9249   |
| 7   | 5822         | 6664   | 7977   | 8983   |
| 8   | 5494         | 6319   | 7646   | 8721   |
| 9   | 5214         | 6021   | 7348   | 8471   |
| 10  | 0,4973       | 0,5760 | 0,7079 | 0,8233 |
| 11  | 4762         | 5529   | 6835   | 8010   |
| 12  | 4575         | 5324   | 6614   | 7800   |
| 13  | 4409         | 5139   | 6411   | 7604   |
| 14  | 4259         | 4973   | 6226   | 7419   |
| 15  | 0,4124       | 0,4821 | 0,6055 | 0,7247 |
| 16  | 4000         | 4683   | 5897   | 7084   |
| 17  | 3887         | 4555   | 5751   | 6932   |
| 18  | 3783         | 4438   | 5614   | 6788   |
| 19  | 3687         | 4329   | 5487   | 6652   |
| 20  | 0,3598       | 0,4227 | 0,5368 | 0,6524 |
| 21  | 3515         | 4132   | 5256   | 6402   |
| 22  | 3438         | 4044   | 5151   | 6287   |
| 23  | 3365         | 3961   | 5052   | 6177   |
| 24  | 3297         | 3882   | 4958   | 6073   |
| 25  | 0,3233       | 0,3809 | 0,4869 | 0,5974 |
| 26  | 3172         | 3739   | 4785   | 5880   |
| 27  | 3115         | 3673   | 4705   | 5790   |
| 28  | 3061         | 3610   | 4629   | 5703   |
| 29  | 3009         | 3550   | 4556   | 5620   |
| 30  | 0,2960       | 0,3494 | 0,4487 | 0,5541 |
| 31  | 2913         | 3440   | 4421   | 5465   |
| 32  | 2869         | 3388   | 4357   | 5392   |
| 33  | 2826         | 3338   | 4297   | 5322   |
| 34  | 2785         | 3291   | 4238   | 5255   |
| 35  | 0,2746       | 0,3246 | 0,4182 | 0,5189 |
| 36  | 2709         | 3202   | 4128   | 5126   |
| 37  | 2673         | 3160   | 4076   | 5066   |
| 38  | 2638         | 3120   | 4026   | 5007   |
| 39  | 2605         | 3081   | 3978   | 4951   |
| 40  | 0,2573       | 0,3044 | 0,3932 | 0,4896 |
| 41  | 2542         | 3008   | 3887   | 4843   |
| 42  | 2512         | 2973   | 3843   | 4792   |
| 43  | 2483         | 2940   | 3802   | 4742   |
| 44  | 2455         | 2907   | 3761   | 4694   |
| 45  | 0,2428       | 0,2875 | 0,3721 | 0,4647 |
| 46  | 2403         | 2845   | 3683   | 4602   |
| 47  | 2377         | 2816   | 3646   | 4558   |
| 48  | 2353         | 2787   | 3610   | 4515   |
| 49  | 2329         | 2759   | 3575   | 4473   |
| 50  | 0,2306       | 0,2732 | 0,3541 | 0,4433 |

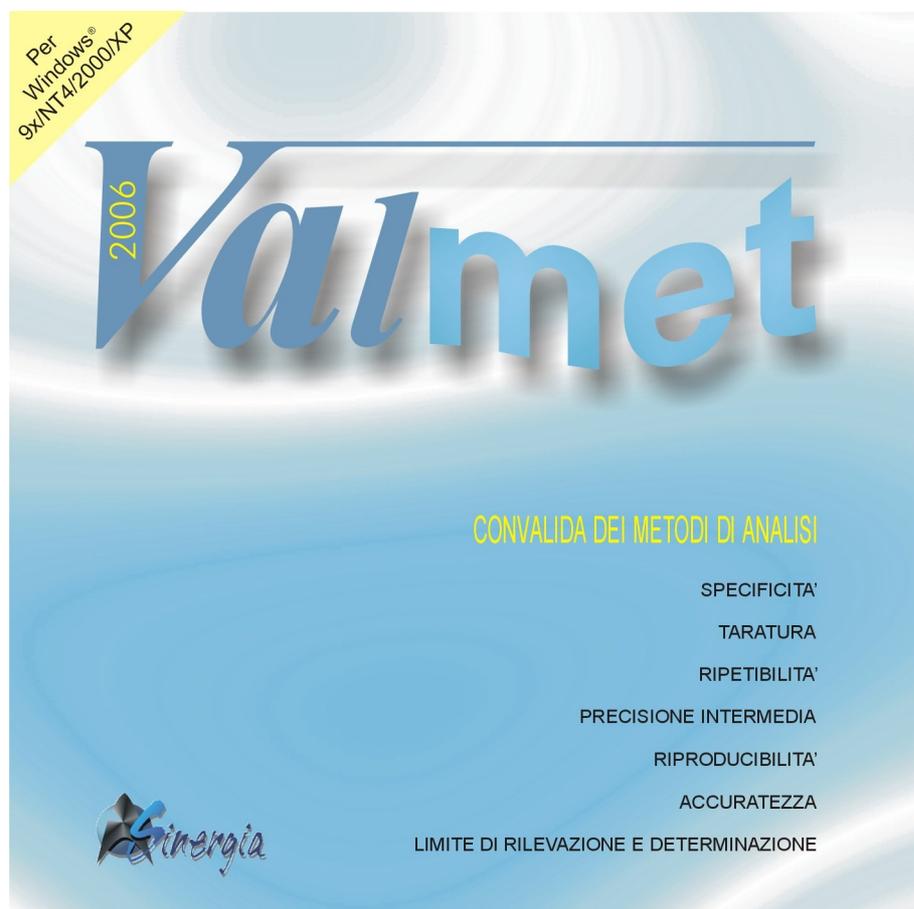
|     | $\alpha$ 0,01 | 0,05   | 0,01   | 0,001  |
|-----|---------------|--------|--------|--------|
| 51  | 2284          | 2706   | 3509   | 4393   |
| 52  | 2262          | 2681   | 3477   | 4355   |
| 53  | 2241          | 2656   | 3445   | 4317   |
| 54  | 2221          | 2632   | 3415   | 4281   |
| 55  | 0,2201        | 0,2609 | 0,3385 | 0,4245 |
| 56  | 2181          | 2586   | 3357   | 4210   |
| 57  | 2162          | 2564   | 3329   | 4176   |
| 58  | 2144          | 2542   | 3301   | 4143   |
| 59  | 2126          | 2521   | 3274   | 4111   |
| 60  | 0,2108        | 0,2500 | 0,3248 | 0,4079 |
| 61  | 2091          | 2480   | 3223   | 4048   |
| 62  | 2075          | 2461   | 3198   | 4018   |
| 63  | 2058          | 2442   | 3174   | 3988   |
| 64  | 2042          | 2423   | 3150   | 3959   |
| 65  | 0,2027        | 0,2405 | 0,3127 | 0,3931 |
| 66  | 2012          | 2387   | 3104   | 3904   |
| 67  | 1997          | 2369   | 3081   | 3877   |
| 68  | 1982          | 2352   | 3060   | 3850   |
| 69  | 1968          | 2335   | 3038   | 3824   |
| 70  | 0,1954        | 0,2319 | 0,3017 | 0,3798 |
| 71  | 1940          | 2303   | 2997   | 3773   |
| 72  | 1927          | 2287   | 2977   | 3749   |
| 73  | 1914          | 2272   | 2957   | 3725   |
| 74  | 1901          | 2257   | 2938   | 3701   |
| 75  | 0,1889        | 0,2242 | 0,2919 | 0,3678 |
| 76  | 1876          | 2227   | 2900   | 3655   |
| 77  | 1864          | 2213   | 2882   | 3633   |
| 78  | 1852          | 2199   | 2864   | 3611   |
| 79  | 1841          | 2185   | 2847   | 3590   |
| 80  | 0,1829        | 0,2172 | 0,2830 | 0,3569 |
| 81  | 1818          | 2159   | 2813   | 3548   |
| 82  | 1807          | 2146   | 2796   | 3527   |
| 83  | 1796          | 2133   | 2780   | 3507   |
| 84  | 1786          | 2120   | 2764   | 3488   |
| 85  | 0,1775        | 0,2108 | 0,2748 | 0,3468 |
| 86  | 1765          | 2096   | 2733   | 3449   |
| 87  | 1755          | 2084   | 2717   | 3430   |
| 88  | 1745          | 2072   | 2702   | 3412   |
| 89  | 1735          | 2061   | 2688   | 3394   |
| 90  | 0,1726        | 0,2050 | 0,2673 | 0,3376 |
| 91  | 1716          | 2039   | 2659   | 3358   |
| 92  | 1707          | 2028   | 2645   | 3341   |
| 93  | 1698          | 2017   | 2631   | 3324   |
| 94  | 1689          | 2006   | 2617   | 3307   |
| 95  | 0,1680        | 0,1996 | 0,2604 | 0,3291 |
| 96  | 1671          | 1986   | 2591   | 3274   |
| 97  | 1663          | 1976   | 2578   | 3258   |
| 98  | 1654          | 1966   | 2565   | 3242   |
| 99  | 1646          | 1956   | 2552   | 3227   |
| 100 | 0,1638        | 0,1946 | 0,2540 | 0,3211 |

## BIBLIOGRAFIA

- A. Palazzi (1970) Il controllo statistico di qualità e i metodi statistici nella ricerca industriale, Etas Kompass.
- J. Philippe (1967) Les méthodes statistiques en pharmacie et en chimie, Masson & CIE.
- Piccardi (1974) Manuale di controllo di Qualità e di Affidabilità ISEDI.
- F. Salvi - Chiandotto (1977) Biometria: Principi e Metodi, Piccin Editore - Padova.
- O. Cucconi Tavole dei piani di campionamento per attributi, C.L.E.U.P.
- F. Saccani - R. Roncaglio (1970) Appunti sul controllo statistico di qualità, Elettroconduttore S.p.A. - Milano.
- A.I.C.Q. (1970) Controllo statistico della qualità. Riassunto delle lezioni del corso introduttivo al C.S.Q. - Milano.
- MIL-STD 105D Sampling Procedures and Tables for Inspection by Attributes.
- UNI 4727-66, Carte di controllo per attributi.
- UNI 4728-66, Carte di controllo per variabili.
- UNSIDER 26, Confronto tra più medie con l'analisi della varianza (esperimenti ad una classificazione).
- UNSIDER 27, Confronto tra più medie con l'analisi della varianza (esperimento a due classificazioni).

Dello stesso autore

**VALMET 2006** : software per la convalida dei metodi di analisi



Per informazioni : [http : www.sinergia-pc.com/](http://www.sinergia-pc.com/)