Validierung der Software LaborValidate – Testbericht.

Die Software LaborValidate dient dazu Labormethoden zu Validieren.
Dazu muss nachgewiesen sein, dass die eingesetzten Funktionen dokumentiert und nachvollziehbar sind. Die Dokumentation gewährleisten wir einmal durch eine umfassende Online-Hilfe. Als Referenz bieten wir dazu das Buch "Statistik für Anwender" von Gottwald VCH -Verlag an. Die Richtigkeit der eingesetzten Funktionen und Durchführung der Berechnungen sind in vielen, monatelangen Tests vom Institut für Ernährungs- und Lebensmittelwissenschaft der Universität Bonn, AK. Prof. Büning-Pfaue nachgewiesen worden. Der ausführliche Testbericht ist nachfolgend aufgeführt.

Stand 1/2005

1. Einführung 1
2. Vorgehenweise 1
3. Standardauswertung: 2
3.1. Arithmetischer Mittelwert 2
3.1.1. Mathematische Grundlagen 2
3.1.2. Berechnung des arithmetischen Mittelwertes mittels LaborValidate 2
3.1.3. Berechnung des arithmetischen Mittelwertes mittels Excel 3
3.1.4. Fazit arithmetischer Mittelwert 4
3.2. Varianz 4
3.2.1. Mathematische Grundlagen 4
3.2.2. Berechnung der Varianz mittels LaborValidate 4
3.2.3. Berechnung der Varianz mittels Excel 5
3.2.4. Fazit Varianz 6
3.3. Standardabweichung 6
3.3.1. Mathematische Grundlagen 6
3.3.2. Berechnung der Standardabweichung mittels LaborValidate 6
3.3.3. Berechnung der Standardabweichung mittels Excel 7
3.3.4. Fazit Standardabweichung 8
3.4. Relative Standardabweichung 8
3.4.1. Mathematische Grundlagen 8
3.4.2. Berechnung der relativen Standardabweichung mittels LaborValidate 8
3.4.3. Berechnung der relativen Standardabweichung mittels Excel 9
3.4.4. Fazit relative Standardabweichung 9
3.5. Spannweite 10
3.5.1. Mathematische Grundlagen 10
3.5.2. Berechnung der Spannweite mittels LaborValidate 10
3.5.3. Berechnung der Spannweite mittels Excel 11
3.5.4. Fazit Spannweite 11
3.6. Streuintervall der Einzelwerte 11
3.6.1. Mathematische Grundlagen 11
3.6.2. Berechnung des Streuintervalls der Einzelwerte mittels LaborValidate 12
3.6.3. Berechnung des Streuintervalls der Einzelwerte mittels Excel 13
3.6.4. Fazit Streuintervall der Einzelwerte 13
4. Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit: 14

4.1. Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze 14
4.1.1. Mathematische Grundlagen 14
4.1.2. Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze mittels LaborValidate 15
4.1.3. Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze mittels Excel 17
4.1.4. Fazit Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze 19
4.2. Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen 19
4.2.1. Mathematische Grundlagen 19
4.2.2. Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen mittels LaborValidate 20
4.2.3. Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen mittels Excel 21
4.2.4. Fazit Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen 22
4.3. Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen 23
4.3.1. Mathematische Grundlagen 23
4.3.2. Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen mittels LaborValidate 23
4.3.3. Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen mittels Excel 25
4.3.4. Fazit Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen 26
5. Ausreißertest: 26
5.1. nach Grubbs 26
5.1.1. Mathematische Grundlagen 26
5.1.2. Ausreißertest nach Grubbs mittels LaborValidate 27
5.1.3. Ausreißertest nach Grubbs mittels Excel 28
5.1.4. Fazit Ausreißertest nach Grubbs 28
5.2. nach Dixon 29
5.2.1. Mathematische Grundlagen 29
5.2.2. Ausreißertest nach Dixon mittels LaborValidate 30
5.2.3. Ausreißertest nach Dixon mittels Excel 31
5.2.4. Fazit Ausreißertest nach Dixon 31
5.3. nach Nalimov 32
5.3.1. Mathematische Grundlagen 32
5.3.2. Ausreißertest nach Nalimov mittels LaborValidate 32
5.3.3. Ausreißertest nach Nalimov mittels Excel 33
5.3.4. Fazit Ausreißertest nach Nalimov 33
6. Trendtest: 34

6.1. nach Neumann 34
6.1.1. Mathematische Grundlagen 34
6.1.2. Trendtest nach Neumann mittels LaborValidate 34
6.1.3. Trendtest nach Neumann mittels Excel 35
6.1.4. Fazit Ausreißertest nach Nalimov 35
7. t-Test: 36
7.1. Einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert 36
7.1.1. Mathematische Grundlagen 36
7.1.2. Einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels LaborValidate 37
7.1.3. Einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels Excel 37
7.1.4. Fazit einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert 38
7.2. Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert 38
7.2.1. Mathematische Grundlagen 38
7.2.2. Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels LaborValidate 39
7.2.3. Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels Excel 40
7.2.4. Fazit Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert 40
7.3. Mittelwert t-Test 41
7.3.1. Mathematische Grundlagen 41
7.3.2. Mittelwert t-Test mittels LaborValidate 42
7.3.3. Mittelwert t-Test mittels Excel 43
7.3.4. Fazit Mittelwert t-Test 43
7.4. Vertrauensbereich für den Mittelwert 44
7.4.1. Mathematische Grundlagen 44
7.4.2. Vertrauensbereich für den Mittelwert mittels LaborValidate 45
7.4.3. Vertrauensbereich für den Mittelwert mittels Excel 45
7.4.4. Fazit Vertrauensbereich für den Mittelwert 46
7.5. Differenzen t-Test 46
7.5.1. Mathematische Grundlagen 46
7.5.2. Differenzen t-Test mittels LaborValidate 47
7.5.3. Differenzen t-Test mittels Excel 48
7.5.4. Fazit Differenzen t-Test 48
8. Regression: 49

8.1. Lineare Regression ... 49
8.1.1. Mathematische Grundlagen ... 49
8.1.1.1. Lineare Regression ... 49
8.1.1.2. Reststandardabweichung ... 50
8.1.1.3. Verfahrensstandardabweichung ... 51
8.1.1.4. relative Verfahrensstandardabweichung ... 51
8.1.2. Lineare Regression mittels LaborValidate ... 51
8.1.3. Lineare Regression mittels Excel ... 52
8.1.4. Fazit lineare Regression ... 53
8.2. Quadratische Regression: ... 53
8.2.1. Mathematische Grundlagen ... 53
8.2.1.1. Quadratische Regression ... 53
8.2.1.2. Reststandardabweichung ... 55
8.2.1.3. Verfahrensstandardabweichung ... 55
8.2.1.4. relative Verfahrensstandardabweichung ... 56
8.2.2. Quadratische Regression mittels LaborValidate ... 56
8.2.3. Quadratische Regression mittels Excel ... 57
8.2.4. Fazit quadratische Regression ... 58
8.3. Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber ... 59
8.3.1. Mathematische Grundlagen ... 59
8.3.2. Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber mittels LaborValidate ... 59
8.3.3. Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber mittels Excel ... 66
8.3.4. Fazit Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber ... 72
8.4. Anpassungstest nach Mandel ... 75
8.4.1. Mathematische Grundlagen ... 75
8.4.2. Anpassungstest nach Mandel mittels LaborValidate ... 76
8.4.3. Anpassungstest nach Mandel mittels Excel ... 77
8.4.4. Fazit Anpassungstest nach Mandel ... 77
8.5. Residualanalyse ... 77
8.5.1. Mathematische Grundlagen ... 77
8.5.2. Residualanalyse mittels LaborValidate ... 78
8.5.3. Residualanalyse mittels Excel ... 78
8.5.4. Fazit Residualanalyse ... 79
8.6. Regressionsgrafiken ... 79

8.6.1. Mathematische Grundlagen 79
8.6.2. Regressionsgrafiken mittels LaborValidate 80
8.6.3. Regressionsgrafiken mittels Excel 80
8.6.4. Fazit Regressionsgrafiken 81
8.7. Daten mit linearer Regression berechnen 81
8.7.1. Mathematische Grundlagen 81
8.7.2. Daten mit linearer Regression berechnen mittels LaborValidate 82
8.7.3. Daten mit linearer Regression berechnen mittels Excel 83
8.7.4. Fazit Daten mit linearer Regression berechnen 84
8.8. Daten mit quadratischer Regression berechnen 84
8.8.1. Mathematische Grundlagen 84
8.8.2. Daten mit quadratischer Regression berechnen mittels LaborValidate 84
8.8.3. Daten mit quadratischer Regression berechnen mittels Excel 86
8.8.4. Fazit Daten mit quadratischer Regression berechnen 87
8.9. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen: 87
8.9.1. DIN 32645 87
8.9.1.1. Mathematische Grundlagen 87
8.9.1.1.1. Kritischer Wert der Messgröße y_k (nach DIN 32645): 87
8.9.1.1.2. Nachweisgrenze x_{NG} (nach DIN 32645): 88
8.9.1.1.3. Vertrauensbereiche der Grenzwerte (nach DIN 32645) 90
8.9.1.1.4. Erfassungsgrenze x_{EG} (nach DIN 32645): 90
8.9.1.1.5. Bestimmungsgrenze x_{BG} (nach DIN 32645): 91
8.9.1.2. DIN 32645 mittels LaborValidate 92
8.9.1.3. DIN 32645 mittels Excel 95
8.9.1.4. Fazit DIN 32645 97
8.9.2. DFG-Konzept 98
8.9.2.1. Mathematische Grundlagen 98
8.9.2.1.1. Oberer Durchstoßpunkt y_{OB} (nach DFG-Konzept): 98
8.9.2.1.2. Unterer Durchstoßpunkt y_{UN} (nach DFG-Konzept): 98
8.9.2.1.3. Definition der Nachweisgrenze NG (nach DFG-Konzept): 99
8.9.2.1.4. Definition der Bestimmungsgrenze (nach DFG-Konzept): 100
8.9.2.2. DFG-Konzept mittels LaborValidate 102

8.9.2.3. DFG-Konzept mittels Excel 103
8.9.2.4. Fazit DFG-Konzept 104
9. Normalverteilung: 105
9.1. Shapiro-Wilks-Test 105
9.1.1. Mathematische Grundlagen 105
9.1.2. Shapiro-Wilks-Test mittels LaborValidate 105
9.1.3. Shapiro-Wilks-Test mittels Excel 106
9.1.4. Fazit Shapiro-Wilks-Test 106
9.2. nach David 106
9.2.1. Mathematische Grundlagen 106
9.2.2. Test auf Normalverteilung nach David mittels LaborValidate 107
9.2.3. Test auf Normalverteilung nach David mittels Excel 108
9.2.4. Fazit Test auf Normalverteilung nach David 108
10. F-Test: 109
10.1. F-Test 109
10.1.1. Mathematische Grundlagen 109
10.1.2. F-Test mittels LaborValidate 110
10.1.3. F-Test mittels Excel 111
10.1.4. Fazit F-Test 111
10.2. Varianzenhomogenität 111
10.2.1. Mathematische Grundlagen 111
10.2.2. Varianzenhomogenität mittels LaborValidate 113
10.2.3. Varianzenhomogenität mittels Excel 113
10.2.4. Fazit Varianzenhomogenität 114
11. Anhang 114
11.1. rMTabelle für Ausreißertest nach Grubbs 114
11.2. Signifikanzschranken für Ausreißertest nach Dixon 119
11.3. Tabelle für den Ausreißertest nach Nalimov 120
11.4. Tabelle für den Trendtest nach Neumann 121
11.5. Einseitige t-Tabelle 123
11.6. Zweiseitige t-Tabelle 124
11.7. Wa-Tabelle für den Shapiro-Wilks-Test 125
11.8. W-Tabelle für den Shapiro-Wilks-Test 126
11.9. Tabelle nach David 127

11.10. F-Test Tabellen 128
11.10.1. P = 95 % 128
11.10.2. P = 99% 128
11.10.3. P = 99,9% 129

1. Einführung

Dieser Bericht dokumentiert einen umfangreichen Test der LaborValidate Software. In diesem Test wurde jede Funktion der LaborValidate Software mit exemplarischen Werten berechnet und auf ihre Richtigkeit überprüft. Sie haben damit die Möglichkeit, die Arbeitsweise der einzelnen Funktionen anhand konkreter Beispiele nachzuvollziehen. Auf dieser Grundlage wird es Ihnen erleichtert, die Richtigkeit Ihrer eigenen Ergebnisse zu überprüfen.

Der Testbericht dokumentiert die GLP - Konformität der Software.
Allerdings wurde bewusst auf eine völlige GLP - Konformität verzichtet, weil es mit dieser Software möglich ist, die berechneten Werte nachträglich zu ändern.
In der Vergangenheit haben sich Programme, bei denen die nachträgliche Änderung von berechneten Wetten unmöglich ist, haben sich in der Laborpraxis als äußerst umständlich erwiesen.

Die Option, Werten nachträglich ändern zu können, birgt eine Vielzahl von Vorteilen (Hier nur einige Vorteile):

a. Sie können die Ergebnisse umformatieren und Ihren Wünschen entsprechend anpassen.
b. Sie können die Urdaten verändern und die Berechnung mit den geänderten Daten durchführen. Anschließend können Sie die Veränderungen der Ergebnisse durch die geänderten Urdaten darstellen.
c. Sie können Ihre Ergebnisse in andere Programme z.B. MS-Word direkt über die Zwischenablage importieren.

Es wird sich bei dem Testbericht an der Menüstruktur der LaborValidate-Software orientiert.

2. Vorgehenweise

Die Funktionen, die jeweils in den mathematischen Grundlagen enthalten sind, wurden der Literatur entnommen. Somit wurden die Funktionen selbst als richtig angesehen.

In diesem Testbericht wurden diese Funktionen in MS-Excel portiert. Anschließend wurden Beispieldaten gewählt. Diese Beispieldaten wurden mit MS-Excel und der LaborValidate-Software verrechnet. Die MS-Excel Ergebnisse wurden dann mit den Ergebnissen der LaborValidate-Software verglichen.

3. Standardauswertung:

3.1. Arithmetischer Mittelwert

3.1.1. Mathematische Grundlagen

Der arithmetische Mittelwert $\bar{x}$ berechnet sich nach folgender Formel:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

$\bar{x} = \textit{arithmetischer Mittelwert}$

$N = \textit{Anzahl der Messwerte}$

$x_i = \textit{Einzelwerte}$

Zur Berechnung werden alle Einzelwerte (x_i) aufsummiert ($\sum$) und durch die Anzahl der Messwerte (N) dividiert.
Der Mittelwert wird gewöhnlich mit einer Stelle mehr angegeben, als der „ungenaueste“ Messwert Stellen besitzt.

3.1.2. Berechnung des arithmetischen Mittelwertes mittels LaborValidate

Der arithmetische Mittelwert der Werte:

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

aus Spalte A beträgt: 204,6371

3.1.3. Berechnung des arithmetischen Mittelwertes mittels Excel

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66
211,522

204,6371
=MITTELWERT(A1:A18)

3.1.4. Fazit arithmetischer Mittelwert

Beide Berechnungen liefern einen arithmetischen Mittelwert von 204,6371.
Das Programm LaborValidate liefert für den arithmetischen Mittelwert einen korrekten Wert.

3.2. Varianz

3.2.1. Mathematische Grundlagen

Die Varianz s_x^2 berechnet sich nach folgender Formel:

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}$$

$s_x^2 = Varianz\ der\ Messwerte$

$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert$

$N = Anzahl\ der\ Messwerte$

$x_i = Einzelwerte$

Zur Berechnung der Varianz (s_x^2) werden die Abweichungen jedes Wertes x_i einer Datenreihe vom Mittelwert $\left[(x_i - \bar{x})^2\right]$ quadriert und aufsummiert $\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2$ und durch die Anzahl der Freiheitsgrade($N-1$).

3.2.2. Berechnung der Varianz mittels LaborValidate

Die Varianz der Werte:
184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

aus Spalte A beträgt: 105,5940

3.2.3. Berechnung der Varianz mittels Excel

184,31
185,342
183,262
206,247
202,139
201,138
210,635
208,344
208,906
206,224
205,991
202,763
214,665
215,464
215,585
209,271

211,66
211,522

105,5940
=VARIANZ(A1:A18)

3.2.4. Fazit Varianz

Beide Berechnungen liefern eine Varianz von 105,5940.

Das Programm LaborValidate liefert für die Varianz einen korrekten Wert.

3.3. Standardabweichung

3.3.1. Mathematische Grundlagen

Die Standardabweichung s_x berechnet sich nach folgender Formel:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \overline{x})^2}{N-1}}$$

$s_x = Standardabweichung$

$\overline{x} = arithmetischer\ Mittelwert$

$N = Anzahl\ der\ Messwerte$

$x_i = Einzelwerte$

Die Standardabweichung ist die Quadratwurzel der Varianz.

3.3.2. Berechnung der Standardabweichung mittels LaborValidate

Die Standardabweichung der Werte:

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

aus Spalte A beträgt: 10,2759

3.3.3. Berechnung der Standardabweichung mittels Excel

184,31
185,342
183,262
206,247
202,139
201,138
210,635
208,344
208,906
206,224
205,991
202,763
214,665
215,464
215,585
209,271
211,66
211,522

10,2759
=STABW(A1:A18)

3.3.4. Fazit Standardabweichung

Beide Berechnungen liefern eine Standardabweichung von 10,2759.
Das Programm LaborValidate liefert für die Standardabweichung einen korrekten Wert.

3.4. Relative Standardabweichung

3.4.1. Mathematische Grundlagen

Die relative Standardabweichung V berechnet sich nach folgender Formel:

$$V = \frac{s_x}{\bar{x}} * 100\%$$

$s_x = Standardabweichung$

$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert$

3.4.2. Berechnung der relativen Standardabweichung mittels LaborValidate

Die relative Standardabweichung der Werte:
184,31
185,342
183,262
206,247
202,139
201,138
210,635
208,344
208,906
206,224
205,991
202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

Die relative Standardabweichung der Spalte A beträgt: 5,0215 %

3.4.3. Berechnung der relativen Standardabweichung mittels Excel

184,31
185,342
183,262
206,247
202,139
201,138
210,635
208,344
208,906
206,224
205,991
202,763
214,665
215,464
215,585
209,271
211,66
211,522

5,0215%
=STABW(A1:A18)/MITTELWERT(A1:A18)

3.4.4. Fazit relative Standardabweichung

Beide Berechnungen liefern eine relative Standardabweichung von 5,0215.

Das Programm LaborValidate liefert für die relative Standardabweichung einen korrekten Wert.

3.5. Spannweite

3.5.1. Mathematische Grundlagen

Die Spannweite R berechnet sich nach folgender Formel:

$$R = größter\,Wert - kleinster\,Wert$$

$$R = Spannweite$$

3.5.2. Berechnung der Spannweite mittels LaborValidate

Die Spannweite der Werte:

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

Der Minimalwert beträgt: 183,2620

Der Maximalwert beträgt: 215,5850

Damit beträgt die Spannweite der obigen Werte aus Spalte A: 32,3230

3.5.3. Berechnung der Spannweite mittels Excel

184,31	
185,342	
183,262	
206,247	
202,139	
201,138	
210,635	
208,344	
208,906	
206,224	
205,991	
202,763	
214,665	
215,464	
215,585	
209,271	
211,66	
211,522	
183,2620	=MIN(A1:A18)
215,5850	=MAX(A1:A18)
32,3230	=A21-A20

3.5.4. Fazit Spannweite

Beide Berechnungen liefern eine Spannweite von 32,3230.

Das Programm LaborValidate liefert für die Spannweite einen korrekten Wert.

3.6. Streuintervall der Einzelwerte

3.6.1. Mathematische Grundlagen

Das Streuintervall berechnet sich nach folgender Formel:

$$Streuintervall = größte\ Differenz\ zwischen\ \bar{x}\ und\ x_i$$

$$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert$$

$$x_i = Einzelwerte$$

3.6.2. Berechnung des Streuintervalls der Einzelwerte mittels LaborValidate

Das Streuintervall der Werte:

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

arithmetische Mittelwert: 204,6371

Der Wert mit der maximalen Abweichung vom arithmetischen Mittelwert beträgt: 183,2620

Damit beträgt das Streuintervall der obigen Werte aus Spalte A: 21,3751

3.6.3. Berechnung des Streuintervalls der Einzelwerte mittels Excel

184,31	20,3271	=ABS(A1-A20)
185,342	19,2951	=ABS(A2-A20)
183,262	21,3751	=ABS(A3-A20)
206,247	1,6099	=ABS(A4-A20)
202,139	2,4981	=ABS(A5-A20)
201,138	3,4991	=ABS(A6-A20)
210,635	5,9979	=ABS(A7-A20)
208,344	3,7069	=ABS(A8-A20)
208,906	4,2689	=ABS(A9-A20)
206,224	1,5869	=ABS(A10-A20)
205,991	1,3539	=ABS(A11-A20)
202,763	1,8741	=ABS(A12-A20)
214,665	10,0279	=ABS(A13-A20)
215,464	10,8269	=ABS(A14-A20)
215,585	10,9479	=ABS(A15-A20)
209,271	4,6339	=ABS(A16-A20)
211,66	7,0229	=ABS(A17-A20)
211,522	6,8849	=ABS(A18-A20)

204,6371	=MITTELWERT(A1:A18)
183,2620	=MITTELWERT(A1:A18)-MAX(B1:B18)
21,3751	=abs(A21-A20)

3.6.4. Fazit Streuintervall der Einzelwerte

Beide Berechnungen liefern eine Spannweite von 21,3751.

Das Programm LaborValidate liefert für die Spannweite einen korrekten Wert.

4. Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit:

4.1. Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze

4.1.1. Mathematische Grundlagen

Die Berechnung der Standardabweichung unter Wiederholbedingungen s_r erfolgt mit folgender Formel:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left[(N_j - 1) * s_j^2\right]}{N-k}}$$

$s_j^2 = Varianz\ der\ Spalte$

$N_j = \Pr obenanzahl\ der\ Spalte$

$k = Zahl\ der\ ausgewählten\ Spalten$

$N = Gesamtzahl\ der\ Messergebnisse\ in\ allen\ Spalten$

Die gegenüber der Wiederholstandardabweichung s_r erhöhte Vergleichstandardabweichung s_R unter Vergleichbedingungen wird berechnet nach folgender Gleichung:

$$s_R = \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{k-1} * \left[N - \sum_{j=1}^{N}\left(\frac{N_j^2}{N}\right)\right]} * \frac{\sum_{j=1}^{N}\left[N_j * (\bar{x}_j - \bar{x}_G)^2\right]}{k-1} + \frac{\frac{1}{k-1} * \left[N - \sum_{j=1}^{N}\left(\frac{N_j^2}{N}\right)\right] - 1}{\frac{1}{k-1} * \left[N - \sum_{j=1}^{N}\left(\frac{N_j^2}{N}\right)\right]} * \left(\frac{\sum_{j=1}^{N}\left[(N_j - 1) * s_j^2\right]}{N-k}\right)}$$

$s_j^2 = Varianz\ der\ Spalte$

$N_j = \Pr obenanzahl\ der\ Spalte$

$k = Zahl\ der\ ausgewählten\ Spalten$

$N = Gesamtzahl\ der\ Messergebnisse\ in\ allen\ Spalten$

$\bar{x}_j = Mittelwert\ der\ Spalte$

$\bar{x}_G = Mittelwert\ aller\ Messergebnisse$

Die Wiederholgrenze bei P = 95% $r_{95\%}$ wird mit folgender Gleichung berechnet:

$r_{95\%} = 2{,}8 * s_r$

$s_r = Wiederholstandardabweichung$

Die Vergleichgrenze bei P = 95% $R_{95\%}$ wird mit folgender Formel berechnet:

$$R_{95\%} = 2{,}8 * s_R$$
$$s_R = Vergleichs\text{tan}dardabweichung$$

4.1.2. Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze mittels LaborValidate

Berechnung von Wiederhol- und Vergleichgrenze

Grunddaten:

Spalte: A

196,142

195,99

194,793

184,016

183,945

193,832

208,65

201,346

194,37

205,869

200,957

203,428

210,179

202,267

212,713

216,151

217,421

210,597

Spalte: B

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

Spalte: C

178,142

170,736

166,512

340,796

339,84

335,294

201,608

195,336

196,035

187,624

193,434

199,69

199,8

202,525

191,432

179,948

185,176

178,291

Anzahl der Spalten: 3

Gesamtzahl der Messproben: 54

Berechnungen:

Mittelwert aller Messdaten: 206,6362

Mittelwert der Spalte A: 201,8148

Mittelwert der Spalte B: 204,6371

Mittelwert der Spalte C: 213,4566

Wiederholstandardabweichung: 34,7925

Vergleichstandardabweichung: 34,3533

Wiederholgrenze bei P = 95%: 97,4190

Vergleichgrenze bei P = 95%: 96,1891

4.1.3. Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze mittels Excel

196,142	184,31	178,142
195,99	185,342	170,736
194,793	183,262	166,512
184,016	206,247	340,796
183,945	202,139	339,84
193,832	201,138	335,294
208,65	210,635	201,608
201,346	208,344	195,336
194,37	208,906	196,035
205,869	206,224	187,624
200,957	205,991	193,434
203,428	202,763	199,69
210,179	214,665	199,8
202,267	215,464	202,525
212,713	215,585	191,432
216,151	209,271	179,948
217,421	211,66	185,176
210,597	211,522	178,291

206,636167			=Mittelwert aller Spalten
201,814778	204,637111	213,4566111	=Mittelwert der Spalten
97,2087	105,5940	3428,7490	=Varianz der Spalten
18,0000	18,0000	18,0000	=Probenanzahl der Spalten
324,0000	324,0000	324,0000	=Probenanzahl der Spalten²
23,2457908	3,99622311	46,51846242	$\boxed{= (\bar{x}_j - \bar{x}_G)^2}$
418,424235	71,9320161	837,3323236	$\boxed{= N_j * (\bar{x}_j - \bar{x}_G)^2}$
6	6	6	=Nj²/N
1652,5485	1795,0988	58288,7330	=(Nj-1)*Sj²

34,7925

$$\boxed{= \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N} \left[\left(N_j - 1 \right) * s_j^2 \right]}{N - k}}}$$

18,0000

$$\boxed{= \frac{1}{k-1} * \left[N - \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{N_j^2}{N} \right) \right]}$$

663,8442

$$\boxed{= \frac{\sum_{j=1}^{N} \left[N_j * (\bar{x}_j - \bar{x}_G)^2 \right]}{k-1}}$$

1210,5172

$$\boxed{= \frac{\sum_{j=1}^{N} \left[\left(N_j - 1 \right) * s_j^2 \right]}{N - k}}$$

34,3532

$$\boxed{= \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{k-1} * \left[N - \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{N_j^2}{N} \right) \right]} * \frac{\sum_{j=1}^{N} \left[N_j * (\bar{x}_j - \bar{x}_G)^2 \right]}{k-1} + \frac{\frac{1}{k-1} * \left[N - \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{N_j^2}{N} \right) \right] - 1}{\frac{1}{k-1} * \left[N - \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{N_j^2}{N} \right) \right]} * \frac{\sum_{j=1}^{N} \left[\left(N_j - 1 \right) * s_j^2 \right]}{N - k}}}$$

$r_{95\%}$ = 97,4190

$R_{95\%}$ = 96,1891

4.1.4. Fazit Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze

Beide Berechnungen liefern:

Wiederholstandardabweichung: 34,7925

Vergleichstandardabweichung: 34,3533

Wiederholgrenze bei P = 95%: 97,4190

Vergleichgrenze bei P = 95%: 96,1891

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

4.2. Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen

4.2.1. Mathematische Grundlagen

Werden in einem Labor zwei Serien von Untersuchungen unter Wiederholbedingungen durchgeführt, wobei sich in der ersten Serie mit n_1 Bestimmungen der Mittelwert $\bar{y}_1$ und in der zweiten Serie mit n_2 Bestimmungen der Mittelwert $\bar{y}_2$ ergibt, erhält man als kritische Differenz:

$$CD = r\sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}}$$

Ist der Wert $|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|$ größer als der Wert $r\sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}}$, können die Einzelwerte nicht zu einem gemeinsamen Mittelwert zusammen gefasst werden.

4.2.2. Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen mittels LaborValidate

Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen

Spalte: A = y1

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

Spalte: B = y2

73,405

74,293

76,365

78,451

81,64

78,029

68,452

70,522

71,018

70,729

74,323

67,331

34,7925 = 2.8 * sr

Mittelwert von y1 = 204,6371
mit n1 = 18 Bestimmungen

Mittelwert von y2 = 73,7132
mit n2 = 12 Bestimmungen

Der Wert von |y1 - y2| = 130,9239
CD = 9,1686

Da 130,9239 > 9,1686 können die Einzelwerte nicht zu einem gemeinsamen Mittelwert zusammen gefasst werden

4.2.3. Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen mittels Excel

184,31	73,405
185,342	74,293
183,262	76,365
206,247	78,451
202,139	81,64
201,138	78,029
210,635	68,452
208,344	70,522
208,906	71,018
206,224	70,729
205,991	74,323
202,763	67,331
214,665	
215,464	

215,585
209,271
211,66
211,522

34,7925 = r

=Mittelwerte

204,6371	73,7132

=Anzahl

18	12

130,9239 $\boxed{|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|}$

9,1686 $\boxed{r * \sqrt{\left(\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}\right)}}$

4.2.4. Fazit Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen

Beide Berechnungen liefern:

|y1-y2|: 130,9239

CD: 9,1686

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

4.3. Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen

4.3.1. Mathematische Grundlagen

Werden in einem Labor unter Wiederholbedingungen n_1 Bestimmungen (Mittelwert $\bar{y}_1$) und in einem anderen Labor ebenfalls unter Wiederholbedingungen n_2 Bestimmungen durchgeführt (Mittelwert $\bar{y}_2$), so erhält man als kritische Differenz:

$$CD = \sqrt{R^2 - r^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}$$

Ist der Wert $|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|$ größer als der Wert $\sqrt{R^2 - r^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}$, können die Einzelwerte nicht zu einem gemeinsamen Mittelwert zusammen gefasst werden.

4.3.2. Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen mittels LaborValidate

Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen

Spalte: A = y1
184,31
185,342
183,262
206,247
202,139
201,138
210,635
208,344
208,906
206,224
205,991
202,763
214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

Spalte: B = y2

73,405

74,293

76,365

78,451

81,64

78,029

68,452

70,522

71,018

70,729

74,323

67,331

34,7925 = 2.8 * sr

34,3532 = 2.8 * sR

Mittelwert von y1 = 204,6371

mit n1 = 18 Bestimmungen

Mittelwert von y2 = 73,7132

mit n2 = 12 Bestimmungen

Der Wert von |y1 - y2| = 130,9239

CD = 7,3272

Da 130,9239 > 7,3272 können die Einzelwerte nicht zu

einem gemeinsamen Mittelwert zusammen gefasst werden

4.3.3. Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen mittels Excel

184,31	73,405
185,342	74,293
183,262	76,365
206,247	78,451
202,139	81,64
201,138	78,029
210,635	68,452
208,344	70,522
208,906	71,018
206,224	70,729
205,991	74,323
202,763	67,331
214,665	
215,464	
215,585	
209,271	
211,66	
211,522	

34,7925 = r

34,3532 = R

=Mittelwerte

204,6371	73,7132

=Anzahl

18	12

130,9239 $\boxed{\left|\bar{y}_1 - \bar{y}_2\right|}$

7,3272 $\boxed{\sqrt{R^2 - r^2 * \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}}$

4.3.4. Fazit Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen

Beide Berechnungen liefern:

|y1-y2|: 130,9239

CD: 7,3272

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

5. Ausreißertest:

5.1. nach Grubbs

5.1.1. Mathematische Grundlagen

Der Test nach Grubbs wird von der DIN 53804 vorgeschlagen, wenn die Datenmenge N mehr als 30 beträgt. Nach Meinung von W.Gottwald (1999) Statistik für Anwender VCH, Weinheim ist der Grubbs-Test ausreichend scharf und damit mehr oder weniger universell einzusetzen, auch wenn die Datenmenge kleiner als 30 ist.

Der Grubbs-Test berechnet sich nach folgenden Formeln:

Für den kleinsten Wert gilt:

$$PG_1 = \frac{|\bar{x} - x_1|}{s_x}$$

Für den größten Wert gilt:

$$PG_2 = \frac{|x_N - \bar{x}|}{s_x}$$

$$s_x = Standardabweichung$$

$$\bar{x} = arithmetischer\,Mittelwert$$

Als erstes werden alle Werte der Datenreihe nach ihrer Größe sortiert und dann aus allen Werten (einschließlich des vermeintlichen Ausreißers) der Mittelwert $\bar{x}$ und die

Standardabweichung s_x berechnet. Mit obigen Gleichungen wird vom kleinsten und vom größten Wert der Datenreihe die Prüfgröße PG des Grubbs-Test berechnet. Die beiden Prüfgrößen PG_1 (kleinster Wert) und PG_2 (größter Wert) werden nun mit einem Wert aus der rM-Tabelle (siehe Anhang) verglichen. Der Tabellenwert aus der rM-Tabelle variiert je nach statistischer Sicherheit (P = 90%, 95% oder 99%) und der Anzahl der Messungen.

Bewertung für den Grubbs-Test: Ist die Prüfgröße PG größer als der Tabellenwert aus der rM-Tabelle, so handelt es sich nach Grubbs um einen signifikanten Ausreißer. Bei positivem Befund ist der betreffende Wert aus der Messreihe zu eliminieren und der Mittelwert $\bar{x}$ sowie die Standardabweichung s_x mit neuer Probenanzahl erneut zu berechnen. Danach ist mit dem jetzt größten und kleinsten Wert wiederum der Ausreißertest durchzuführen.

5.1.2. Ausreißertest nach Grubbs mittels LaborValidate

Grubbstest für Spalte E

Bezugsdaten:
347
351
352
355
357
359
364
384

Mittelwert: 358,6250
Standardabweichung: 11,5008
Anzahl der Datensätze: 8
Auswertung für den größten Wert:

Die Prüfgröße 2,2064 ist größer/gleich als der Tabellenwert 2,032, also ist der Wert 384 signifikant ein Ausreißer
mit einer statistischen Sicherheit von 95%
Auswertung für den kleinsten Wert:
Die Prüfgröße 1,0108 ist kleiner als der Tabellenwert 2,032, also ist der Wert 347 signifikant kein Ausreißer
mit einer statistischen Sicherheit von 95%

5.1.3. Ausreißertest nach Grubbs mittels Excel

355	
359	
351	
364	
357	
352	
347	
384	
358,6250	= Mittelwert
11,5008	= Standardabweichung
384	= Max
347	= Min
1,0108	= PG_1
2,2064	= PG_2
2,032	= (P=95% nach Grubbs, N=8)

PG_1 ist keine Ausreißer nach Grubbs
PG_2 ist ein Ausreißer nach Grubbs

5.1.4. Fazit Ausreißertest nach Grubbs

Beide Berechnungen liefern:
Mittelwert: 358,6250
Standardabweichung: 11,5008

PG_1: 1,0108

PG_2: 2,2064

(P=95% nach Grubbs, N=8): 2,032

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

5.2. nach Dixon

5.2.1. Mathematische Grundlagen

Der Ausreißertest nach Dixon wird von der DIN 53804 empfohlen, wenn die Stichprobenanzahl N weniger als 30 beträgt.

Je nach Umfang N der Stichprobe werden verschiedene Formeln (siehe unten) und damit zwei Prüfwerte PW („nach oben“ und „nach unten“) berechnet. Der Prüfwert PW „nach unten“ überprüft den kleinsten Wert, der Prüfwert PW „nach oben“ überprüft den größten Wert in der geordneten Zahlenreihe. Beide Prüfwerte sind mit einer von Dixon vorgegebenen, tabellarischen statistischen Sicherheit (siehe Anhang) zu vergleichen. Überschreitet der Prüfwert die Signifikanzschranke, handelt es sich nach Dixon um einen signifikanten Ausreißer. Der betreffende Wert muss dann aus der Datenreihe eliminiert werden.

Für Stichprobenanzahl 3 bis 7 gelten folgende Formeln:

Prüfwert nach unten Prüfwert nach oben

$$PW = \frac{x_2 - x_1}{x_N - x_1} \qquad PW = \frac{x_N - x_{N-1}}{x_N - x_1}$$

Für Stichprobenanzahl 8 bis 10 gelten folgende Formeln:

Prüfwert nach unten Prüfwert nach oben

$$PW = \frac{x_2 - x_1}{x_{N-1} - x_1} \qquad PW = \frac{x_N - x_{N-1}}{x_N - x_2}$$

Für Stichprobenanzahl 11 bis 13 gelten folgende Formeln:

Prüfwert nach unten Prüfwert nach oben

$$PW = \frac{x_3 - x_1}{x_{N-1} - x_1} \qquad PW = \frac{x_N - x_{N-2}}{x_N - x_2}$$

Für Stichprobenanzahl 14 bis 29 gelten folgende Formeln:

Prüfwert nach unten Prüfwert nach oben

$$PW = \frac{x_3 - x_1}{x_{N-2} - x_1} \qquad PW = \frac{x_N - x_{N-2}}{x_N - x_3}$$

$x_1 = niedrigster\ Messwert$

$x_2 = zweitniedrigster\ Messwert$

$x_3 = drittniedrigster\ Messwert$

$x_N = höchster\ Messwert$

$x_{N-1} = zweithöchster\ Messwert$

$x_{N-2} = dritthöchster\ Messwert$

5.2.2. Ausreißertest nach Dixon mittels LaborValidate

Dixontest für Spalte E

Bezugsdaten:

347

351

352

355

357

359

364

384

Anzahl der Datensätze: 8

Betrachtung des größten Wertes:

Die Prüfgröße 0,6061 ist größer/gleich als der Tabellenwert 0,554, also ist der Wert 384 signifikant ein Ausreißer mit einer statistischen Sicherheit von 95%.

Betrachtung des kleinsten Wertes:

Die Prüfgröße 0,2353 ist kleiner als der Tabellenwert 0,554, also ist der Wert 347 signifikant kein Ausreißer

mit einer statistischen Sicherheit von 95%.

5.2.3. Ausreißertest nach Dixon mittels Excel

355	
359	
351	
364	
357	
352	
347	
384	
384	$= X_N$
364	$= X_{N-1}$
347	$= X_1$
351	$= X_2$
0,2353	$= PW_{unten}$
0,6061	$= PW_{oben}$
0,554	= Signifikanzschranke aus Tabelle

PW_{unten} ist keine Ausreißer nach Dixon

PW_{oben} ist eine Ausreißer nach Dixon

5.2.4. Fazit Ausreißertest nach Dixon

Beide Berechnungen liefern:

PW_{unten}: 0,2353

PW_{oben}: 0,6061

Signifikanzschranke aus Tabelle (P=95%): 0,554

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

5.3. nach Nalimov

5.3.1. Mathematische Grundlagen

Beim Ausreißertest nach Nalimov müssen mindestens drei Daten (N > 2) vorliegen. Die Kontrolle erfolgt auf den kleinsten und den größten Wert. Anschließend wird die Prüfgröße PG nach Nalimov berechnet und mit einem Tabellenwert (siehe Anhang) verglichen. Ist der Prüfwert kleiner als der Tabellenwert, liegt nach Nalimov kein Ausreißer vor.

Die Prüfgröße nach Nalimov berechnet sich nach folgender Formel:

$$PG = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s_x} * \sqrt{\frac{N}{N-1}}$$

$x^* = ausreißerverdächtiger\,Wert$

$\bar{x} = arithmetischer\,Mittelwert$

$s_x = \mathrm{Stan}dardabweichung$

$N = Anzah\,l der\,Stichprben$

5.3.2. Ausreißertest nach Nalimov mittels LaborValidate

Ausreißertest nach Nalimov für Spalte E

Bezugsdaten:
355
359
351
364
357
352
347

384

Ausreißertest nach Nalimov für Spalte E mit einer statischen Sicherheit 95%

Anzahl der Datensätze: 8

Arithmetischer Mittelwert: 358,6250

Standardabweichung: 11,5008

Folgende Werte sind als Ausreißer festgestellt worden:

384

5.3.3. Ausreißertest nach Nalimov mittels Excel

355	0,3370	kein Ausreißer
359	0,0349	kein Ausreißer
351	0,7088	kein Ausreißer
364	0,4996	kein Ausreißer
357	0,1511	kein Ausreißer
352	0,6158	kein Ausreißer
347	1,0806	kein Ausreißer
384	2,3587	Ausreißer

358,6250	= Mittelwert
11,5008	= Standardabweichung
8	= Anzahl (N)
1,8700	= Tabellenwert (f=N-2, P=95%)

5.3.4. Fazit Ausreißertest nach Nalimov

Beide Berechnungen liefern:

Mittelwert: 358,6250

Standardabweichung: 11,5008

Als Ausreißer haben beide Berechnungen 384 angegeben.

Tabellenwert (f=N-2, P=95%): 1,8700

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

6. Trendtest:

6.1. nach Neumann

6.1.1. Mathematische Grundlagen

Beim Trendtest nach Neumann werden zunächst die Differenzen von zwei benachbarten Messungen einer Messreihe quadriert und alle Quadrate auf summiert. Die Summe der Quadrate wird durch den Freiheitsgrad $f = N - 1$ dividiert.

$$\Delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \left(x_i - x_{(i+1)}\right)^2}{N-1}$$

Als nächstes wird die Varianz der Messreihe berechnet. Der Δ^2-Wert wird durch die Varianz s_x^2 der Reihe dividiert und ergibt die Prüfgröße PG:

$$PG = \frac{\Delta^2}{s_x^2}$$

Fasst man die Gleichung $\Delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \left(x_i - x_{(i+1)}\right)^2}{N-1}$ und die der Varianz zusammen kann die PG direkt berechnet werden.

$$PG = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \left(x_i - x_{(i+1)}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N} \left(x_i - \bar{x}\right)^2}$$

Die Prüfgröße PG wird mit einer Signifikanzschranke nach Neumann verglichen. Ist die Prüfgröße PG kleiner/gleich als die Signifikanzschranke liegt ein Trend vor. Wenn die Prüfgröße PG größer als die Signifikanzschranke ist liegt kein Trend in den Daten vor.

6.1.2. Trendtest nach Neumann mittels LaborValidate

Trendtest nach Neumann für Spalte H

Bezugsdaten:

352

362

368

351

364

351

347

365

Trendtest nach Neumann für Spalte H bei 95%

Anzahl der Datensätze: 8

Standardabweichung: 8,0534

Varianz: 64,8571

Weil PG > t(P,f); 2,4295 > 0,9825, liegt kein Trend in den ausgewählten Daten vor.

6.1.3. Trendtest nach Neumann mittels Excel

352	100
362	36
368	289
351	169
364	169
351	16
347	324
365	

64,8571	= Varianz
8,0534	= Standardabweichung
2,4295	= PG
0,9825	= Tabellenwert (N=8, P=95%)

6.1.4. Fazit Ausreißertest nach Nalimov

Beide Berechnungen liefern:

Varianz: 64,8571

Standardabweichung: 8,0534

PG: 2,4295

Tabellenwert (N=8, P=95%): 0,9825

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

7. t-Test:

7.1. Einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert

7.1.1. Mathematische Grundlagen

Der folgende Test deckt auf, ob zwischen dem Mittelwert von Analysenergebnissen und einem vorgegebenen Sollwert ein signifikanter Unterschied besteht.

Man benötigt die Zahl der Einzelmessungen N (muss größer oder gleich 2 sein), den Mittelwert $\bar{x}$, die Standardabweichung s_x und den Sollwert x_s.

Die Daten sollen ausreißerfrei sein.

Es wird ein Prüfgröße PG berechnet und mit von $f = N - 1$ abhängigen Werten aus der t-Tabelle verglichen.

$$PG = \frac{|\bar{x} - x_s|}{s_x} * \sqrt{N}$$

$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert$

$s_x = Standardabweichung$

$x_s = Sollwert$

$N = Anzahl\ der\ Einzelmessungen$

Ist die Prüfgröße kleiner/gleich dem Tabellenwert der einseitigen t-Test-Tabelle (siehe Anhang) ist kein Unterschied zwischen dem Sollwert und dem Mittelwert von Analysenergebnissen feststellbar. Ist die Prüfgröße größer als der Tabellenwert der einseitigen t-Test-Tabelle ist ein Unterschied zwischen dem Sollwert und dem Mittelwert von Analysenergebnissen vorhanden.

7.1.2. Einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels LaborValidate

Einseitiger T-Test für die Spalte I

Bezugsdaten:
2,16
1,98
2,01
2,09

Einseitiger T-Test für die Spalte I
Anzahl der Datensätze: 4
Mittelwert: 2,0600
Standardabweichung: 0,0812
Sollwert: 2,0000
Weil PG <= t(P,f); 1,4771 <= 2,3500, passt der Sollwert zu den ausgewählten Daten.

7.1.3. Einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels Excel

2,16	
1,98	
2,01	
2,09	
2,00	= Sollwert
4	= Anzahl
2,0600	= Mittelwert
0,0812	= Standardabweichung
1,4771	= PG Einseitig

2,35 = (f=N-1, P=95%)

7.1.4. Fazit einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert

Beide Berechnungen liefern:
Anzahl: 4
Arithmetischer Mittelwert: 2,0600
Standardabweichung: 0,0812
PG: 1,4771
Tabellenwert einseitig (f=N-1, P=95%): 2,35
Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

7.2. Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert

7.2.1. Mathematische Grundlagen

Der folgende Test deckt auf, ob zwischen dem Mittelwert von Analysenergebnissen und einem vorgegebenen Sollwert ein Unterschied besteht oder nicht.
Die Daten sollen ausreißerfrei sein.
Die Prüfgröße PG berechnet sich mit folgender Formel:

$$PG = \frac{|\,\bar{x} - x_s\,|}{s_x} * \sqrt{N}$$

$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert$

$s_x = Standardabweichung$

$x_s = Sollwert$

$N = Anzahl\ der\ Einzelmessungen$

Die Prüfgröße PG wird mit den Tabellenwerten der zweiseitigen verglichen. Es gelten folgende Grenzen:

a. PG ist kleiner als der t-Wert (P = 95%, f = N - 1):
   Unterschied von $\bar{x}$ und x_s ist nicht nachweisbar
b. PG ist größer als der Wert (P = 95%, f = N - 1),
   jedoch kleiner als der t-Wert (P = 99%, f = N - 1):
   Unterschied zwischen Sollwert und Analysenwert ist wahrscheinlich,
   aber nicht signifikant
c. PG ist größer als der t-Wert (P = 99%, f = N - 1),
   jedoch kleiner als der t-Wert (P = 99,9%, f = N - 1):
   Unterschied zwischen Sollwert und Analysenwert ist signifikant,
   aber nicht hochsignifikant
d. PG ist größer als der t-Wert (P = 99,9%, f = N -1):
   Unterschied zwischen Sollwert und Analysenwert ist hochsignifikant

7.2.2. Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels LaborValidate

Zweiseitiger T-Test für die Spalte I

Bezugsdaten:

2,16

1,98

2,01

2,09

Zweiseitiger T-Test für die Spalte I

Anzahl der Datensätze: 4

Mittelwert: 2,0600

Standardabweichung: 0,0812

Sollwert: 2,0000

Weil PG <= t(P,f); 1,4771 <= 3,1820, passt der Sollwert zu den ausgewählten Daten.

7.2.3. Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels Excel

2,16	
1,98	
2,01	
2,09	
2,00	= Sollwert
4	= Anzahl
2,0600	= Mittelwert
0,0812	= Standardabweichung
1,4771	= PG
3,182	Zweiseitig = (f=N-1, P=95%)

7.2.4. Fazit Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 4

Arithmetischer Mittelwert: 2,0600

Standardabweichung: 0,0812

PG: 1,4771

Tabellenwert zweiseitig (f=N-1, P=95%): 3,182

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

7.3. Mittelwert t-Test

7.3.1. Mathematische Grundlagen

Mit dem Mittelwert t-Test kann überprüft werden, ob die Mittelwertsunterschiede zweier Stichprobenreihen statistisch signifikant sind. Wird ein Unterschied nachgewiesen, liegt meistens ein systematischer Fehler vor.

Welcher der beiden Mittelwerte „richtig“ ist, kann durch den Mittelwert t-Test nicht nachgewiesen werden. Zeigt der t-Test keine Unterschiede der beiden Stichproben auf, können u.U. die Mittelwerte der beiden Datenreihen zusammengelegt werden. Voraussetzung ist jedoch, dass der Varianzen F-Test keine signifikanten Unterschiede der Varianzen gezeigt hat.

Die Prüfgröße PG des Mittelwert t-Test berechnet sich mit folgender Formel:

$$PG = \frac{\left|\bar{x}_1 - \bar{x}_2\right|}{s_D} * \sqrt{\frac{N_1 * N_2}{N_1 + N_2}}$$

$\bar{x}_1 = \textit{Mittelwert der ersten Stichprobenreihe}$

$\bar{x}_2 = \textit{Mittelwert der zweiten Stichprobenreihe}$

$s_D = \textit{mittlere, gewichtete Standardabweichung beider Datenreihen}$

$N_1 = \textit{Anzahl der Messwerte der ersten Stichprobenreihe}$

$N_2 = \textit{Anzahl der Messwerte der zweiten Stichprobenreihe}$

Die mittlere, gewichtete Standardabweichung beider Datenreihen s_D der beiden Stichprobenreihen berechnet sich nach folgender Formel:

$$s_D = \sqrt{\frac{s_1^2 * (N_1 - 1) + s_2^2 * (N_2 - 1)}{N_1 + N_2 - 2}}$$

$s_1^2 = \textit{Varianz der ersten Stichprobenreihe}$

$s_2^2 = \textit{Varianz der zweiten Stichprobenreihe}$

Die berechnete Prüfgröße PG wird mit dem Wert aus der zweiseitigen t-Tabelle mit f und P verglichen. Der Freiheitsgrad f berechnet sich mit:

$f = N_1 + N_2 - 2$

Dabei werden folgende Grenzen vorgeschlagen:

a. t(95%, f) > PG statistisch ist kein Unterschied nachweisbar

b. t(99%, f) > PG > t(95%, f) wahrscheinlich besteht ein Unterschied, ist jedoch nicht nachweisbar
c. t(99,9%, f) > PG > t(99%, f)es besteht ein signifikanter Unterschied
d. PG > t(99,9%, f) es besteht ein hochsignifikanter Unterschied

7.3.2. Mittelwert t-Test mittels LaborValidate

Mittelwert t-Test

Bezugsdaten:
Spalte E:
355
359
351
364
357
352
347
384

Spalte F:
361
364
372
359
348
381
373
367

Mittelwert t-Test der Spalte E und der Spalte F:
statistische Sicherheit P = 95%
Wegen PG <= t-Wert (1,2944 <= 2,1450) ist ein Unterschied nicht feststellbar

d.h. beide Mittelwert entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

7.3.3. Mittelwert t-Test mittels Excel

355	361	
359	364	
351	372	
364	359	
357	348	
352	381	
347	373	
384	367	
358,6250	365,6250	= Mittelwert
8,0000	8,0000	= Anzahl
132,2679	101,6964	= Varianz
	10,8158	= S_D
	1,2944	= PG
		= (f=N_1+N_2-2,
	2,1450	P=95%)

7.3.4. Fazit Mittelwert t-Test

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 8 für beide Spalten

Arithmetischer Mittelwert für die 1. Spalte: 358,625

Arithmetischer Mittelwert für die 2. Spalte: 365,625

Varianz für die 1. Spalte: 132,2679

Varianz für die 2. Spalte: 101,6964

PG: 1,2944

Tabellenwert zweiseitig (f=N_1+N_2-2, P=95%): 2,145

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

7.4. Vertrauensbereich für den Mittelwert

7.4.1. Mathematische Grundlagen

Die DIN 55350 versteht unter den Vertrauensbereich VB „ein aus Stichprobenergebnissen berechneter Schätzbereich, der den wahren Wert der zu schätzenden Kenngröße auf dem Niveau einschließt“.
Sofern keine systematischen Abweichungen vorliegen und eine Normalverteilung vorausgesetzt werden kann, lässt sich der Vertrauensbereich des Mittelwertes wie folgt berechnen:

$$VB = \pm \frac{t * s_x}{\sqrt{N}}$$

$$\mu_{u,o} = \bar{x} \pm VB$$

$$t = Wert\ der\ t - Verteilung\ von\ Student$$

$$s_x = \mathrm{Stan}dardabweichung$$

$$N = Anzahl\ der\ Werte$$

$$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert$$

Der Wert der t-Verteilung ist abhängig von der gewählten statistischen Sicherheit P und von dem zur Standardabweichung gehörenden Freiheitsgrad f (N-1).
Das Ergebnis der Berechnung ist eine Aussage mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit P über ein Intervall um den Mittelwert, in dem sich der wahre Wert befindet.
Je größer die statistische Sicherheit P gewählt wurde (P = 95% oder 99%) um so breiter wird das Intervall. Die statistische Sicherheit P wird über die entsprechende t-Wert-Spalte aus der Tabelle ausgewählt.
Der Vertrauensbereich wird mit steigender Stichprobenanzahl N immer enger. Der Vertrauensbereich kann aber dadurch verengt werden, dass die statistische Sicherheit P reduziert wird.

7.4.2. Vertrauensbereich für den Mittelwert mittels LaborValidate

Vertrauensbereich für den Mittelwert der Spalte H

Bezugsdaten:

352

362

368

351

364

351

347

365

Vertrauensbereich für den Mittelwert der Spalte H bei P = 95%

Anzahl der Datensätze: 8

Mittelwert: 357,5000

Standardabweichung: 8,0534

Wert aus t-Tabelle: 2,3650

Vertrauensbereich: 6,7339

Der Mittelwert hat einen Vertauensbereich von:

350,7661 - 364,2339.

7.4.3. Vertrauensbereich für den Mittelwert mittels Excel

352

362

368

351

364

351

347

365

357,5000	= Mittelwert
8,0000	= Anzahl
	=
8,0534	Standardabweichung
2,3650	= (f=N-1, P=95%)
6,7339	= Vertrauensbereich
350,7661	= von
364,2339	= bis

7.4.4. Fazit Vertrauensbereich für den Mittelwert

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 8

Arithmetischer Mittelwert: 357,5000

Standardabweichung: 8,0534

Tabellenwert zweiseitig (f=N-1, P=95%): 2,3650

Vertrauensbereich: 6,7339

Von 350,7661 bis 364,2339

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

7.5. Differenzen t-Test

7.5.1. Mathematische Grundlagen

Dieser Test beantwortet die Frage, ob 2 parallele Datenreihen $x_i(1)$ und $x_i(2)$ als Merkmalergebnisse von z.B. einem Material (chemische Substanz) auf Basis von unterschiedlichen Prüfmethoden ermittelt wurden, einer Grundgesamtheit entstammen.

Anders formuliert: Sind beide Datenreihen von einander abhängig oder unabhängig?

Der Prüfgröße PG wird berechnet aus dem Mittelwert und der Standardabweichung der Merkmalsdifferenzen:

- $\Delta x_i = x_i(1) - x_i(2)$

  $\Delta x_i = Merkmalsdifferenzen$

- $PG = \frac{\Delta \overline{x}}{\Delta s_x} * \sqrt{N}$

  $\Delta \overline{x} = Mittelwert\ der\ Merkmalsdifferenzen$

  $\Delta s_x = \mathrm{Stan}dardabweichung\ der\ Merkmalsdifferenzen$

  $N = Anzahl\ der\ Merkmalsdifferenzen$

Die berechnete Prüfgröße PG wird mit dem Wert aus der zweiseitigen t-Tabelle mit f und P verglichen.
Gilt PG <= t(P, f) dann liegt kein Unterschied zwischen den Datenreihen vor.
Gilt PG > t(P, f) dann liegt ein Unterschied zwischen den Datenreihen vor. Die Merkmalsergebnisse entstammen unterschiedlichen Grundgesamtheiten.

7.5.2. Differenzen t-Test mittels LaborValidate

Differenz t-Test

Bezugsdaten:
Spalte G:
374
351
347
362
355
361
367
360

Spalte H:
352
362
368

351

364

351

347

365

Differenzen t-Test der Spalte G und der Spalte H:

statistische Sicherheit P = 95%

Wegen PG <= t-Wert (0,3816<=2,3650) ist ein Unterschied nicht feststellbar

d.h. beide Spalten entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

7.5.3. Differenzen t-Test mittels Excel

374	352	22
351	362	-11
347	368	-21
362	351	11
355	364	-9
361	351	10
367	347	20
360	365	-5

2,1250	= Mittelwert
15,7520	= Standardabweichung
8,0000	= Anzahl
2,3650	= (f=N-1, P=95%)
0,3816	= PG

7.5.4. Fazit Differenzen t-Test

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 8

Arithmetischer Mittelwert: 2,1250

Standardabweichung: 15,7520

Tabellenwert zweiseitig (f=N-1, P=95%): 2,3650

PG: 0,3816

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

8. Regression:

8.1. Lineare Regression

8.1.1. Mathematische Grundlagen

8.1.1.1. Lineare Regression

Ziel der linearen Regression ist es, eine „Ausgleichsgerade“ zu finden, die die Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration optimal, d.h. am wenigsten fehlerhaft, beschreibt. Als Basis für die lineare Regression dienen die erhaltenen Messwerte (y) in Abhängigkeit von der Konzentration (x) der Kalibrierlösungen. Eine „Ausgleichsgerade“ kann durch die Geradengleichung beschrieben werden. Sie lautet:

$$y = mx + b$$

$$y = abhängige\, Größe, Messwert, z.B. die\, Peakfläche$$

$$x = unabhängige\ Größe,\ Konzentration, z.B. der\ Gehalt\ in\ {}^{mg}\!/_{L}$$

$$m = Steigung\ der\ Geraden$$

$$b = Ordinatenabschnitt$$

Sind die beiden Parameter m und b der Geradengleichung bekannt, kann von jedem Signalwert (y) die dazugehörigen Konzentration (x) berechnet werden. Dazu wird die Gleichung nach x umgestellt.

$$x = \frac{y - b}{m}$$

Das Ziel der linearen Regression ist es, aus den vorliegenden x/y-Wertepaaren nach der Messung der Kalibrierlösungen mit dem betreffenden Analysenverfahren die beiden Parameter m und b zu berechnen. Dazu dienen folgende Formeln:

Für die Steigung:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i * y_i) - \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} y_i * \sum_{i=1}^{N} x_i}{N}\right]}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}$$

$m = Steigung$

$x_i, y_i = Wertepaare\ der\ Einzelmessungen$

$N = Anzahl\ der\ Datenpunkte$

Für den Ordinatenabschnitt:

$b = \overline{y} - m * \overline{x}$

$b = Ordinatenabschnitt$

$\overline{y}, \overline{x} = Mittelwerte\ der\ Einzelmessungen$

$m = Steigung$

8.1.1.2. Reststandardabweichung

Die Präzision der linearen Regression wird durch die so genannte Reststandardabweichung s_y ausgedrückt. Darunter versteht man das Maß für die Streuung der Residuen, also der Streuung der Signalwerte in y-Richtung um die Ausgleichsgerade.

Die Reststandardabweichung wird mit folgender Formel berechnet:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}[y_i - (m * x_i + b)]^2}{N-2}}$$

$s_y = \mathrm{Re}st\mathrm{stan}dardabweichung$

$N = Anzahl\ der\ Datenpunkte$

$m = Steigung$

$b = Ordinatenabschnitt$

$y_i = Signalwert(Extinktion)$

$x_i = Konzentrationswert$

8.1.1.3. Verfahrensstandardabweichung

Die Reststandardabweichung s_y und die Empfindlichkeit E (Steigung der Geraden m) werden zusammengefasst zu einem gütebestimmenden Kennwert, der Verfahrensstandardabweichung S_{x0}.

$$s_{x0} = \frac{s_y}{m}$$

$$s_{x0} = Verfahrensstandardabweichung$$

$$s_y = Reststandardabweichung$$

$$m = Steigung$$

8.1.1.4. relative Verfahrensstandardabweichung

Eine weitere abgeleitete statistische Kenngröße bei der Kalibrierungsbewertung ist die relative Verfahrensstandardabweichung $_{Vx0}$. Sie bezieht die Verfahrensstandardabweichung s_{x0} auf den arithmetischen Mittewert des Konzentrationsbereiches $\bar{x}$.

$$V_{x0} = \frac{s_{xo} * 100\%}{\bar{x}}$$

$$V_{x0} = relative\ Verfahrensstandardabweichung$$

$$s_{x0} = Verfahrensstandardabweichung$$

$$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert$$

8.1.2. Lineare Regression mittels LaborValidate

Lineare Regression:

X - Reihe: Spalte J
Y - Reihe: Spalte K

Bezugsdaten (X;Y):
(0,1; 0,081)
(0,5; 0,23)
(0,75; 0,327)
(1; 0,433)
(1,25; 0,511)

(1,5; 0,595)

Steigung: 0,3709

Ordinatenabschnitt: 0,0476

Die Funktion lautet: 0,3709X + 0,0476 = Y

Korrelationskoeffizient: 0,9991

Bestimmtheitsmaß: 0,9982

Reststandardabweichung: 0,0089

Verfahrensstandardabweichung: 0,0239

Relative Verfahrensstandardabweichung: 2,8141 %

Summe X: 5,1000

Summe Y: 2,1770

Summe X^2: 5,6350

Summe Y^2: 0,9690

Summe XY: 2,3326

Anzahl Datensätze: 6,0000.

8.1.3. Lineare Regression mittels Excel

0,10	0,081	1,3468E-05
0,50	0,230	9,1429E-06
0,75	0,327	1,5753E-06
1,00	0,433	2,1124E-04
1,25	0,511	3,5036E-08
1,50	0,595	7,9358E-05

$$\boxed{= \sum_{i=1}^{N} \left[y_i - (m * x_i + b)\right]^2}$$

6	= Anzahl
0,3709	= Steigung
0,0476	= Ordinatenabschnitt
0,9991	=Korrelationskoeffizient
0,9982	= Bestimmtheitsmaß
0,0089	= Reststandardabweichung
0,0239	= Verfahrensstandardabweichung
2,8141%	= relative Verfahrensstandardabweichung

8.1.4. Fazit lineare Regression

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 6

Steigung: 0,3709

Ordinatenabschnitt: 0,0476

Korrelationskoeffizient: 0,9991

Bestimmtheitsmaß: 0,9982

Reststandardabweichung: 0,0089

Verfahrensstandardabweichung: 0,0239

Relative Verfahrensstandardabweichung: 2,8141%

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

8.2. Quadratische Regression:

8.2.1. Mathematische Grundlagen

8.2.1.1. Quadratische Regression

Eine quadratische Anpassung kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$y = n * x^2 + m * x + b$$

Sind die drei Parameter n, m und b bekannt und wird die quadratische Funktion als Ausgleichsfunktion akzeptiert, kann zu jedem y-Wert (Signal) der zugehörige x-Wert (Konzentration) berechnet werden.

Als erstes werden 5 Hilfsfunktionen eingeführt:

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_2\right)^2}{N}$$

$$Q_{xy} = \sum_{i=1}^{N} (x_i * y_i) - \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} y_i * \sum_{i=1}^{N} x_i}{N}\right]$$

$$Q_{x^3} = \sum_{i=1}^{N} x_i^3 - \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i * \sum_{i=1}^{N} x_i^2}{N}\right]$$

$$Q_{x^4} = \sum_{i=1}^{N} x_i^4 - \left[\frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i^2\right)^2}{N}\right]$$

$$Q_{x^2 y} = \sum_{i=1}^{N} (x_i^2 * y_i) - \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} y_i * \sum_{i=1}^{N} x_i^2}{N}\right]$$

$x_i = Konzentrationswert$

$y_i = Signalwert$

$N = Anzahl\ der\ Datenpunkte$

Die Berechnung der quadratischen Steigung n erfolgt mit:

$$n = \frac{Q_{xy} * Q_{xx}^2 - Q_{x^2 y} * Q_{xx}}{(Q_{x^3})^2 - Q_{xx} * Q_{x^4}}$$

Der Parameter m wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$m = \frac{Q_{xy} - N * Q_{x^3}}{Q_{xx}}$$

Der Parameter b wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$b = \frac{\left[\sum_{i=1}^{N} y_i - m * \sum_{i=1}^{N} x_i - n * \sum_{i=1}^{N} x_i^2\right]}{N}$$

8.2.1.2. Reststandardabweichung

Die Präzision der quadratischen Regression wird durch die so genannte Reststandardabweichung s_y ausgedrückt. Darunter versteht man das Maß für die Streuung der Residuen, also der Streuung der Signalwerte in y-Richtung um die Ausgleichsgerade.

Die Reststandardabweichung wird mit folgender Formel berechnet:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} y_i^2 - b * \sum_{i=1}^{N} y_i - m * \sum_{i=1}^{N} (x_i * y_i) - n \sum_{i=1}^{N} (x_i^2 * y_i)}{N-3}}$$

$s_y = \text{Reststandardabweichung}$

$N = \text{Anzahl der Datenpunkte}$

$n = \text{Steigung 1}$

$m = \text{Steigung 2}$

$b = \text{Ordinatenabschnitt}$

$y_i = \text{Signalwert (Extinktion)}$

$x_i = \text{Konzentrationswert}$

8.2.1.3. Verfahrensstandardabweichung

Die Reststandardabweichung s_y und die Empfindlichkeit E werden zusammengefasst zu einem gütebestimmenden Kennwert, der Verfahrensstandardabweichung S_{x0}.

$$s_{x0} = \frac{s_y}{E}$$

$s_{x0} = \text{Verfahrensstandardabweichung}$

$s_y = \text{Reststandardabweichung}$

$E = \text{Empfindlichkeit}$

Die Empfindlichkeit wird mittels folgender Formel berechnet:

$$E = m + 2 * n * \bar{x}$$

$E = \text{Empfindlichkeit}$

$m = \text{Steigung 2}$

$n = \text{Steigung 1}$

$\bar{x} = \text{arithmetischer Mittelwert}$

8.2.1.4. relative Verfahrensstandardabweichung

Eine weitere abgeleitete statistische Kenngröße bei der Kalibrierungsbewertung ist die relative Verfahrensstandardabweichung V_{x0}. Sie bezieht die Verfahrensstandardabweichung s_{x0} auf den arithmetischen Mittewert des Konzentrationsbereiches $\bar{x}$.

$$V_{x0} = \frac{s_{xo} * 100\%}{\bar{x}}$$

$$V_{x0} = relative\ Verfahrensstandardabweichung$$

$$s_{x0} = Verfahrensstandardabweichung$$

$$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert$$

8.2.2. Quadratische Regression mittels LaborValidate

Quadratische Regression:

X - Reihe: Spalte J
Y - Reihe: Spalte K

Bezugsdaten (X;Y):
(0,1; 0,081)
(0,5; 0,23)
(0,75; 0,327)
(1; 0,433)
(1,25; 0,511)
(1,5; 0,595)

Steigung1: 0,4098
Steigung2: -0,0243
Ordinatenabschnitt: 0,0373
Korrelationskoeffizient: 0,9995
Bestimmtheitsmaß: 0,9990
Die Funktion lautet: $-0{,}0243X^2 + 0{,}4098X + 0{,}0373 = Y$
Reststandardabweichung: 0,0076
Verfahrensstandardabweichung: 0,0205

Relative Verfahrensstandardabweichung: 2,4163 %

Summe X: 5,1000

Summe Y: 2,1770

Summe Y^2: 0,9690

Summe X^2: 5,6350

Summe X^3: 6,8760

Summe $X^2 * X^2$: 8,8829

Summe X^2Y: 2,8124

Summe XY: 2,3326

Anzahl Datensätze: 6,0000.

8.2.3. Quadratische Regression mittels Excel

0,10	0,081
0,50	0,230
0,75	0,327
1,00	0,433
1,25	0,511
1,50	0,595

6	= Anzahl
5,6350	= Summe X^2
0,9690	= Summe Y^2
5,1000	= Summe X
2,1770	= Summe Y
2,3326	= Summe XY
6,8760	= Summe X^3
8,8829	= Summe X^4
2,8124	= Summe X^2Y
1,3000	= Q_{xx}
0,4822	= Q_{xy}
2,0863	= Q_{x^3}
3,5907	= Q_{x4}
0,7679	= Q_{x^2y}
-0,0243	= Steigung n
0,4098	= Steigung m
0,0373	= Ordinatenabschnitt
0,9990	= Bestimmtheitsmaß

0,9995	= Korrelationskoeffizient
0,0076	= Reststandardabweichung
0,0205	= Verfahrensstandardabweichung
	= relative
2,4163%	Verfahrensstandardabweichung

8.2.4. Fazit quadratische Regression

Beide Berechnungen liefern:

Steigung1 (m): 0,4098

Steigung2 (n): -0,0243

Ordinatenabschnitt (b): 0,0373

Korrelationskoeffizient: 0,9995

Bestimmtheitsmaß: 0,9990

Reststandardabweichung: 0,0076

Verfahrensstandardabweichung: 0,0205

Relative Verfahrensstandardabweichung: 2,4163 %

Summe X: 5,1000

Summe Y: 2,1770

Summe Y^2: 0,9690

Summe X^2: 5,6350

Summe X^3: 6,8760

Summe X^4: 8,8829

Summe X^2Y: 2,8124

Summe XY: 2,3326

Anzahl: 6,0000.

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

8.3. Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber

8.3.1. Mathematische Grundlagen

Nach Huber ist ein Datenpunkt einer Kalibrierreihe ein Ausreißer, wenn er das untere Prognoseband unter- oder das obere Prognoseband überschreitet.
Die Prognosebänder werden für diesen Test ohne das verdächtige Wertepaar berechnet.

$$y_{u,o} = (m * x + b) \pm s_y * t + \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{N}} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}}$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}{N}$$

m = Steigung

b = Ordinatenabschnitt

s_y = Reststandardabweichung

t = t-Faktor t(P=95%, f = n - 2)

$\bar{x}$ = arithmetischer Mittelwert

N = Anzahl der Messungen (Wertepaare)

$\hat{N}$ = Anzahl der Parallelbestimmungen

8.3.2. Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber mittels LaborValidate

Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (10; 0,1354)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression: Y = -0,3495 + 0,0142X
Reststandardabweichung: 0,4377
Verfahrensstandardabweichung: 30,8909

Qxx: 450535,7143
arithmetischer Mittelwert: 246,4286
t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Da Yu,o = -0,2078 +/- 1,2667
beträgt das zulässige Signalintervall -1,4745 bis 1,0588
Der gemessene Y-Wert beträgt: 0,1354 für den X-Wert: 10,0000
Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,
ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%
nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):
(10; 0,1354)
(25; 0,2984)
(50; 0,5530)
(100; 1,0802)
(150; 1,7892)
(200; 2,3728)
(400; 4,5087)
(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (25; 0,2984)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression: Y = -0,3339 + 0,0141X
Reststandardabweichung: 0,4447
Verfahrensstandardabweichung: 31,4589

Qxx: 457371,4286
arithmetischer Mittelwert: 244,2857
t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Da Yu,o = 0,0195 +/- 1,2771
beträgt das zulässige Signalintervall -1,2577 bis 1,2966
Der gemessene Y-Wert beträgt: 0,2984 für den X-Wert: 25,0000
Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,
ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%
nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):
(10; 0,1354)
(25; 0,2984)
(50; 0,5530)
(100; 1,0802)
(150; 1,7892)
(200; 2,3728)
(400; 4,5087)
(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (50; 0,5530)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression: Y = -0,3065 + 0,0141X
Reststandardabweichung: 0,4541

Verfahrensstandardabweichung: 32,2543

Qxx: 467621,4286
arithmetischer Mittelwert: 240,7143
t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Da Yu,o = 0,3975 +/- 1,2899
beträgt das zulässige Signalintervall -0,8925 bis 1,6874
Der gemessene Y-Wert beträgt: 0,5530 für den X-Wert: 50,0000
Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,
ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%
nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):
(10; 0,1354)
(25; 0,2984)
(50; 0,5530)
(100; 1,0802)
(150; 1,7892)
(200; 2,3728)
(400; 4,5087)
(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (100; 1,0802)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression: Y = -0,2661 + 0,0140X
Reststandardabweichung: 0,4579
Verfahrensstandardabweichung: 32,6734

Qxx: 483835,7143
arithmetischer Mittelwert: 233,5714

t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Da Yu,o = 1,1353 +/- 1,2787
beträgt das zulässige Signalintervall -0,1433 bis 2,4140
Der gemessene Y-Wert beträgt: 1,0802 für den X-Wert: 100,0000
Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,
ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%
nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):
(10; 0,1354)
(25; 0,2984)
(50; 0,5530)
(100; 1,0802)
(150; 1,7892)
(200; 2,3728)
(400; 4,5087)
(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (150; 1,7892)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression: Y = -0,2688 + 0,0140X
Reststandardabweichung: 0,4581
Verfahrensstandardabweichung: 32,6701

Qxx: 494335,7143
arithmetischer Mittelwert: 226,4286
t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Da Yu,o = 1,8343 +/- 1,2655
beträgt das zulässige Signalintervall 0,5688 bis 3,0999

Der gemessene Y-Wert beträgt: 1,7892 für den X-Wert: 150,0000
Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,
ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%
nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):
(10; 0,1354)
(25; 0,2984)
(50; 0,5530)
(100; 1,0802)
(150; 1,7892)
(200; 2,3728)
(400; 4,5087)
(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (200; 2,3728)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression: Y = -0,2521 + 0,0140X
Reststandardabweichung: 0,4523
Verfahrensstandardabweichung: 32,2569

Qxx: 499121,4286
arithmetischer Mittelwert: 219,2857
t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Da Yu,o = 2,5522 +/- 1,2435
beträgt das zulässige Signalintervall 1,3087 bis 3,7957
Der gemessene Y-Wert beträgt: 2,3728 für den X-Wert: 200,0000
Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,
ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%
nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):
(10; 0,1354)
(25; 0,2984)
(50; 0,5530)
(100; 1,0802)
(150; 1,7892)
(200; 2,3728)
(400; 4,5087)
(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (400; 4,5087)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression: Y = -0,2293 + 0,0144X
Reststandardabweichung: 0,2027
Verfahrensstandardabweichung: 14,0768

Qxx: 461121,4286
arithmetischer Mittelwert: 190,7143
t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Da Yu,o = 5,5317 +/- 0,5799
beträgt das zulässige Signalintervall 4,9518 bis 6,1116
Der gemessene Y-Wert beträgt: 4,5087 für den X-Wert: 400,0000
Da der gemessene Y-Wert außerhalb des Y-Intervalls liegt,
ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%
als Ausreißer nachzuweisen und muss aus Datenreihe entfernt werden

Bezugsdaten (X;Y):
(10; 0,1354)

(25; 0,2984)
(50; 0,5530)
(100; 1,0802)
(150; 1,7892)
(200; 2,3728)
(400; 4,5087)
(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (800; 11,3933)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression: Y = 0,0195 + 0,0113X
Reststandardabweichung: 0,0644
Verfahrensstandardabweichung: 5,6760

Qxx: 110835,7143
arithmetischer Mittelwert: 133,5714
t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Da Yu,o = 9,0899 +/- 0,3755
beträgt das zulässige Signalintervall 8,7144 bis 9,4654
Der gemessene Y-Wert beträgt: 11,3933 für den X-Wert: 800,0000
Da der gemessene Y-Wert außerhalb des Y-Intervalls liegt,
ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%
als Ausreißer nachzuweisen und muss aus Datenreihe entfernt werden.

8.3.3. Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber mittels Excel

0,2984	25	8,6256E-02
0,5530	50	3,7658E-02
1,0802	100	1,6344E-04

1,7892	150	1,7720E-04
2,3728	200	1,2446E-02
4,5087	400	6,5537E-01
11,3933	800	1,6587E-01

7 = Anzahl
0,0142 = Steigung
-0,3495 = Ordinatenabschnitt
0,9947 =Korrelationskoeffizient
0,9895 = Bestimmtheitsmaß
0,4377 = Reststandardabweichung
30,8909 = Verfahrensstandardabweichung
= relative
12,5355% Verfahrensstandardabweichung
450535,71429 = Q_{xx}
2,57100 = t(P=95%, f=N-2)
Ausgeschlossenes Wertepaar:
0,13540 10,00000

-0,20784 1,26667 = $y_{u,o}$

-1,47450 = von
1,05883 = bis

0,1354	10	1,0756E-01
0,5530	50	3,2464E-02
1,0802	100	4,3003E-07
1,7892	150	8,6053E-06
2,3728	200	1,4445E-02
4,5087	400	6,5801E-01
11,3933	800	1,7610E-01

7 = Anzahl
0,0141 = Steigung
-0,3339 = Ordinatenabschnitt
0,9946 =Korrelationskoeffizient
0,9893 = Bestimmtheitsmaß
0,4447 = Reststandardabweichung

31,4589	= Verfahrensstandardabweichung	
	= relative	
12,8779%	Verfahrensstandardabweichung	
457371,4286	= Q_{xx}	
2,5710	= t(P=95%, f=N-2)	

Ausgeschlossenes Wertepaar:

0,2984	25,0000	
0,0195	1,2771	= $y_{u,o}$
-1,2577	= von	
1,2966	= bis	

0,1354	10	9,0669E-02
0,2984	25	6,3971E-02
1,0802	100	4,5025E-04
1,7892	150	2,6185E-04
2,3728	200	1,8644E-02
4,5087	400	6,6666E-01
11,3933	800	1,9045E-01

7	= Anzahl
0,0141	= Steigung
-0,3065	= Ordinatenabschnitt
0,9945	=Korrelationskoeffizient
0,9890	= Bestimmtheitsmaß
0,4541	= Reststandardabweichung
32,2543	= Verfahrensstandardabweichung
	= relative
13,3994%	Verfahrensstandardabweichung
467621,4286	= Q_{xx}
2,5710	= t(P=95%, f=N-2)

Ausgeschlossenes Wertepaar:

0,5530	50,0000	
0,3975	1,2899	= $y_{u,o}$
-0,8925	= von	
1,6874	= bis	

0,1354	10	6,8308E-02
0,2984	25	4,5857E-02
0,5530	50	1,4015E-02
1,7892	150	2,1954E-03
2,3728	200	2,6888E-02
4,5087	400	6,9048E-01
11,3933	800	2,0061E-01

7 = Anzahl
0,0140 = Steigung
-0,2661 = Ordinatenabschnitt
0,9945 =Korrelationskoeffizient
0,9891 = Bestimmtheitsmaß
0,4579 = Reststandardabweichung
32,6734 = Verfahrensstandardabweichung
= relative
13,9886% Verfahrensstandardabweichung
483835,7143 = Q_{xx}
2,5710 = t(P=95%, f=N-2)

Ausgeschlossenes Wertepaar:

1,0802 100,0000

1,1353 1,2787 = $y_{u,o}$

-0,1433 = von
2,4140 = bis

0,1354	10	6,9709E-02
0,2984	25	4,6962E-02
0,5530	50	1,4587E-02
1,0802	100	2,8181E-03
2,3728	200	2,6442E-02
4,5087	400	6,9049E-01
11,3933	800	1,9816E-01

7 = Anzahl
0,0140 = Steigung

-0,2688	= Ordinatenabschnitt
0,9946	=Korrelationskoeffizient
0,9893	= Bestimmtheitsmaß
0,4581	= Reststandardabweichung
32,6701	= Verfahrensstandardabweichung
	= relative
14,4284%	Verfahrensstandardabweichung
494335,7143	= Q_{xx}
2,5710	= t(P=95%, f=N-2)

Ausgeschlossenes Wertepaar:

1,7892	150,0000	
1,8343	1,2655	= $y_{u,o}$

0,5688	= von
3,0999	= bis

0,1354	10	6,1128E-02
0,2984	25	3,9969E-02
0,5530	50	1,0815E-02
1,0802	100	4,8816E-03
1,7892	150	3,8353E-03
4,5087	400	7,1866E-01
11,3933	800	1,8351E-01

7	= Anzahl
0,0140	= Steigung
-0,2521	= Ordinatenabschnitt
0,9948	=Korrelationskoeffizient
0,9897	= Bestimmtheitsmaß
0,4523	= Reststandardabweichung
32,2569	= Verfahrensstandardabweichung
	= relative
14,7100%	Verfahrensstandardabweichung
499121,4286	= Q_{xx}
2,5710	= t(P=95%, f=N-2)

Ausgeschlossenes Wertepaar:

2,3728	200,0000

2,5522	1,2435	= $y_{u,o}$

1,3087	= von
3,7957	= bis

0,1354	10	4,8683E-02
0,2984	25	2,8092E-02
0,5530	50	3,8623E-03
1,0802	100	1,7101E-02
1,7892	150	2,0133E-02
2,3728	200	7,7511E-02
11,3933	800	1,0135E-02

7	= Anzahl
0,0144	= Steigung
-0,2293	= Ordinatenabschnitt
0,9989	=Korrelationskoeffizient
0,9979	= Bestimmtheitsmaß
0,2027	= Reststandardabweichung
14,0768	= Verfahrensstandardabweichung
	= relative
7,3811%	Verfahrensstandardabweichung
461121,4286	= Q_{xx}
2,5710	= t(P=95%, f=N-2)

Ausgeschlossenes Wertepaar:

4,5087	400,0000

5,5317	0,5799	= $y_{u,o}$

4,9518	= von
6,1116	= bis

0,1354	10	6,2216E-06
0,2984	25	2,0935E-05
0,5530	50	1,1172E-03
1,0802	100	5,3472E-03
1,7892	150	4,7577E-03
2,3728	200	7,3405E-03
4,5087	400	2,1180E-03

7	= Anzahl
0,0113	= Steigung
0,0195	= Ordinatenabschnitt
0,9993	=Korrelationskoeffizient
0,9985	= Bestimmtheitsmaß
0,0644	= Reststandardabweichung
5,6760	= Verfahrensstandardabweichung
	= relative
4,2494%	Verfahrensstandardabweichung
110835,7143	= Q_{xx}
2,5710	= t(P=95%, f=N-2)

Ausgeschlossenes Wertepaar:

11,3933	800,0000
9,0899	0,3755 = $y_{u,o}$

8,7144	= von
9,4654	= bis

8.3.4. Fazit Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber

Für das ausgeschlossene Wertepaar (10; 0,1354) lieferten beide Verfahren:

Steigung: 0,0142

Ordinatenabschnitt: -0,3495

Reststandardabweichung: 0,4377

Verfahrensstandardabweichung: 30,8909

Qxx: 450535,7143

t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Yu,o: -0,2078 +/- 1,2667

von -1,4745 bis 1,0588

Für das ausgeschlossene Wertepaar (25; 0,2984) lieferten beide Verfahren:

Steigung: 0,0141

Ordinatenabschnitt: -0,3339

Reststandardabweichung: 0,4447

Verfahrensstandardabweichung: 31,4589

Qxx: 457371,4286

t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Yu,o: 0,0195 +/- 1,2771

von -1,2577 bis 1,2966

Für das ausgeschlossene Wertepaar (50; 0,5530) lieferten beide Verfahren:

Steigung: 0,0141

Ordinatenabschnitt: -0,3065

Reststandardabweichung: 0,4541

Verfahrensstandardabweichung: 32,2543

Qxx: 467621,4286

t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Yu,o: 0,3975 +/- 1,2899

von -0,8925 bis 1,6874

Für das ausgeschlossene Wertepaar (100; 1,0802) lieferten beide Verfahren:

Steigung: 0,0140

Ordinatenabschnitt: -0,2661

Reststandardabweichung: 0,4579

Verfahrensstandardabweichung: 32,6734

Qxx: 483835,7143

t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Yu,o: 1,1353 +/- 1,2787

von -0,1433 bis 2,4140

Für das ausgeschlossene Wertepaar (150; 1,7892) lieferten beide Verfahren:

Steigung: 0,0140

Ordinatenabschnitt: -0,2688

Reststandardabweichung: 0,4581

Verfahrensstandardabweichung: 32,6701

Qxx: 494335,7143

t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Yu,o: 1,8343 +/- 1,2655

von 0,5688 bis 3,0999

Für das ausgeschlossene Wertepaar (200; 2,3728) lieferten beide Verfahren:

Steigung: 0,0140

Ordinatenabschnitt: -0,2521

Reststandardabweichung: 0,4523

Verfahrensstandardabweichung: 32,2569

Qxx: 499121,4286

t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Yu,o: 2,5522 +/- 1,2435

von 1,3087 bis 3,7957

Für das ausgeschlossene Wertepaar (400; 4,5087) lieferten beide Verfahren:

Steigung: 0,0144

Ordinatenabschnitt: -0,2293

Reststandardabweichung: 0,2027

Verfahrensstandardabweichung: 14,0768

Qxx: 461121,4286

t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Yu,o: 5,5317 +/- 0,5799

von 4,9518 bis 6,1116

Für das ausgeschlossene Wertepaar (800; 11,3933) lieferten beide Verfahren:

Steigung: 0,0113

Ordinatenabschnitt: 0,0195

Reststandardabweichung: 0,0644

Verfahrensstandardabweichung: 5,6760

Qxx: 110835,7143

t(P=95%, f=n-2): 2,5710

Yu,o: 9,0899 +/- 0,3755

von 8,7144 bis 9,4654

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

8.4. Anpassungstest nach Mandel

8.4.1. Mathematische Grundlagen

Für den Anpassungstest nach Mandel wird die Varianzendifferenz Δs^2 berechnet. Sie berechnet sich mit folgender Formel:

$$\Delta s^2 = [(N_L - 2) * s_L^2] - [(N_Q - 3) * s_Q^2]$$

$\Delta s^2 = Varianzendifferenz$

$N_L = Anzahl\ der\ Datenpunkte\ der\ linearen\ \mathrm{Re}gression$

$s_L^2 = Quadrat\ der\ \mathrm{Re}st\mathrm{stan}dardabweichung\ der\ linearen\ \mathrm{Re}gression$

$N_Q = Anzahl\ der\ Datenpunkte\ der\ quadratischen\ \mathrm{Re}gression$

$s_Q^2 = Quadrat\ der\ \mathrm{Re}st\mathrm{stan}dardabweichung\ der\ quadratischen\ \mathrm{Re}gression$

Die berechnete Varianzendifferenz Δs^2 wird mit der Varianz der quadratischen Anpassung s_Q^2 über einen F-Test abgeglichen. Dazu wird die Prüfgröße PG nach folgender Gleichung berechnet:

$$PG = \frac{\Delta s^2}{s_Q^2}$$

$\Delta s^2 = Varianzendifferenz$

$s_Q^2 = Quadrat\ der\ \mathrm{Re}\,st\mathrm{stan}dardabweichung\ der\ quadratischen\ \mathrm{Re}\,gression$

Die Prüfgröße wird mit dem F-Wert aus der F-Tabelle verglichen. Die Differenz der beiden Freiheitsgrade beträgt immer 1. Daher nimmt der Freiheitsgrad f_1, der die Varianzdifferenz repräsentiert, immer diesen Wert ein. Der Freiheitsgrad f_2 wird berechnet mit folgender Formel:

$$f_2 = N - 3$$

Ist die Prüfgröße PG größer als der F-Wert aus der F-Tabelle muss von einem signifikanten Unterschied zwischen den beiden Verfahrensstandardabweichungen ausgegangen werden. Hat die quadratische Anpassung die signifikant kleinere Verfahrensstandardabweichung V_{x0} ist diese vorzuziehen.

8.4.2. Anpassungstest nach Mandel mittels LaborValidate

Anpassungstest nach Mandel bei P = 95%

Spalte B vs Spalte A

Bezugsdaten (X;Y):
(10; 0,1354)
(25; 0,2984)
(50; 0,5530)
(100; 1,0802)
(150; 1,7892)
(200; 2,3728)
(400; 4,5087)
(800; 11,3933)

Spalte B anzahl der Datensätze: 8
Spalte A anzahl der Datensätze: 8

Funktion lineare Regression: Y = -0,2758 + 0,0140X
mit der Reststandardabweichung: 0,4185
Funktion quadratische Regression: Y = 0,1228 + 0,0090X + 0,0000X^2
mit der Reststandardabweichung: 0,1617

Wegen PW > F-Wert (35,2091>6,6100)
wird durch die Kalibrierfunktion 2. Grades eine signigikant bessere Anpassung erreicht;
d.h. die Kalibrierfunktion ist nicht linear.
Der Arbeitsbereich muss soweit eingeengt werden bis
PW <= F-Wert oder die Kalibrierfunktion muss nach einem
Regressionsmodell höherer Ordnung berechnet werden.

8.4.3. Anpassungstest nach Mandel mittels Excel

Y	X	lineare Regression	
0,1354	10	0,0140	= Steigung
0,2984	25	-0,2758	= Ordinatenabschnitt
0,5530	50	0,4185	= Reststandardabweichung
1,0802	100	quadratische Regression	
1,7892	150	0,0000	= Steigung n
2,3728	200	0,0090	= Steigung m
4,5087	400	0,1228	= Ordinatenabschnitt
11,3933	800	0,1617	= Reststandardabweichung
		Auswertung	
		35,2091	= PW
		6,61	= $F(f_1=1; f_2=N-3; P=95\%)$

8.4.4. Fazit Anpassungstest nach Mandel

Beide Berechnungen liefern:

Funktion lineare Regression: Y = -0,2758 + 0,0140X

mit der Reststandardabweichung: 0,4185

Funktion quadratische Regression: Y = 0,1228 + 0,0090X + 0,0000X^2

mit der Reststandardabweichung: 0,1617

PW: 35,2091

$F(f_1=1; f_2=N-3; P=95\%)$: 6,61

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

8.5. Residualanalyse

8.5.1. Mathematische Grundlagen

Eine weitere Möglichkeit, die Qualität der Regressionen zu bewerten, ist die Residualanalyse. Unter Residuen versteht man die Differenz in y-Richtung zwischen Messpunkt und zugehörigen Punkt auf der Regressionsgeraden. Läge der Messpunkt direkt auf der Regressionsgeraden, wäre die Residue R = 0;

Dividiert man die Residuen aller Messpunkte durch die Reststandardabweichung aller Residuen, erhält man normierte Größen:

$$u_i = \frac{y_i - \hat{y}_i}{s_y}$$

$u_i = normierte\ Größe\ der\ \mathrm{Residuen}$

$y_i = berechneter\ y - Wert\ mit\ Hilfe\ der\ \mathrm{Regressionsgleichung}$

$\hat{y}_i = Messwert$

$s_y = \mathrm{Reststandardabweichung}$

Die Residuen (normiert und nicht normiert) sollten normalverteilt um die Nulllinie liegen.

In der Grafik werden die Residuen (normiert und nicht normiert) in Abhängigkeit zu den x-Werten aufgetragen. Man erhält ein typisches Bild, an Hand dessen man das Verfahren beurteilen kann.

8.5.2. Residualanalyse mittels LaborValidate

X	Y	Residue L	normiert L	Residue Q	normiert Q
10	0,1354	0,2709	0,6473	-0,0783	-0,4841
25	0,2984	0,2235	0,5341	-0,0540	-0,3338
50	0,5530	0,1274	0,3045	-0,0368	-0,2276
100	1,0802	-0,0467	-0,1117	-0,0079	-0,0492
150	1,7892	-0,0391	-0,0934	0,1714	1,0600
200	2,3728	-0,1569	-0,3748	0,1940	1,1998
400	4,5087	-0,8264	-1,9747	-0,2274	-1,4066
800	11,3933	0,4473	1,0687	0,0390	0,2415

8.5.3. Residualanalyse mittels Excel

Y	X	Residue L	normiert L	Residue Q	normiert Q
0,1354	10	0,2709	0,6473	-0,0783	-0,4841
0,2984	25	0,2235	0,5341	-0,0540	-0,3338
0,5530	50	0,1274	0,3045	-0,0368	-0,2276
1,0802	100	-0,0467	-0,1117	-0,0079	-0,0492

1,7892	150	-0,0391	-0,0934	0,1714	1,0600
2,3728	200	-0,1569	-0,3748	0,1940	1,1998
4,5087	400	-0,8264	-1,9747	-0,2274	-1,4066
11,3933	800	0,4473	1,0687	0,0390	0,2415

8.5.4. Fazit Residualanalyse

Beide Berechnungen liefern:

Residue L: (0,2709; 0,2235; 0,1274; -0,0467; -0,0391; -0,1569; -0,8264; 0,4473)

Normiert L: (0,6473; 0,5341; 0,3045; -0,1117; -0,0934; -0,3748; -1,9747; 1,0687)

Residue Q: (-0,0783; -0,0540; -0,0368; -0,0079; 0,1714; 0,1940; -0,2274; 0,0390)

Normiert Q: (-0,4841; -0,3338; -0,2276; -0,0492; 1,0600; 1,1998; -1,4066; 0,2415)

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

8.6. Regressionsgrafiken

8.6.1. Mathematische Grundlagen

Hier ist es möglich, die Regressionsdaten in einem Diagramm darstellen zu lassen. Für die lineare Regression kann man sich die Vertrauensbänder darstellen lassen. Vertrauensbänder werden auch Prognosebänder, Hyperbeläste oder gar Trompete genannt.

Die Vertrauensbänder berechnen sich nach folgender Formel:

$$y_{u,o} = (m * x + b) \pm s_y * t * \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{N}} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}}$$

s_y = Reststandardabweichung

$t = t -$ *Faktor der zweiseitigen Tabelle mit* $f = n - 2$ *und* $P = 95\%$

N = *Anzahl der Kalibrierlösungen*

$\hat{N}$ = *Anzahl der Parallelbestimmungen*

$\bar{x}$ = *arithmetischer Mittelwert*

$y_{u,o}$ = *Vertrauenswert*

x, x_i = *Konzentrationswerte*

m = *Steiguung*

b = *Ordinatenabschnitt*

Für einen vorgegebenen x-Wert werden zwei zugehörige y-Werte berechnet.

8.6.2. Regressionsgrafiken mittels LaborValidate

X	Y	Geradenwert	Kurvenwerte	Vertrauensl
10	0,1354	-0,1355	0,2137	1,1268
25	0,2984	0,0749	0,3524	1,1213
50	0,5530	0,4256	0,5898	1,1128
100	1,0802	1,1269	1,0881	1,0994
150	1,7892	1,8283	1,6178	1,0905
200	2,3728	2,5297	2,1788	1,0865
400	4,5087	5,3351	4,7361	1,1182
800	11,3933	10,9460	11,3543	1,3762

8.6.3. Regressionsgrafiken mittels Excel

Y	X	Geradenwerte	Kurvenwerte	Vertrauensband
0,1354	10	-0,1355	0,2137	1,1268
0,2984	25	0,0749	0,3524	1,1213
0,5530	50	0,4256	0,5898	1,1128
1,0802	100	1,1269	1,0881	1,0994
1,7892	150	1,8283	1,6178	1,0905
2,3728	200	2,5297	2,1788	1,0865

4,5087	400	5,3351	4,7361	1,1182
11,3933	800	10,9460	11,3543	1,3762

8.6.4. Fazit Regressionsgrafiken

Beide Berechnungen liefern:
Geradenwerte: (-0,1355; 0,0749; 0,4256; 1,1269; 1,8283; 2,5297; 5,3351; 10,9460)
Kurvenwerte: (0,2137; 0,3524; 0,5898; 1,0881; 1,6178; 2,1788; 4,7361; 11,3543)
Vertrauensband: (1,1268; 1,1213; 1,1128; 1,0994; 1,0905; 1,0865; 1,1182; 1,3762)
Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

8.7. Daten mit linearer Regression berechnen

8.7.1. Mathematische Grundlagen

Hier können Sie mit Ihren Kalibrierdaten mittels linearer Regression Messdaten berechnen.

$$x = \frac{y - b}{m}$$

$x = Konzentrationswert$
$y = Messsignal$
$m = Steigung$
$b = Ordinatenabschnitt$

Bei der Berechnung der Ergebnisse wird die Genauigkeit als Vertrauensband angegeben (bezogen auf die X-Werte). Diese Genauigkeit berechnet sich aus dem Vertrauensband der linearen Regression.

$$\hat{x}_{u,o} = \frac{\hat{y}-b}{m} \pm \frac{s_y * t}{m} * \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{N}} + \frac{(\hat{y}-\bar{y})^2}{m^2 * Q_{xx}}}$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)}{N}$$

x_u = *oberer Grenzwert durch den Schnittpunkt mit dem oberen Prognoseband (Vertrauensband)*

x_u = *unterer Grenzwert durch den Schnittpunkt mit dem oberen Prognoseband (Vertrauensband)*

b = *Ordinatenabschnitt*

m = *Steigung*

s_y = *Reststandardabweichung*

$\hat{y}$ = *Messwert*

$\bar{y}$ = *Mittelwert der Kalibrierdaten*

N = *Anzahl der Kalibrierlösungen*

$\hat{N}$ = *Anzahl der Bestimmungen jeder Kalibrierlösungen (Hier als 1 gesetzt)*

x_i = *Konzentrationdaten aus den Kalibrierdaten*

8.7.2. Daten mit linearer Regression berechnen mittels LaborValidate

lineare Regression:

X - Reihe: Spalte B
Y - Reihe: Spalte A

Bezugsdaten (X;Y):
(10; 0,1354)
(25; 0,2984)
(50; 0,5530)
(100; 1,0802)
(150; 1,7892)
(200; 2,3728)
(400; 4,5087)
(800; 11,3933)

Steigung: 0,0140

Ordinatenabschnitt: -0,2758

Die Funktion lautet: 0,0140X + -0,2758 = Y

Korrelationskoeffizient: 0,9947

Bestimmtheitsmaß: 0,9894

Reststandardabweichung: 0,1752

Summe X: 1735,0000

Summe Y: 22,1310

Summe X^2: 875725,0000

Summe Y^2: 160,5471

Summe XY: 11805,5440

Anzahl Datensätze: 8,0000

Berechnung mittels linearer Regression

Spalte C

Y	X	+/- Genauigkeit aus Vertrauensband
3,3738	260,1781	+/- 77,5660
6,6145	491,2064	+/- 82,4599
3,2082	248,3725	+/- 77,5052
9,9960	732,2723	+/- 93,9754
3,0254	235,3408	+/- 77,4604
4,3055	326,5987	+/- 78,2621
6,2977	468,6219	+/- 81,6874
1,3633	116,8503	+/- 78,1233

8.7.3. Daten mit linearer Regression berechnen mittels Excel

Y	X	Messdaten	Ergebnis	+/-		lineare Regression	
0,1354	10	3,3738	260,1781	77,5660	0,0734	0,0140	= Steigung
						-	
0,2984	25	6,6145	491,2064	82,4599	0,0500	0,2758	= Ordinatenabschnitt
0,5530	50	3,2082	248,3725	77,5052	0,0162	0,4185	= Reststandardabweichung
1,0802	100	9,9960	732,2723	93,9754	0,0022	quadratische Regression	
1,7892	150	3,0254	235,3408	77,4604	0,0015	0,0000	= Steigung n
2,3728	200	4,3055	326,5987	78,2621	0,0246	0,0090	= Steigung m

4,5087	400	6,2977	468,6219	81,6874	0,6830	0,1228	= Ordinatenabschnitt
11,3933	800	1,3633	116,8503	78,1233	0,2000	0,1617	= Reststandardabweichung
						2,4470	= t(f=N-2; P=95%)

8.7.4. Fazit Daten mit linearer Regression berechnen

Beide Berechnungen liefern:
Ergebnis: (260,1811; 491,2064; 248,3725; 732,2723; 235,3408; 326,5987; 468,6219; 116,8503)
+/- Genauigkeit aus Vertrauensband: (77,5660; 82,4599; 77,5052; 93,9754; 77,4604; 78,2621; 81,6874; 78,1233)
Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

8.8. Daten mit quadratischer Regression berechnen

8.8.1. Mathematische Grundlagen

Hier können Sie Ihre Messdaten mittels quadratischer Regression (siehe quadratische Regression) berechnen.

8.8.2. Daten mit quadratischer Regression berechnen mittels LaborValidate

Es werden von der Software die X-Werte mit den Y-Werten getauscht!
quadratische Regression:

X - Reihe: Spalte B
Y - Reihe: Spalte A

Bezugsdaten (X;Y):
(10; 0,1354)
(25; 0,2984)
(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

Die Funktion lautet: $-2{,}3894Y^2 + 98{,}1277Y + -6{,}6324 = X$

Korrelationskoeffizient: 0,9990

Bestimmtheitsmaß: 0,9980

Summe X: 22,1310

Summe Y: 1735,0000

Summe Y^2: 875725,0000

Summe X^2: 160,5471

Summe X^3: 1591,1334

Summe X^2*X^2: 17306,5842

Summe X^2Y: 113717,7827

Summe XY: 11805,5440

Anzahl Datensätze: 8,0000

Berechnung mittels quadratischer Regression

Spalte C

Y	X
3,3738	297,2338
6,6145	537,8948
3,2082	283,5882
9,9960	735,5071
3,0254	268,3732
4,3055	371,5640
6,2977	516,5818
1,3633	122,7042

8.8.3. Daten mit quadratischer Regression berechnen mittels Excel

Es müssen für die Berechnung die X-Werte als Y-Werte und die Y-Werte als X-Werte gesetzt werden!

X	Y	Messdaten	Ergebnis
10	0,1354	3,3738	297,2338
25	0,2984	6,6145	537,8948
50	0,5530	3,2082	283,5882
100	1,0802	9,9960	735,5071
150	1,7892	3,0254	268,3732
200	2,3728	4,3055	371,5640
400	4,5087	6,2977	516,5818
800	11,3933	1,3633	122,7042

8	= Anzahl
	= Summe
160,5471	X^2
	= Summe
875725,0000	Y^2
22,1310	= Summe X
1735,0000	= Summe Y
11805,544	= Summe XY
	= Summe
1591,1334	X^3
	= Summe
17306,5842	X^4
113717,7827	= Summe X^2Y
99,3244	= Q_{xx}
7005,8834	= Q_{xy}
1146,9999	= Q_{x^3}
14084,6630	= Q_{x4}
78899,1317	= Q_{x^2y}
	= Steigung
-2,3894	n
98,1277	= Steigung m
-6,6324	= Ordinatenabschnitt
0,9990	= Bestimmtheitsmaß
0,9995	= Korrelationskoeffizient

9,9411	= Reststandardabweichung
-0,0067	= Verfahrensstandardabweichung
	= relative
-0,0020%	Verfahrensstandardabweichung

8.8.4. Fazit Daten mit quadratischer Regression berechnen

Beide Berechnungen liefern:
Ergebnis: (297,2338; 537,8948; 283,5882; 735,5071; 268,3732; 371,5640; 516,5818; 122,7042)
Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

8.9. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen:

8.9.1. DIN 32645

8.9.1.1. Mathematische Grundlagen

8.9.1.1.1. Kritischer Wert der Messgröße y_k (nach DIN 32645):

Jede Kalibrierung ist mit einem Fehler behaftet, so auch der Blindwert, der aus den Kalibrierdaten berechnet wird. Dieser Fehler kann durch das „Prognoseband" an der Stelle x=0 dargestellt werden. Zur Abschätzung dieses Fehlers wird die Konzentration x=0 in y-Richtung berechnet. Um auf der sicheren Seite bei der Bestimmung der Grenzen zu bleiben wird der Schnittpunkt des oberen Hyperbelastes mit der Ordinate (x=0) als „kritischer Wert der Messgröße y_K" bezeichnet.
Dieser Grenzwert ist die Summe aus dem Blindwert und der Breite des einseitigen Prognoseintervalls.

- Leerwertmethode:

$$y_k = \overline{y}_B + s_y * t * \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N}}$$

$\overline{y}_B = arithmetischer\ Mittelwert\ der\ Blindwerte$

$s_y = Standardabweichung\ der\ Blindwerte$

$t = t - Wert(Tabelle\ mit\ einseitiger\ Fragestellung; f = N - 1; P = 95\%)$

$\hat{N} = Anzahl\ der\ Paralellmessungen$

$N = Anzahl\ der\ Blindwerte$

- Kalibriergeradenmethode:

$$y_k = b + s_y * t * \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{\overline{x}^2}{Q_x}}$$

$b = Ordinatenabschnitt\ der\ Kalibriergeraden$

$s_y = Reststandardabweichung\ der\ Kalibriergeraden$

$t = t - Wert(Tabelle\ mit\ einseitiger\ Fragestellung; f = N - 2; P = 95\%)$

$\hat{N} = Anzahl\ der\ Paralellmessungen$

$N = Anzahl\ der\ Blindwerte$

$\overline{x} = arithmetischer\ Mittelwert\ der\ Gehalte\ aller\ Kalibrierproben$

$$Q_x = \sum_{i=1}^{N} (x_i - \overline{x})^2$$

$x_i = Einzel\ Gehalte\ aller\ Kalibrierproben$

8.9.1.1.2. Nachweisgrenze x_{NG} (nach DIN 32645):

Die Nachweisgrenze x_{NG} ist nach DIN 32645 eine Entscheidungsgrenze. Sie ist identisch mit jenem Gehalt des Analyten in einer Probe, der in der Messung den „kritischen Wert der Messgröße y_K“ gerade überschritten hat.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze x_{NG} werden $\hat{N}$ Parallelbestimmungen an N unabhängigen hergestellten Blindproben durchgeführt. Aus allen Werten wird der Mittelwert $\overline{y}_B$ und die Standardabweichung s_y berechnet.

- Leerwertmethode:

$$x_{NG} = \frac{s_y}{m} * t * \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N}}$$

$m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$

$s_y = \text{Standardabweichung der Blindwerte}$

$t = t - Wert(Tabelle\ mit\ einseitiger\ Fragestellung; f = N-1; P = 95\%)$

$\hat{N} = Anzahl\ der\ Paralellmessungen$

$N = Anzahl\ der\ Blindwerte$

  - Schnellschätzungen der Nachweisgrenze x_{NG}:

    Die in den DIN 32634 verwendeten Schnellschätzungen dienten als Erleichterung des Berechnungsaufwandes.

    $$x_{NG} = t * \sqrt{1 + \frac{1}{N}} * 1{,}2 * \frac{s_y}{m}$$

    $m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$

    $s_y = \text{Reststandardabweichung der Kalibriergeraden}$

    $t = t - Wert(Tabelle\ mit\ einseitiger\ Fragestellung; f = N-1; P = 95\%)$

    $N = Anzahl\ der\ Kalibrierdaten$

    $$x_{NG} = 3 * \frac{s_y}{m}$$

    $m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$

    $s_y = \text{Standardabweichung der Blindwerte}$

- Kalibriergeradenmethode:

$$x_{NG} = s_{x0} * t * \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

$s_{x0} = \text{Verfahrensstandardabweichung der Kalibriergeraden}$

$t = t - Wert(Tabelle\ mit\ einseitiger\ Fragestellung; f = N-2; P = 95\%)$

$\hat{N} = Anzahl\ der\ Paralellmessungen$

$N = Anzahl\ der\ Blindwerte$

$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert\ der\ Gehalte\ aller\ Kalibrierproben$

$$Q_x = \sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2$$

$x_i = Einzel\ Gehalte\ aller\ Kalibrierproben$

  - Schnellschätzung:

    $$x_{NG} = 4 * s_{x0}$$

    $s_{x0} = \text{Verfahrensstandardabweichung}$

8.9.1.1.3. Vertrauensbereiche der Grenzwerte (nach DIN 32645)

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen werden, gleichgültig mit welcher Methode sie ermittelt wurden, mit Hilfe von Standardabweichungen abgeschätzt. Für Standardabweichungen kann ein Vertrauensbereich berechnet werden. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz können somit auch die Grenzwerte Vertrauensbereiche berechnet werden. Nach DIN 32645 werden die Werte mit den in der Tabelle zusammengefassten Faktoren Ku und Ko multipliziert.

Tabelle der Vertrauensbereiche der Grenzwerte

Mit

$f = N - 1$

$N = Anzahl\ der\ Messwerte$

f Ku	Ko
20,52	6,28
30,57	3,73
40,60	2,87
50,62	2,45
60,64	2,20
70,66	2,04
80,68	1,92
90,69	1,83
100,70	1,75
110,71	1,70

8.9.1.1.4. Erfassungsgrenze x_{EG} (nach DIN 32645):

Die Erfassungsgrenze x_{EG} ist der kleinste Gehalt eines Analyten in einer Probe, bei dem mit einer vorgegebenen Sicherheit (meist P = 95%) ein Nachweis möglich ist. Die Berechnung erfolgt aus dem 95% Prognosebereich der Kalibriergeraden. Der Erfassungsgrenze x_{EG} ist gewöhnlich doppelt so hoch wie die Nachweisgrenze x_{NG} .

Die Erfassungsgrenze wird mittels folgender Formeln berechnet:

- Leerwertmethode:

$$x_{EG} = 2 * x_{NG} = 2 * \frac{s_y}{m} * t * \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N}}$$

$x_{NG} = Nachweisgrenze$

$s_y = S\tan dardabweichung\ der\ Blindwerte$

$t = t - Wert(Tabelle\ mit\ einseitiger\ Fragestellung; f = N-1; P = 95\%)$

$\hat{N} = Anzahl\ der\ Parallelmessungen$

$N = Anzahl\ der\ Blindwerte$

- Kalibriergeradenmethode:

$$x_{EG} = x_{NG} + s_{x0} * t * \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}}$$

$x_{NG} = Nachweisgrenze$

$s_{x0} = Verfahrensstandardabweichung\ der\ Kalibriergeraden$

$t = t - Wert(Tabelle\ mit\ einseitiger\ Fragestellung; f = N-2; P = 95\%)$

$\hat{N} = Anzahl\ der\ Paralellmessungen$

$N = Anzahl\ der\ Blindwerte$

$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert\ der\ Gehalte\ aller\ Kalibrierproben$

$$Q_x = \sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2$$

$x_i = Einzel\ Gehalte\ aller\ Kalibrierproben$

  - Schnellschätzung

    $x_{EG} = 8 * s_{x0}$

    $s_{x0} = Verfahrensstandardabweichung$

8.9.1.1.5. Bestimmungsgrenze x_{BG} (nach DIN 32645):

Die Bestimmungsgrenze x_{BG} ist eine quantitative Grenze. Sie ist jene Konzentration, bei der der Analyt in einer Probe mit einer vorher festgelegten Ergebnisunsicherheit quantifiziert werden kann.

Die Ergebnisunsicherheit stellt das Verhältnis der jeweiligen Grenzkonzentration zum 95% Vertrauensbereich dar. Verwendet wird in der Berechnung ein Faktor k von 2 oder 3, was einer Ergebnisunsicherheit von 50% bzw. 33,33% entspricht.

- Leerwertmethode:

- Schnellschätzung 1:

$$x_{BG} = k * t * \sqrt{1 + \frac{1}{N}} * 1{,}2 * \frac{s_y}{m}$$

$N = Anzahl\ der\ Blindwerte$

$k = 3\ (Üblicherweise)$

$t = t - Wert(Tabelle\ mit\ einseitiger\ Fragestellung; f = N - 1; P = 95\%)$

$s_y = Standardabweichung\ der\ Blindwerte$

$m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$

- Schnellschätzung 2:

$$x_{BG} = 9 * \frac{s_y}{m}$$

$s_y = Standardabweichung\ der\ Blindwerte$

$m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$

- Kalibriergeradenmethode:

$$x_{BG} = k * s_{x0} * t * \sqrt{\frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{N} + \frac{(k * x_{NG} - \bar{x})^2}{Q_x}}$$

$k = Faktor, empfohlen\ 3\ (entspricht\ 33{,}33\%\ Fehlerunsicherheit)$

$s_{x0} = Verfahrensstandardabweichung\ der\ Kalibriergeraden$

$t = t - Wert(Tabelle\ mit\ zweiseitiger\ Fragestellung; f = N - 2; P = 95\%)$

$\hat{N} = Anzahl\ der\ Paralellmessungen$

$N = Anzahl\ der\ Blindwerte$

$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert\ der\ Gehalte\ aller\ Kalibrierproben$

$x_{NG} = Nachweisgrenze(Kalibriergeradenmethode)$

$$Q_x = \sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2$$

$x_i = Einzel\ Gehalte\ aller\ Kalibrierproben$

- Schnellschätzung

$$x_{BG} = 11 * \frac{s_y}{m}$$

$s_y = Reststandardabweichung\ der\ Kalibriergeradene$

$m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$

8.9.1.2. DIN 32645 mittels LaborValidate

Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze (nach DIN 32645)

Bezugsdaten (X; Y):

(10; 0,01)

(15; 0,02)

(20; 0,028)

(25; 0,033)

(30; 0,04)

(35; 0,046)

(40; 0,056)

Leerwertmethode

Blindwertdaten:

0,007

0,006

0,004

0,007

0,009

0,009

0,008

0,008

0,007

0,007

Aus den Blindwertmessdaten wurde berechnet:

Mittelwert: 0,0072

Standardabweichung : 0,0015

Es wurde festgelegt:

k = 3

Anzahl der Blindwertproben = 10

Anzahl der Messwiederholungen = 1

Aus den Kalibrierdaten bekannt:

Steigung der Ausgleichsgeraden: 0,0014
Quantil (Wert aus der t-Tabelle mit P = 95%): 1,83

Kritischer Wert der Messgröße y: 0,0100

Nachweisgrenze: 1,9630

Schnellschätzungen
Formel1: 2,6880
Formel2: 3,0683

Vertrauensbereich der Nachweisgrenze:
0,64 * 1,9630 <= 1,9630 <= 2,20 * 1,9630
also: 1,2564 <= 1,9630 <= 4,3187

Erfassungsgrenze: 3,9261

Bestimmungsgrenze:
Schnellschätzungen:
Formel1: 8,0640
Formel2: 9,2050

Kalibriergeradenmethode

Aus den Geradenwerten wurde berechnet:
Ordinatenabschnitte: -0,0028
Steigung: 0,0014
Reststandardabweichung: 0,0016
Verfahrensstandardabweichung: 1,0801
Mittelwert: 25,0000
Qx: 700,0000

Es wurde festgelegt:

k = 3

Anzahl der Kalibrierproben = 7

Anzahl der Messwiederholungen = 1

Aus den Kalibrierdaten bekannt:

Quantil (Wert aus der t-Tabelle mit P = 95%):

einseitig: 2,02

zweiseitig: 2,571

Kritischer Wert der Messgröße y: 0,0006

Nachweisgrenze: 3,1129

Schnellschätzung: 4,3203

Vertrauensbereich der Nachweisgrenze:

0,64 * 3,1129 <= 3,1129 <= 2,20 * 3,1129

also: 1,9922 <= 3,1129 <= 6,8483

Erfassungsgrenze: 6,2258

Schnellschätzung: 8,6406

Bestimmungsgrenze: 10,1799

Schnellschätzung: 11,8808

Vertrauensbereich der Bestimmungsgrenze

0,64 * 10,1799 <= 10,1799 <= 2,20 * 10,1799

also: 6,5151 <= 10,1799 <= 22,3957.

8.9.1.3. DIN 32645 mittels Excel

X	Y	Blindwerte
10	0,01	0,007
15	0,02	0,006

20	0,028	0,004
25	0,033	0,007
30	0,04	0,009
35	0,046	0,009
40	0,056	0,008
		0,008
		0,007
		0,007

0,0014 = Steigung der Kalibriergeraden
-0,0028 = Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden
0,0016 = Reststandardabweichung
1,0801 = Verfahrensstandardabweichung
10 = Anzahl der Blindwerte
7 =Anzahl der Kalibrierpunkte
1 = Anzahl der Parallelmessungen
0,0015 = Standardabweichung der Blindwerte
0,0072 = Mittelwert der Blindwerte
1,8300 = t(P=95%; f=N-1) für Blindwerte einseitig
2,0200 = t(P=95%; f=N-2) für Kalibrierwerte einseitig
1,9400 = t(P=95%; f=N-1) für Kalibrierwerte einseitig
2,5710 = t(P=95%; f=N-2) für Kalibrierwerte zweiseitig

0,0100 = kritischer Wert der Messgröße (Leerwertmethode)
0,0006 = kritischer Wert der Messgröße (Kalibriermethode)

1,9630 = Nachweisgrenze Leerwertmethode
2,6880 = Nachweisgrenze Schnellschätzung Leerwertmethode (Formel 1)
3,0683 = Nachweisgrenze Schnellschätzung Leerwertmethode (Formel 2)

3,1129 = Nachweisgrenze Kalibriermethode
4,3203 = Nachweisgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode

0,6400 = K_u
2,2000 = K_o

3,9261 = Erfassungsgrenze Leerwertmethode

6,2258 = Erfassungsgrenze Kalibriermethode
8,6406 = Erfassungsgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode

8,0640 = Bestimmungsgrenze Schnellschätzung Leerwertmethode 1
9,2050 = Bestimmungsgrenze Schnellschätzung Leerwertmethode 2

10,1799 = Bestimmungsgrenze Kalibriermethode
11,8808 = Bestimmungsgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode

8.9.1.4. Fazit DIN 32645

Beide Berechnungen liefern:

Steigung der Kalibriergeraden: 0,0014

Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden: -0,0028

Reststandardabweichung: 0,0016

Verfahrensstandardabweichung: 1,0801

Anzahl der Blindwerte: 10

Anzahl der Kalibrierpunkte 7

Anzahl der Parallelmessungen: 1

Standardabweichung der Blindwerte: 0,0015

Mittelwert der Blindwerte: 0,0072

t(P=95%; f=N-1) für Blindwerte einseitig: 1,8300

t(P=95%; f=N-2) für Kalibrierwerte einseitig: 2,0200

t(P=95%; f=N-1) für Kalibrierwerte einseitig: 1,9400

t(P=95%; f=N-2) für Kalibrierwerte zweiseitig: 2,5710

kritischer Wert der Messgröße (Leerwertmethode): 0,0100

kritischer Wert der Messgröße (Kalibriermethode): 0,0006

Nachweisgrenze Leerwertmethode: 1,9630

Nachweisgrenze Schnellschätzung Leerwertmethode (Formel 1): 2,6880

Nachweisgrenze Schnellschätzung Leerwertmethode (Formel 2): 3,0683

Nachweisgrenze Kalibriermethode: 3,1129

Nachweisgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode: 4,3203

K_u: 0,6400

K_o: 2,2000

Erfassungsgrenze Leerwertmethode: 3,9261

Erfassungsgrenze Kalibriermethode: 6,2258

Erfassungsgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode: 8,6406

Bestimmungsgrenze Schnellschätzung Leermethode 1: 8,0640

Bestimmungsgrenze Schnellschätzung Leermethode 2: 9,2050

Bestimmungsgrenze Kalibriermethode: 10,1799

Bestimmungsgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode: 11,8808

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

8.9.2. DFG-Konzept

8.9.2.1. Mathematische Grundlagen

8.9.2.1.1. Oberer Durchstoßpunkt y_{OB} (nach DFG-Konzept):

Der obere Durchstoßpunkt Y_{OB} ist der Schnittpunkt der oberen Grenze des Prognoseintervalls mit der Y-Achse.

Sie wird mittels folgender Gleichung berechnet:

$$y_{OB} = \bar{y} - m\bar{x} + t * s_y * \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}}$$

$\bar{y} = \textit{arithmetischer Mittelwert der Signalwerte}$

$\bar{x} = \textit{arithmetischer Mittelwert der Konzentrationswerte}$

$t = t - \textit{Verteilung}(\textit{zweiseitig})\ \textit{mit}\ f = N - 2$

$s_y = \textit{Reststandardabweichung der linearen Regression}$

$N = \textit{Anzahl der Datenpunkte einer Reihe}$

$x_i = \textit{Einzelwerte der Konzentrationswerte}$

8.9.2.1.2. Unterer Durchstoßpunkt y_{UN} (nach DFG-Konzept):

Der untere Durchstoßpunkt ist der Schnittpunkt der unteren Grenze des Prognoseintervalls mit der Y-Achse.

Sie wird mittels folgender Gleichung berechnet:

$$y_{UN} = \bar{y} - m\bar{x} - t * s_y * \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}}$$

$\bar{y} = arithmetischer\ Mittelwert\ der\ Signalwerte$

$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert\ der\ Konzentrationswerte$

$t = t - Verteilung(zweiseitig)\ mit\ f = N - 2\ und\ P = 95\%$

$s_y = \mathrm{Reststandardabweichung}\ der\ linearen\ \mathrm{Re}gression$

$N = Anzahl\ der\ Datenpunkte\ einer\ \mathrm{Re}ihe$

$x_i = Einzelwerte\ der\ Konzentrationswerte$

$m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$

8.9.2.1.3. Definition der Nachweisgrenze NG (nach DFG-Konzept):

Die Nachweisgrenze NG ist der kleinste Gehalt einer Substanz (Analyt) in einer Analysenprobe, für den die betreffende Analysenmethode Signalwerte liefert, die sich auf einem wählbaren Signifikanzniveau statistisch signifikant von solchen Signalwert unterscheiden, die der Gehalt „Null“ im gleichen Probenmaterial liefert. Die Nachweisgrenze wird mittels folgender Formel berechnet:

$$NG = \bar{x} - \frac{m}{m^2 - \frac{(t * s_y)^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}} * (\bar{y} - y_{OB}) + \frac{t * s_y}{m^2 - \frac{(t * s_y)^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}} * \sqrt{\left(1 + \frac{1}{N}\right) * \left(m^2 - \frac{(t * s_y)^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}\right) + \frac{(y_{OB} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}}$$

$\overline{y}$ = *arithmetischer Mittelwert der Signalwerte*

y_{OB} = *Oberer Durchstoßpunkt*

$\overline{x}$ = *arithmetischer Mittelwert der Konzentrationswerte*

$t = t-$*Verteilung (zweiseitig) mit* $f = N-2$ *und* $P = 95\%$

s_y = *Reststandardabweichung der linearen Regression*

N = *Anzahl der Datenpunkte einer Reihe*

x_i = *Einzelwerte der Konzentrationswerte*

m = *Steigung der Kalibriergeraden*

8.9.2.1.4. Definition der Bestimmungsgrenze (nach DFG-Konzept):

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze ist an drei Forderungen geknüpft:

a. Die Wiederfindung > 70%
b. Die Bestimmungsgrenze muss sich signifikant von der Nachweisgrenze unterscheiden
c. Der Variationskoeffizient < 20%

Zur Überprüfung der 2. Forderung muss zuerst der y_C Wert berechnet werden und anschließend wird daraus die erste Bestimmungsgrenze x_i ermittelt. Dies geschieht mit folgenden Formeln:

$$y_C = \overline{y} + m*(NG-\overline{x}) + t*s_y*\sqrt{1+\frac{1}{N}+\frac{(NG-\overline{x})^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}}$$

$\overline{y}$ = *arithmetischer Mittelwert der Signalwerte*

NG = *Nachweisgrenze*

$\overline{x}$ = *arithmetischer Mittelwert der Konzentrationswerte*

$t = t-$*Verteilung(zweiseitig) mit* $f = N-2$ *und* $P = 95\%$

s_y = *Reststandardabweichung der linearen Regression*

N = *Anzahl der Datenpunkte einer Reihe*

x_i = *Einzelwerte der Konzentrationswerte*

m = *Steigung der Kalibriergeraden*

Anschließend kann mit dem y_C die erste Bestimmungsgrenze x_I mittels folgender Formel berechnet werden:

$$x_I = (y_C - b)/m$$

$b = Ordinatenabschnitt\ der\ Kalibriergeraden$

$m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$

Für die zweite Bestimmungsgrenze x_{III} muss zuerst der x_{VK} Wert berechnet werden:

$$x_{VK} = \bar{x} - \frac{m * V_0^2}{(m * V_0)^2 - \frac{s_y^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}} * \bar{y} + \frac{s_y}{(m * V_0)^2 - \frac{s_y^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}} * \sqrt{\left(1 + \frac{1}{N}\right) * \left((m * V_0)^2 - \frac{s_y^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}\right) + \frac{V_0^2 * \bar{y}^2}{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}}$$

$\bar{y} = arithmetischer\ Mittelwert\ der\ Signalwerte$

$V_0 = 0{,}20$

$\bar{x} = arithmetischer\ Mittelwert\ der\ Konzentrationswerte$

$t = t - Verteilung(zweiseitig)\ mit\ f = N - 2\ und\ P = 95\%$

$s_y = Reststandardabweichung\ der\ linearen\ Regression$

$N = Anzahl\ der\ Datenpunkte\ einer\ Reihe$

$x_i = Einzelwerte\ der\ Konzentrationswerte$

$m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$

Zur Berücksichtigung der 3. Forderung wird dann der y_{VK} Wert berechnet:

$$y_{VK} = (b + m * x_{VK}) * (1 + t * V_0)$$

$V_0 = 0{,}20$

$t = t - Verteilung(zweiseitig)\ mit\ f = N - 2\ und\ P = 95\%$

$b = Ordinatenabschnitt\ der\ Kalibriergeraden$

$m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$

Die zweite Bestimmungsgrenze x_{III} kann anschließend mit folgender Formel berechnet werden:

$$x_{III} = (y_{VK} - b) / m$$
$$m = Steigung\ der\ Kalibriergeraden$$
$$b = Ordinatenabschnitt\ der\ Kalibriergeraden$$

Als Bestimmungsgrenze nach DFG-Konzept wird dann die größere der beiden Bestimmungsgrenzen x_I und x_{III} genommen.

8.9.2.2. DFG-Konzept mittels LaborValidate

Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze (nach DFG-Konzept)

Bezugsdaten (X; Y):
(10; 0,01)
(15; 0,02)
(20; 0,028)
(25; 0,033)
(30; 0,04)
(35; 0,046)
(40; 0,056)

Anzahl der Datenpunkte: 7
Mittelwert der X-Daten: 25,0000
Mittelwert der Y-Daten: 0,0333

Kalibriergeradenwert:
Steigung: 0,0014
Ordinatenabschnitt: -0,0028
Korrelationskoeffizient r: 0,9959
Bestimmtheitsmaß r^2: 0,9917
Reststandardabweichung: 0,0016

Verfahrensstandardabweichung: 1,0801

Relative Verfahrensstandardabweichung: 4,3203

Berechnete Daten:

Y(Oberer Durchstoßpunkt): 0,0029

Y(Unterer Durchstoßpunkt): -0,0085

Nachweisgrenze: 7,4553

Yc: 0,0130

Xvk: 8,6038

Yvk: 0,0146

Xi: 10,9486

Xiii: 12,0351

Bestimmungsgrenze: 12,0351.

8.9.2.3. DFG-Konzept mittels Excel

X	Y	
10	0,01	
15	0,02	
20	0,028	
25	0,033	
30	0,04	
35	0,046	
40	0,056	
7	7	= Anzahl der Kalibrierpunkte
25,0000	0,0333	= Mittelwert
	0,0014	= Steigung der Kalibriergeraden
	-0,0028	= Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden
	0,0016	= Reststandardabweichung
	1,0801	= Verfahrensstandardabweichung
	0,9917	= Bestimmtheitsmaß
	0,9959	= Korrelationskoeffizient
	4,3203%	= relative Verfahrensstandardabweichung
	2,5710	= t(P=95%; f=N-2)
	0,0029	= Y(oberer Durchstoßpunkt)
	-0,0085	= Y(unterer Durchstoßpunkt)
	7,4553	= Nachweisgrenze
	0,0130	= Yc

8,6038	= Xvk
0,0146	= Yvk
10,9486	= Xi
12,0351	= Xiii
12,0351	= Bestimmungsgrenze

8.9.2.4. Fazit DFG-Konzept

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl der Kalibrierpunkte: 7

Mittelwerte: 25,0000; 0,0333

Steigung der Kalibriergeraden: 0,0014

Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden: -0,0028

Reststandardabweichung: 0,0016

Verfahrensstandardabweichung: 1,0801

Bestimmtheitsmaß: 0,9917

Korrelationskoeffizient: 0,9959

Relative Verfahrensstandardabweichung: 4,3203

t(P=95%; f=N-1): 2,5710

oberer Durchstoßpunkt: 0,0029

unterer Durchstoßpunkt: -0,0085

Nachweisgrenze: 7,4553

Yc: 0,0130

Xvk: 8,6038

Yvk: 0,0146

Xi: 10,9486

Xiii:12,0351

Bestimmungsgrenze: 12.0351

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

9. Normalverteilung:

9.1. Shapiro-Wilks-Test

9.1.1. Mathematische Grundlagen

Man berechnet den Prüfwert PW nach der folgenden Gleichung und vergleicht sie mit den Werten in der Shapiro-Wilks-W-Tabelle.

$$PW = \frac{\left(\sum_{i=1}^{N/2}\left(a_{N,N/2-i+1} * \left(x_{(N-i+1} - x_i\right)\right)\right)^2}{(N-1) * s_x^2}$$

$N = Anzahl\ der\ Datenpunkte$

$a = Wert\ aus\ Shapiro - Wilks - Tabelle$

$x = Einzelwert$

Den Wert a entnimmt man der Shapiro-Wilks-Wa-Tabelle.

Ist der Prüfwert kleiner/gleich dem Wert aus der W-Tabelle sind die Daten normalverteilt.

9.1.2. Shapiro-Wilks-Test mittels LaborValidate

Shapiro-Wilks-Test für Spalte A bei 95%

Bezugsdaten:

347

351

352

355

357

359

364

384

Anzahl der Datensätze: 8

Varianz: 132,2679

Weil PG <= t(P,f); 0,0652 <= 0,8180, liegt eine Normalverteilung vor.

9.1.3. Shapiro-Wilks-Test mittels Excel

Werte	Differenzen	Wa-Tabellenwerte	Wa * Differenz	
347	37	0,0561	2,0757	
351	13	0,1743	2,2659	
352	7	0,3164	2,2148	
355	2	0,6052	1,2104	
357				
359			7,7668	= Summe
364			60,3232	= Summe²
384			132,2679	= Varianz
			0,0652	= PW
			0,818	= W-Tabelle(f=N; P=95%)

9.1.4. Fazit Shapiro-Wilks-Test

Beide Berechnungen liefern:
Varianz: 132,2679
PW: 0,0652
W-Tabellenwert: 0,818
Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

9.2. nach David

9.2.1. Mathematische Grundlagen

Die Werte einer realen Datenreihe sind vermutlich dann normalverteilt, wenn der Quotient aus der Spannweite und der Standardabweichung s_x innerhalb eines tabellierten Grenzintervalls liegt. Üblicherweise wird zur Bestimmung des Grenzintervalls die Tabelle nach David mit einer statistischen Sicherheit von P = 90% benutzt.
Der Test nach David ist eine Überschlagsrechnung, die in den meisten Fällen ausreicht.

Aus der Spannweite und der Standardabweichung s_x wird der Prüfwert PW nach folgender Gleichung berechnet:

$$PW = \frac{R}{s_x}$$

Der berechnete Prüfwert PW wird mit der oberen und unteren Grenze nach David aus der Tabelle verglichen. Befindet sich der Prüfwert PW innerhalb der unteren und der oberen Grenze nach David aus der Tabelle, kann von eine Normalverteilung der Daten ausgegangen werden.

9.2.2. Test auf Normalverteilung nach David mittels LaborValidate

Test auf Normalverteilung nach David für Spalte A

Bezugsdaten:
347
351
352
355
357
359
364
384

Anzahl der Datensätze: 8
Die Spannweite der Daten beträgt: 37,0000
Standardabweichung: 11,5008
Weil untere Grenze <= PW <= obere Grenze;
2,5400 <= 3,2172 <= 3,3100
kann die Verteilung als angenäherte Normalverteilung akzeptiert werden.

9.2.3. Test auf Normalverteilung nach David mittels Excel

Werte

347	
351	
352	
355	
357	
359	
364	
384	
37,0000	= Spannweite
11,5008	= Standardabweichung
3,2172	= PW
2,5400	= untere Grenze(N; P=95%)
3,3100	= obere Grenze(N; P=95%)

9.2.4. Fazit Test auf Normalverteilung nach David

Beide Berechnungen liefern:

Spannweite: 37,0000

Standardabweichung: 11,5008

PW: 3,2172

Untere Grenze: 2,5400

Obere Grenze: 3,3100

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

10. F-Test:

10.1. F-Test

10.1.1. Mathematische Grundlagen

Der Test auf Varianzenhomogenität oder auch F-Test genannt ist ein weiterer Test um die Linearität von Geraden zu testen. Sie ist dann wichtig, wenn ein großer Konzentrationsbereich abgedeckt werden soll. Ein analytisches Analysenverfahren muss für den ganzen vom Analytiker gewählten Arbeitsbereich gleich gut präzise sein. Bei der niedrigsten Konzentration darf die Streuung der Analysen nicht größer sein als bei der höchsten Konzentration. Daher wird zur Absicherung des Arbeitsbereiches die Streuung der Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen jeweils beim untersten und beim obersten Konzentrationsniveau untersucht. Dabei wird geprüft, ob sich die Streuung der beiden Messreihen („unten" und „oben") signifikant voneinander unterscheiden. Dies geschieht mit Hilfe des F-Testes. Ist das der Fall, liegt eine Varianzeninhomogenität vor. Zur Berechnung der Prüfgröße PG für die Varianzenhomogenität wird von jeder Datenreihe die Varianz benötigt. Aus den Varianzen berechnet sich die Prüfgröße PG, wobei die größere Varianz immer im Zähler des Bruches steht und diese Reihe den Index 1 erhält.

Die Berechung der Prüfgröße PG für die Varianzenhomogenität erfolgt mit folgender Formel:

$$PG = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$s_1^2 = größere\,Varianz\,der\,beiden\,Datenreihen$

$s_2^2 = keinere\,Varianz\,der\,beiden\,Datenreihen$

N = Anzahl der Messwerte in den Datenreihen

Der Wert aus der F-Tabelle ist mit $f_1 = N_1 - 1$ für die Datenreihe mit der größeren Varianz und $f_2 = N_2 - 1$ für die Datenreihe mit der kleineren Varianz zu entnehmen. Dieser Wert ist mit der Prüfgröße PG zu vergleichen.

Dabei werden folgende Grenze vorgeschlagen:

a. $F(95\%; f_1, f_2) > F$ keine systematische Abweichung nachweisbar

b.	$F(99\%; f_1, f_2) > F > F(95\%; f_1, f_2)$	keine systematische Abweichung nachweisbar
c.	$F(99{,}9\%; f_1, f_2) > F > F(99\%; f_1, f_2)$	keine systematische Abweichung nachweisbar
d.	$F > F(99{,}9\%; f_1, f_2)$	keine systematische Abweichung nachweisbar

10.1.2. F-Test mittels LaborValidate

F-Test

Bezugsdaten Spalte A:

374

351

347

362

355

361

367

360

Bezugsdaten Spalte B:

352

362

368

351

364

351

347

365

F-Test der Spalte A und der Spalte B:

statistische Sicherheit P = 95%

Wegen PG <= F-Wert (1,1539<=3,7900) ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen
feststellbar; d.h. beide Spalten entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

10.1.3. F-Test mittels Excel

374	352	
351	362	
347	368	
362	351	
355	364	
361	351	
367	347	
360	365	
74,8393	64,8571	= Varianz
	1,1539	= PG
	3,4400	= F(P=95%; f_1=N_1-1; f_2=N_2-1)

10.1.4. Fazit F-Test

Beide Berechnungen liefern:
Varianzen: 74,8393; 64,8571
PG: 1,1539
F(P=95%; f_1=N_1-1; F_2=N_2-1): 3,4400
Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

10.2. Varianzenhomogenität

10.2.1. Mathematische Grundlagen

Der Test auf Varianzenhomogenität oder auch F-Test genannt ist ein weiterer Test um die Linearität von Geraden zu testen. Sie ist dann wichtig, wenn ein großer

Konzentrationsbereich abgedeckt werden soll. Ein analytisches Analysenverfahren muss für den ganzen vom Analytiker gewählten Arbeitsbereich gleich gut präzise sein. Bei der niedrigsten Konzentration darf die Streuung der Analysen nicht größer sein als bei der höchsten Konzentration. Daher wird zur Absicherung des Arbeitsbereiches die Streuung der Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen jeweils beim untersten und beim obersten Konzentrationsniveau untersucht. Dabei wird geprüft, ob sich die Streuung der beiden Messreihen („unten“ und „oben“) signifikant voneinander unterscheiden. Dies geschieht mit Hilfe des F-Testes. Ist das der Fall, liegt eine Varianzeninhomogenität vor. Zur Berechnung der Prüfgröße PG für die Varianzenhomogenität wird von jeder Datenreihe die Varianz benötigt. Aus den Varianzen berechnet sich die Prüfgröße PG, wobei die größere Varianz immer im Zähler des Bruches steht und diese Reihe den Index 1 erhält.

Die Berechung der Prüfgröße PG für die Varianzenhomogenität erfolgt mit folgender Formel:

$$PG = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$s_1^2 = größere\,Varianz\,der\,beiden\,Datenreihen$

$s_2^2 = keinere\,Varianz\,der\,beiden\,Datenreihen$

N = Anzahl der Messwerte in den Datenreihen

Der Wert aus der F-Tabelle ist mit $f_1 = N_1 - 1$ für die Datenreihe mit der größeren Varianz und $f_2 = N_2 - 1$ für die Datenreihe mit der kleineren Varianz zu entnehmen. Dieser Wert ist mit der Prüfgröße PG zu vergleichen.

Dabei werden folgende Grenze vorgeschlagen:

e. $F(95\%; f_1, f_2) > F$ keine systematische Abweichung nachweisbar
f. $F(99\%; f_1, f_2) > F > F(95\%; f_1, f_2)$ keine systematische Abweichung nachweisbar
g. $F(99{,}9\%; f_1, f_2) > F > F(99\%; f_1, f_2)$ keine systematische Abweichung nachweisbar
h. $F > F(99{,}9\%; f_1, f_2)$ keine systematische Abweichung nachweisbar

10.2.2. Varianzenhomogenität mittels LaborValidate

Test auf Homogenität der Varianzen

Bezugsdaten Spalte A:
374
351
347
362
355
361
367
360

Bezugsdaten Spalte B:
352
362
368
351
364
351
347
365

Test auf Homogenität der Varianzen der Spalte A und der Spalte B:
statistische Sicherheit P = 95%
Wegen PG <= F-Wert (1,1539<=3,7900) ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen
feststellbar; d.h. beide Spalten entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

10.2.3. Varianzenhomogenität mittels Excel

374	352
351	362

347	368	
362	351	
355	364	
361	351	
367	347	
360	365	
74,8393	64,8571	= Varianz
	1,1539	= PG
	3,4400	= F(P=95%; $f_1=N_1$-1; $f_2=N_2$-1)

10.2.4. Fazit Varianzenhomogenität

Beide Berechnungen liefern:

Varianzen: 74,8393; 64,8571

PG: 1,1539

F(P=95%; $f_1=N_1$-1; $F_2=N_2$-1): 3,4400

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

11. Anhang

11.1. rMTabelle für Ausreißertest nach Grubbs

rM-Tabelle für den Ausreißertest nach Grubbs

N	P(90%)	P(95%)	P(99%)
3	1,148	1,153	1,155
4	1,425	1,463	1,492
5	1,602	1,672	1,749
6	1,729	1,822	1,944
7	1,828	1,938	2,097
8	1,909	2,032	2,221
9	1,977	2,110	2,323

10	2,038	2,176	2,410
11	2,088	2,234	2,485
12	2,134	2,285	2,550
13	2,175	2,331	2,607
14	2,213	2,371	2,659
15	2,247	2,409	2,705
16	2,279	2,443	2,747
17	2,309	2,475	2,785
18	2,335	2,504	2,821
19	2,361	2,532	2,854
20	2,385	2,557	2,884
21	2,408	2,580	2,912
22	2,429	2,603	2,939
23	2,448	2,624	2,963
24	2,467	2,644	2,987
25	2,486	2,663	3,009
26	2,502	2,681	3,029
27	2,519	2,698	3,049
28	2,534	2,714	3,068
29	2,549	2,730	3,085
30	2,563	2,745	3,103
31	2,577	2,759	3,119
32	2,591	2,773	3,135
33	2,604	2,786	3,150
34	2,616	2,799	3,164
35	2,628	2,811	3,178
36	2,639	2,823	3,191
37	2,650	2,835	3,204
38	2,661	2,846	3,216
39	2,671	2,857	3,228
40	2,682	2,866	3,240
41	2,692	2,877	3,251
42	2,700	2,887	3,261
43	2,710	2,896	3,271

44	2,719	2,905	3,282
45	2,727	2,914	3,292
46	2,736	2,923	3,302
47	2,744	2,931	3,310
48	2,753	2,940	3,319
49	2,760	2,948	3,329
50	2,768	2,956	3,336
51	2,775	2,963	3,344
52	2,782	2,970	3,351
53	2,789	2,977	3,359
54	2,796	2,984	3,366
55	2,803	2,991	3,374
56	2,809	2,997	3,381
57	2,816	3,004	3,389
58	2,823	3,011	3,396
59	2,830	3,018	3,404
60	2,837	3,025	3,411
61	2,843	3,031	3,417
62	2,848	3,036	3,423
63	2,854	3,042	3,429
64	2,859	3,048	3,435
65	2,865	3,054	3,441
66	2,871	3,059	3,447
67	2,876	3,065	3,453
68	2,882	3,071	3,459
69	2,887	3,076	3,465
70	2,893	3,082	3,471
71	2,898	3,087	3,476
72	2,902	3,092	3,481
73	2,907	3,096	3,486
74	2,912	3,101	3,491
75	2,917	3,106	3,496
76	2,921	3,111	3,501
77	2,926	3,116	3,506

78	2,931	3,120	3,511
79	2,935	3,125	3,516
80	2,940	3,130	3,521
81	2,944	3,134	3,525
82	2,948	3,138	3,529
83	2,952	3,142	3,534
84	2,956	3,146	3,538
85	2,961	3,151	3,542
86	2,965	3,155	3,546
87	2,969	3,159	3,550
88	2,973	3,163	3,555
89	2,977	3,167	3,559
90	2,981	3,171	3,563
91	2,985	3,175	3,567
92	2,988	3,178	3,570
93	2,992	3,182	3,574
94	2,995	3,185	3,578
95	2,999	3,189	3,582
96	3,003	3,193	3,585
97	3,006	3,196	3,589
98	3,010	3,200	3,593
99	3,013	3,203	3,596
100	3,017	3,207	3,600
101	3,020	3,210	3,603
102	3,023	3,213	3,606
103	3,025	3,215	3,608
104	3,028	3,218	3,611
105	3,031	3,221	3,614
106	3,034	3,224	3,617
107	3,037	3,226	3,620
108	3,039	3,229	3,622
109	3,042	3,232	3,625
110	3,045	3,235	3,628
111	3,048	3,238	3,631

112	3,051	3,240	3,634
113	3,053	3,243	3,636
114	3,056	3,246	3,639
115	3,059	3,249	3,642
116	3,062	3,251	3,645
117	3,065	3,254	3,648
118	3,067	3,257	3,650
119	3,070	3,260	3,653
120	3,073	3,263	3,656
121	3,076	3,265	3,659
122	3,079	3,268	3,662
123	3,081	3,271	3,664
124	3,084	3,274	3,667
125	3,087	3,276	3,670
126	3,090	3,279	3,673
127	3,093	3,282	3,676
128	3,095	3,285	3,678
129	3,098	3,287	3,681
130	3,101	3,290	3,684
131	3,104	3,293	3,687
132	3,107	3,296	3,690
133	3,109	3,299	3,692
134	3,112	3,301	3,695
135	3,115	3,304	3,698
136	3,118	3,307	3,701
137	3,121	3,310	3,704
138	3,123	3,312	3,706
139	3,126	3,315	3,709
140	3,129	3,318	3,712

11.2. Signifikanzschranken für Ausreißertest nach Dixon

n	P(95%)
3	0,941
4	0,765
5	0,642
6	0,560
7	0,507
8	0,554
9	0,512
10	0,477
11	0,576
12	0,546
13	0,521
14	0,546
15	0,525
16	0,507
17	0,490
18	0,475
19	0,462
20	0,450
21	0,440
22	0,430
23	0,421
24	0,413
25	0,406
26	0,399
27	0,393
28	0,387

29	0,381

11.3. Tabelle für den Ausreißertest nach Nalimov

F (N-2)	P(95%)	P(99%)	P(99,9%)
1	1,409	1,414	1,414
2	1,644	1,710	1,725
3	1,758	1,924	1,987
4	1,816	2,057	2,185
5	1,849	2,146	2,335
6	1,870	2,209	2,451
7	1,885	2,257	2,542
8	1,895	2,293	2,616
9	1,904	2,322	2,677
10	1,910	2,346	2,728
11	1,915	2,366	2,772
12	1,919	2,383	2,809
13	1,923	2,397	2,841
14	1,926	2,409	2,870
15	1,928	2,420	2,895
16	1,930	2,429	2,917
17	1,932	2,438	2,937
18	1,934	2,445	2,955
19	1,935	2,452	2,971
20	1,937	2,458	2,986
22	1,939	2,469	3,012
24	1,941	2,478	3,034
26	1,943	2,485	3,053
28	1,944	2,492	3,069
30	1,945	2,497	3,084
32	1,916	2,502	3,095
34	1,947	2,507	3,107
36	1,948	2,511	3,117
38	1,948	2,514	3,126

40	1,949	2,517	3,135
42	1,950	2,520	3,142
44	1,950	2,523	3,149
46	1,951	2,525	3,155
48	1,951	2,527	3,161
50	1,951	2,529	3,166
55	1,952	2,534	3,178
60	1,953	2,537	3,187
70	1,954	2,543	3,203
80	1,955	2,548	3,214
90	1,956	2,551	3,223
100	1,956	2,554	3,231
150	1,958	2,562	3,253
200	1,958	2,566	3,264
250	1,959	2,568	3,271
300	1,959	2,570	3,275
400	1,959	2,572	3,281
500	1,960	2,573	3,284
1000	1,960	2,576	3,291
2000	1,960	2,577	3,295
?	1,960	2,576	3,291

11.4. Tabelle für den Trendtest nach Neumann

	P(95%)	P(99%)	P(99,9%)
4	0,7805	0,5256	0,2898
5	0,8204	0,5379	0,3161
6	0,8902	0,5615	0,3634
7	0,9359	0,6140	0,3695
8	0,9825	0,6628	0,4036
9	1,0244	0,7088	0,4420
10	1,0623	0,7518	0,4816
11	1,0965	0,7915	0,5197
12	1,1276	0,8280	0,5557

13	1,1558	0,8618	0,5898
14	1,1816	0,8931	0,6223
15	1,2053	0,9221	0,6532
16	1,2272	0,9491	0,6826
17	1,2473	0,9743	0,7104
18	1,2660	0,9979	0,7368
19	1,2834	1,0199	0,7617
20	1,2996	1,0406	0,7852
21	1,3148	1,0601	0,8073
22	1,3290	1,0785	0,8283
23	1,3425	1,0958	0,8481
24	1,3552	1,1122	0,8668
25	1,3671	1,1278	0,8846
26	1,3785	1,1426	0,9017
27	1,3892	1,1567	0,9182
28	1,3994	1,1702	0,9341
29	1,4091	1,1830	0,9496
30	1,4183	1,1951	0,9645
31	1,4270	1,2067	0,9789
32	1,4354	1,2177	0,9925
33	1,4434	1,2283	1,0055
34	1,4511	1,2386	1,0180
35	1,4585	1,2485	1,0300
36	1,4656	1,2581	1,0416
37	1,4726	1,2673	1,0529
38	1,4793	1,2763	1,0639
39	1,4858	1,2850	1,0746
40	1,4921	1,2934	1,0850
41	1,4982	1,3017	1,0950
42	1,5041	1,3096	1,1048
43	1,5098	1,3172	1,1142
44	1,5154	1,3246	1,1233
45	1,5206	1,3317	1,1320
46	1,5257	1,3387	1,1404

47	1,5305	1,3453	1,1484
48	1,5351	1,3515	1,1561
49	1,5395	1,3573	1,1635
50	1,5437	1,3629	1,1705
51	1,5477	1,3683	1,1774
52	1,5518	1,3738	1,1843
53	1,5557	1,3792	1,1910
54	1,5596	1,3846	1,1976
55	1,5634	1,3899	1,2041
56	1,5670	1,3949	1,2104
57	1,5707	1,3999	1,2166
58	1,5743	1,4048	1,2227
59	1,5779	1,4096	1,2288
60	1,5814	1,4144	1,2349

11.5. Einseitige t-Tabelle

	P(95%)
1	6,31
2	2,92
3	2,35
4	2,13
5	2,02
6	1,94
7	1,89
8	1,86
9	1,83
10	1,81
11	1,80
12	1,78
13	1,77
14	1,76
15	1,75
16	1,75

17	1,74
18	1,73
19	1,73
20	1,72
21	1,72
22	1,72
23	1,71
24	1,71
25	1,71
26	1,71
27	1,70
28	1,70
29	1,70
30	1,70
∞	1,65

11.6. Zweiseitige t-Tabelle

	P(95%)	P(98%)	P(99%)	P(99,9%)
1	12,706	31,821	63,657	636,619
2	4,303	6,965	9,925	31,598
3	3,182	4,541	5,841	12,924
4	2,776	3,747	4,604	8,610
5	2,571	3,365	4,032	6,869
6	2,447	3,143	3,707	5,959
7	2,365	2,998	3,499	5,408
8	2,306	2,896	3,355	5,041
9	2,262	2,821	3,250	4,781
10	2,228	2,764	3,169	4,587
11	2,201	2,718	3,106	4,437
12	2,179	2,681	3,055	4,318
13	2,160	2,650	3,016	4,221
14	2,145	2,624	2,977	4,140
15	2,131	2,602	2,947	4,073

16	2,120	2,583	2,921	4,015
17	2,110	2,567	2,898	3,965
18	2,101	2,552	2,878	3,922
19	2,093	2,539	2,861	3,883
20	2,086	2,528	2,845	3,850
21	2,080	2,518	2,831	3,819
22	2,074	2,508	2,819	3,792
23	2,069	2,500	2,807	3,767
24	2,064	2,492	2,797	3,745
25	2,060	2,485	2,787	3,725
26	2,056	2,479	2,779	3,707
27	2,052	2,473	2,771	3,690
28	2,048	2,467	2,763	3,674
29	2,045	2,462	2,756	3,659
30	2,042	2,457	2,750	3,646
∞	1,960	2,326	2,576	3,291

11.7. Wa-Tabelle für den Shapiro-Wilks-Test

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	0,7071									
4	0,6872	0,1677								
5	0,6646	0,2413								
6	0,6431	0,2806	0,0875							
7	0,6233	0,3031	0,1401							
8	0,6052	0,3164	0,1743	0,0561						
9	0,5888	0,3244	0,1976	0,0947						
10	0,5739	0,3291	0,2141	0,1224	0,0399					
12	0,5475	0,3325	0,2347	0,1586	0,0922	0,3030				
14	0,5251	0,3318	0,2460	0,1802	0,1240	0,0727	0,0240			
16	0,5056	0,3290	0,2521	0,1939	0,1447	0,1005	0,0593	0,0196		
18	0,4886	0,3253	0,2553	0,2027	0,1587	0,1197	0,0837	0,0496	0,0163	
20	0,4734	0,3211	0,2565	0,2085	0,1686	0,1334	0,1013	0,0711	0,0422	0,0140
25	0,4450	0,3069	0,2543	0,2148	0,1822	0,1539	0,1283	0,1046	0,0823	0,0610

30	0,4254	0,2944	0,2487	0,2148	0,1870	0,1630	0,1415	0,1219	0,1036	0,0862
35	0,4096	0,2834	0,2427	0,2127	0,1883	0,1673	0,1487	0,1317	0,1160	0,1013
40	0,3964	0,2737	0,2368	0,2098	0,1878	0,1691	0,1526	0,1376	0,1237	0,1108
45	0,3850	0,2651	0,2313	0,2065	0,1865	0,1695	0,1545	0,1410	0,1286	0,1170
50	0,3751	0,2574	0,2260	0,2032	0,1847	0,1691	0,1554	0,1430	0,1317	0,1212

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
25	0,0403	0,0200								
30	0,0697	0,0537	0,0381	0,0227	0,0076					
35	0,0873	0,0739	0,0610	0,0484	0,0361	0,0239	0,0119			
40	0,0986	0,0870	0,0759	0,0651	0,0546	0,0444	0,0343	0,0244	0,0146	0,0049
45	0,1062	0,0959	0,0860	0,0765	0,0673	0,0584	0,0497	0,0412	0,0328	0,0245
50	0,1113	0,1020	0,0932	0,0846	0,0764	0,0685	0,0608	0,0532	0,0459	0,0386

	21	22	23	24	25
45	0,0163	0,0081			
50	0,0314	0,0244	0,0174	0,0104	0,0035

11.8. W-Tabelle für den Shapiro-Wilks-Test

n	(95%)	(99%)
3	0,767	0,753
4	0,748	0,687
5	0,762	0,686
6	0,788	0,713
7	0,800	0,730
8	0,818	0,749
9	0,829	0,764
10	0,842	0,781
12	0,859	0,805
14	0,874	0,825
16	0,887	0,844
18	0,897	0,858
20	0,905	0,868

25	0,918	0,888
30	0,927	0,900
35	0,934	0,910
40	0,940	0,919
45	0,945	0,929
50	0,947	0,930

11.9. Tabelle nach David

n	Untere Grenze	Obere Grenze
3	1,78	2,00
4	2,04	2,41
5	2,22	2,71
6	2,37	2,95
7	2,49	3,14
8	2,54	3,31
9	2,68	3,45
10	2,76	3,57
11	2,84	3,68
12	2,90	3,78
13	2,96	3,87
14	3,02	3,95
15	3,07	4,02
16	3,12	4,09
17	3,17	4,15
18	3,21	4,21
19	3,25	4,27
20	3,29	4,32
25	3,45	4,53
30	3,59	4,70
35	3,70	4,84
40	3,79	4,96
45	3,88	5,06
50	3,95	5,14

55	4,02	5,22
60	4,08	5,29
65	4,14	5,35
70	4,19	5,41
75	4,24	5,46
80	4,28	5,51
90	4,36	5,60
100	4,44	5,68
150	4,72	5,96
200	4,90	6,15
500	5,49	6,72
1000	5,92	7,11

11.10. F-Test Tabellen

11.10.1. P = 95 %

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,40	199,50	215,70	224,60	230,20	234,00	236,80	238,90	240,50	241,90	243,90	245,90	248,00	249,10	250,10	251,10	252,20	253,30	254,30
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,76
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,96	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,47	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,44	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,42	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,40	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,39	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,37	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,35	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,34	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,93
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

11.10.2. P = 99%

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	4052,00	4999,50	5403,00	5625,00	5746,00	5859,00	5928,00	5982,00	6022,00	6056,00	6106,00	6157,00	6209,00	6235,00	6261,00	6287,00	6313,00	6339,00	6366,00
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	5,45	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	4,59	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	3,34	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	7,65	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

11.10.3. P = 99,9%

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	?
1	405300,00	500000,00	540400,00	562500,00	576400,00	585900,00	592900,00	598100,00	602300,00	605600,00	610700,00	615800,00	620900,00	623500,00	626100,00	628700,00	631300,00	634000,00	636600,00
2	998,50	999,00	999,20	999,20	999,30	999,30	999,40	999,40	999,40	999,40	999,40	999,40	999,40	999,50	999,50	999,50	999,50	999,50	999,50
3	167,00	148,50	141,10	137,10	134,60	132,80	131,60	130,60	129,90	129,20	128,30	127,40	126,40	125,90	125,40	125,00	124,50	124,00	123,50
4	74,14	61,25	56,18	53,44	51,71	50,53	49,66	49,00	48,47	48,05	47,41	46,76	46,10	45,77	45,43	45,09	44,75	44,40	44,05
5	47,18	37,12	33,20	31,09	29,75	28,84	28,16	27,64	27,24	26,92	26,42	25,91	25,39	25,14	24,87	24,60	24,33	24,06	23,79
6	35,51	27,00	23,70	21,92	20,81	20,03	19,46	19,03	18,69	18,41	17,99	17,56	17,12	16,89	16,67	16,44	16,21	15,99	15,75
7	29,25	21,69	18,77	17,19	16,21	15,52	15,02	14,63	14,33	14,08	13,71	13,32	12,93	12,73	12,53	12,33	12,12	11,91	11,70
8	25,42	18,49	15,83	14,39	13,49	12,86	12,40	12,04	11,77	11,54	11,19	10,84	10,48	10,30	10,11	9,92	9,73	9,53	9,33
9	22,86	16,39	13,90	12,56	11,71	11,13	10,70	10,37	10,11	9,89	9,57	9,24	8,90	8,72	8,55	8,37	8,19	8,00	7,81
10	21,04	14,91	12,55	11,28	10,48	9,92	9,52	9,20	8,96	8,75	8,45	8,13	7,80	7,64	7,47	7,30	7,17	6,94	6,76
11	19,69	13,81	11,56	10,35	9,58	9,05	8,66	8,35	8,12	7,92	7,63	7,32	7,01	6,85	6,68	6,52	6,35	6,17	6,00
12	18,64	12,97	10,80	9,63	8,89	8,38	8,00	7,71	7,48	7,29	7,00	6,71	6,40	6,25	6,09	5,93	5,76	5,59	5,42
13	17,81	12,31	10,21	9,07	8,35	7,86	7,49	7,21	6,98	6,80	6,52	6,23	5,93	5,78	5,63	5,47	5,30	5,14	4,97
14	17,14	11,78	9,73	8,62	7,92	7,43	7,08	6,80	6,58	6,40	6,13	5,85	5,56	5,41	5,25	5,10	4,94	4,77	4,60
15	16,59	11,34	9,34	8,25	7,57	7,09	6,74	6,47	6,26	6,08	5,81	5,54	5,25	5,10	4,95	4,80	4,64	4,47	4,31
16	16,12	10,97	9,00	7,94	7,27	6,81	6,46	6,19	5,98	5,81	5,55	5,27	4,99	4,85	4,70	4,54	4,39	4,23	4,06
17	15,72	10,66	8,73	7,68	7,02	6,56	6,22	5,96	5,75	5,58	5,32	5,05	4,78	4,63	4,48	4,33	4,18	4,02	3,85
18	15,38	10,39	8,49	7,46	6,81	6,35	6,02	5,76	5,56	5,39	5,13	4,87	4,59	4,45	4,30	4,15	4,00	3,84	3,67
19	15,08	10,16	8,28	7,26	6,62	6,18	5,85	5,59	5,39	5,22	4,97	4,70	4,43	4,29	4,14	3,99	3,84	3,68	3,51
20	14,82	9,95	8,10	7,10	6,46	6,02	5,69	5,44	5,24	5,08	4,82	4,56	4,29	4,15	4,00	3,86	3,70	3,54	3,38
21	14,59	9,77	7,94	6,95	6,32	5,88	5,56	5,31	5,11	4,95	4,70	4,44	4,17	4,03	3,88	3,74	3,58	3,42	3,26
22	14,38	9,61	7,80	6,81	6,19	5,76	5,44	5,19	4,99	4,83	4,58	4,33	4,06	3,92	3,78	3,63	3,48	3,32	3,15
23	14,19	9,47	7,67	6,69	6,08	5,65	5,33	5,09	4,89	4,73	4,48	4,23	3,96	3,82	3,68	3,53	3,38	3,22	3,05
24	14,03	9,34	7,55	6,59	5,98	5,55	5,23	4,99	4,80	4,64	4,39	4,14	3,87	3,74	3,59	3,45	3,29	3,14	2,97
25	13,88	9,22	7,45	6,49	5,88	5,46	5,15	4,91	4,71	4,56	4,31	4,06	3,79	3,66	3,52	3,37	3,22	3,06	2,89
26	13,74	9,12	7,36	6,41	5,80	5,38	5,07	4,83	4,64	4,48	4,24	3,99	3,72	3,59	3,44	3,30	3,15	2,99	2,82
27	13,61	9,02	7,27	6,33	5,73	5,31	5,00	4,76	4,57	4,41	4,17	3,92	3,66	3,52	3,38	3,23	3,08	2,92	2,75
28	13,50	8,93	7,19	6,25	5,66	5,25	4,93	4,69	4,50	4,35	4,11	3,86	3,60	3,46	3,32	3,18	3,02	2,86	2,69
29	13,39	8,85	7,12	6,19	5,59	5,18	4,87	4,64	4,45	4,29	4,05	3,80	3,54	3,41	3,27	3,12	2,97	2,81	2,64
30	13,29	8,77	7,05	6,12	5,53	5,12	4,82	4,58	4,39	4,24	4,00	3,75	3,49	3,36	3,22	3,07	2,92	2,76	2,59
40	12,61	8,25	6,60	5,70	5,13	4,73	4,44	4,21	4,02	3,87	3,64	3,40	3,15	3,01	2,87	2,73	2,57	2,41	2,23
60	11,97	7,76	6,17	5,31	4,76	4,37	4,09	3,87	3,69	3,54	3,31	3,08	2,83	2,69	2,55	2,41	2,25	2,08	1,89
120	11,38	7,32	5,79	4,95	4,42	4,04	3,77	3,55	3,38	3,24	3,02	2,78	2,53	2,40	2,26	2,11	1,95	1,76	1,54
?	10,83	6,91	5,42	4,62	4,10	3,74	3,47	3,27	3,10	2,96	2,74	2,51	2,27	2,13	1,99	1,84	1,66	1,45	1,00