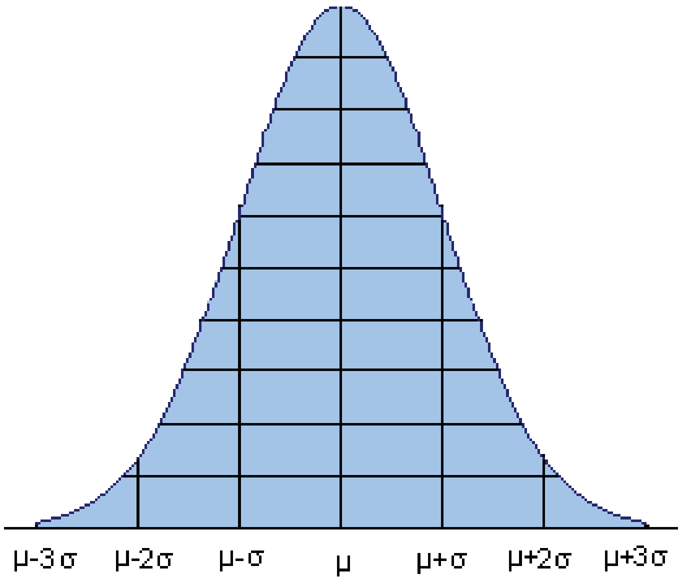
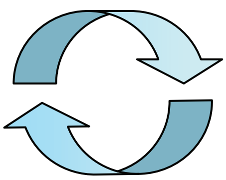
QUALITÄTSSICHERUNG in der ANALYTIK



Kalibrieren von Messgeräten
Einführung in die Grundlagen der mathematischen Statistik
Gesetze der Fehlerfortpflanzung an Beispielen
Schätzung der Messunsicherheit am praktischen Beispiel

Betrieb

Ausbildungsrahmenplan Nr. 7.5



Berufsschule

Rahmenlehrplan Lernfeld 7

1. Einleitung

Eine wesentliche messtechnische Erfahrung ist, dass beim Vergleich von Messwerten neben dem eigentlichen Wert auch eine Angabe über seine Verlässlichkeit bzw. seine Qualität benötigt wird. Eine solche Angabe wird sich in jedem Falle auf technisch-wissenschaftliches Wissen stützen, d.h. auf objektive Fakten. Da es sich um ein Urteil handelt, bleibt eine solche Angabe trotzdem subjektiv. Man kann erreichen, dass ein Qualitätsurteil allgemein akzeptiert wird, wenn die Art und Weise transparent ist, mit der das Urteil zustande kommt.

Eine wichtige Voraussetzung für die korrekte Validerung analytischer Methoden ist ein qualifiziertes Messsystem. Die für die Ausbildung in naturwissenschaftlichen Berufen gedachte Einführung in die Grundlagen der mathematischen Statistik erfolgt durch Anwendungsbeispiele. Ausgehend von der Kalibrierung von Labor-Messgeräten, werden die grundsätzlichen Kennzahlen der mathematischen Statistik beschrieben.

2. VERFAHREN Kalibrierung von Messgeräten

2.1 BESTIMMUNGSART Kalibrieren einer Bürette

Von allen Volumenmessgeräten muss im Rahmen der Prüfmittelüberwachung die Genauigkeit und deren Messunsicherheit ermittelt und dokumentiert werden. Da sich die Messgenauigkeit von Volumenmessgeräten infolge verschiedenster Einflüsse verändern kann, werden sie in vorgegebenen Intervallen (etwa alle 1-3 Jahre) einer wiederkehrenden Prüfung unterzogen werden.

Grundlagen: Die Richtigkeit des Volumenmessgerätes wird durch Messen und Wiegen des vorgegebenen Nennvolumens überprüft

Reinigung: Zur Erzielung der angegebenen Volumengenauigkeit muss die Glasoberfläche der zu prüfenden Bürette sauber und fettfrei und in einem einwandfreien Zustand sein.
Es wird empfohlen, sie mit einem Reinigungsmittel von ca. 50°C zu füllen und dies ca. 15 Minuten wirken zu lassen. Nach Auslauf der Waschlösung wird mit Wasser neutral gespült.

Messvorgang: Bürette mindestens 1 Stunde vor der Messung in den Prüfraum legen.
Prüftemperatur (Prüfflüssigkeit) mit einer Genauigkeit von 0,2 °C bestimmen.
Masse des Wägegefäßes ermitteln. (W_1). Barometerstand messen
Die senkrecht eingespannte Bürette blasenfrei mit Wasser füllen und Nullpunkt einstellen.
Das Wasser bis etwa 5 mm oberhalb des untersten Teilstriches in das austarierte Wägegefäß ablaufen lassen (Ablaufzeit 35 – 45 s).Nach der Wartezeit von 30 Sekunden (auf der Stoppuhr ablesen) den Meniskus exakt auf den Teilstrich des Nennvolumens einstellen und die Bürettenspitze an der Gefäßinnenwand abstreifen.
Erneut das Gewicht des Wägegefäßes bestimmen. (W_2)
Dieser Vorgang ist mindestens siebenmal zu wiederholen.

Auswertung:

1. Berechnen des Volumens der Bürette in mL

$$V_{20^o} = \left(W_1 - W_2\right) \times z$$

2. Berechnen der Standardabweichung in mL (siehe 3.2.6) mit der Prüfung auf grobe Messfehler (siehe 5.2). Gegebenenfalls wird der fehlerhafte Wert gestrichen und durch eine neue Messung ergänzt.
3. Aus der Standardabweichung berechnet sich der Variationskoeffizient (siehe 3.2.7)
4. Prüfung der Richtigkeit: Vergleich des Sollwertes mit dem Ergebnis der Messung. Das ermittelte Volumen muss innerhalb der vom Hersteller angegebenen Fehlergrenze liegen.
5. Eintragen der Ergebnisse in das Prüfprotokoll (siehe 2.3)

Der Faktor "z" ist der nachfolgenden Tabelle „Faktor z“ zu entnehmen.
Er berücksichtigt für alle Volumenmessgeräte - ausgenommen Messkolben > 250 ml - die Parameter: Dichte des Justiergewichtes der Waage, Dichte der Luft in Abhängigkeit von Luftdruck, Temperatur und einer rel. Luftfeuchte von 40 - 90 %, Dichte des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur sowie den kubischen Ausdehnungskoeffizient des Volumenmessgerätes für den Werkstoff DURAN ®

Tabelle „Faktor z“

Prüftemperatur [°C]	Faktor "z" [ml/g] unterer Luftdruckbereich 980 bis 1000 hPa	mittlerer Luftdruckbereich 1000 bis 1020 hPa	oberer Luftdruckbereich 1020 bis 1040 hPa
	Werkstoff: Glas (DURAN)		
15,0	1,00200	1,00202	1,00204
15,5	1,00207	1,00209	1,00211
16,0	1,00214	1,00216	1,00218
16,5	1,00222	1,00224	1,00226
17,0	1,00230	1,00232	1,00234
17,5	1,00238	1,00240	1,00242
18,0	1,00246	1,00248	1,00251
18,5	1,00255	1,00257	1,00260
19,0	1,00264	1,00266	1,00268
19,5	1,00274	1,00276	1,00278
20,0	1,00283	1,00285	1,00287
20,5	1,00293	1,00295	1,00297
21,0	1,00303	1,00305	1,00307
21,5	1,00313	1,00316	1,00318
22,0	1,00321	1,00323	1,00325
22,5	1,00335	1,00337	1,00339
23,0	1,00346	1,00348	1,00350
23,5	1,00358	1,00360	1,00362
24,0	1,00369	1,00371	1,00373
24,5	1,00381	1,00383	1,00385
25,0	1,00393	1,00395	1,00397
25,5	1,00405	1,00408	1,00410
26,0	1,00418	1,00420	1,00422
26,5	1,00431	1,00433	1,00435
27,0	1,00444	1,00446	1,00448
27,5	1,00457	1,00459	1,00461
28,0	1,00471	1,00473	1,00475
28,5	1,00485	1,00487	1,00489
29,0	1,00499	1,00501	1,00503
29,5	1,00513	1,00515	1,00517
30,0	1,00527	1,00529	1,00531

Beispiel: Kalibrieren einer 50,00 mL Bürette

Folgende Messergebnisse wurden ermittelt:

SOLL-Volumen [mL]	gewogene Masse [g]	Berechnetes Volumen [mL]
50,00	49,9500	50,0914
	49,8500	49,9911
	49,9000	50,0412
	49,9560	50,0974
	49,8500	49,9911
	49,9630	50,1044
	49,8540	49,9951
	49,8423	49,9834
	49,8925	50,0337
	49,8421	49,9831

Variationskoeffizient

Ein vereinfachter Ausreißer-Test (siehe 5.2) ergab: grobe Fehler wurden nicht erkannt.
Kein Einzelwert weicht stärker als 2 * s vom Mittelwert ab.

Es folgt die Berechnung des Mittelwertes, der Standardabweichung, des Variationskoeffizienten und schließlich die Volumenbestimmung aus dem Mittelwert der ausgewogenen Massen und des Faktors z (z = 1,00283 mL/g; Messtemperatur: 20°C; Luftdruck: 995 hPa).

Anzahl der Messwerte	10	
Mittelwert V_{20}	50,031	mL
Standardabweichung	0,0501	mL
Variationskoeffizient	0,100	%

Wie unter 6.4 näher beschrieben, wird nun geprüft, ob der gefundene Mittelwert V_{20} mit dem Sollvolumen übereinstimmt:

a) berechnen der Prüfgröße τ nach: $\left|\frac{\bar{x} - [x]}{s}\right| \times \sqrt{n}$
b) die Integralwerte t der t-Verteilung mit f = n – 1 der Tabelle 9.3 entnehmen
c) Bewertung des Ergebnisses

Sollvolumen [x]	50,00	mL		
Istvolumen $\bar{x}$	50,03	mL		
Fehler	0,03	mL	=	0,07%

Prüfgröße τ =	1,96
t (P=95;f) =	2,26
t (P=99;f) =	3,25

Ergebnis: Da die berechnete Prüfgröße τ kleiner als t(p=95;9) ist, liegt kein Unterschied zwischen gefundenem Mittelwert V_{20} und dem Sollvolumen vor.

Der Vergleich mit der Herstellerangabe zeigt, dass die Angaben eingehalten werden.

Auszug aus DIN 12 700 für 50 mL Büretten :

	Ablaufzeit in s	Fehlergrenzen in mL
Bürette (Klasse AS) 50 mL	35 - 45	+/- 0,05
Bürette (Klasse A) 50 mL	105 - 150	+/- 0,05
Bürette (Klasse B) 50 mL	35 - 150	+/- 0,1

2.2 BESTIMMUNGSART Kalibrieren einer Pipette

Die Kalibrierung einer Pipette erfolgt sinngemäß wie unter 2.1 beschrieben.

Beispiel : Kalibrieren einer 25,00 mL Pipette

SOLL-Volumen [mL]	gewogene Masse [g]	Berechnetes Volumen [mL]
25,00	24,8500	24,9285
	24,7500	24,8282
	24,5600	24,6376
	24,5900	24,6677
	24,5700	24,6476
	24,6800	24,7580
	24,6900	24,7680
	24,6854	24,7634
	24,9578	
	24,5923	24,6700

Ein vereinfachter Ausreißer-Test (siehe 5.2) ergab: der Wert 24,9578 g weicht stärker als 2 * s vom Mittelwert ab. Er wird in diesem Fall nicht berücksichtigt.

Es folgt die Berechnung des Mittelwertes, der Standardabweichung, des Variationskoeffizienten und schließlich die Volumenbestimmung aus dem Mittelwert der ausgewogenen Massen und des Faktors z (z = 1,00316 mL/g; Messtemperatur: 21,5°C; Luftdruck: 1012 hPa).

Anzahl der Messwerte	9	
Mittelwert V_{20}	24,741	mL
Standardabweichung	0,0962	mL
Variationskoeffizient	0,389	%

Wie unter 6.4 näher beschrieben, wird nun geprüft, ob der gefundene Mittelwert V_{20} mit dem Sollvolumen übereinstimmt:

a) berechnen der Prüfgröße τ nach: $\left|\frac{\bar{x} - [x]}{s}\right| \times \sqrt{n}$

b) die Integralwerte t der t-Verteilung mit f = n – 1 der Tabelle 9.3 entnehmen

c) Bewertung des Ergebnisses

Sollvolumen	25,00	mL		
Istvolumen	24,74	mL		
Fehler	-0,26	mL	=	-1,04%

Prüfgröße τ =	8,11
t (P=95;f)	2,31
t (P=99;f)	3,36

Ergebnis: Da die berechnete Prüfgröße τ größer als t(p=99;8) ist, liegt ein eindeutiger Unterschied zwischen gefundenem Mittelwert V_{20} und dem Sollvolumen vor.

Der Vergleich mit der Herstellerangabe zeigt, dass die Angaben nicht eingehalten werden.

Auszug aus DIN-Normen für Laborgeräte:

Nennvolumen in mL	Ablaufzeit in s	Fehlergrenzen in mL
Vollpipetten (Klasse AS) :		
10	8 - 12	+/- 0,020
20	9 - 13	+/- 0,030
25	10 -15	+/- 0,030
50	13 -18	+/- 0,050

2.3 Prüfprotokoll

1.	**Volumenmessgerät, Klasse A/AS, konformitätsbescheinigt**			
	Seriennummer			
	Warenzeichen	Blaubrand	Sonstige	
	Justierung:	IN	EX	Sonstiges
	Nennvolumen/Teilung			
	Fehlergrenzen:			
	Werkstoff	AR-Glas	Duran-Glas	Sonstiges
	Anwendereigene Kennzeichnung			
2.	**Beschädigungen:**	Keine	Art der Beschädigung	
3.	**Prüfbedingungen:**			
	Prüftemperatur °C	Luftdruck in hPa	Waage Geräte-Nr.	Thermometer Geräte-Nr.
4.	**Berechnung: $V_{20} = (W_2 - W_1) * z$**			

Wägewert Nr.	**Wägewert W_2 (Brutto)**	**Wägewert W_1 (Tara)**	**Differenz** $W_2 - W_1$ **(Netto)**	*** Faktor z**	**Volumen V_{20}**
X_1					
X_2					
X_3					
X_4					
X_5					
X_6					
X_7					
X_8					
X_9					
X_{10}					
			Mittelwert		
			Standardabeichung s =		
			Vertrauensbereich in % =		

Bestanden :		**Innerhalb Fehlergrenze**
Nicht best. :		**Außerhalb Fehlergrenze**

Datum : **Prüfer:**

3. Statistische Kennzahlen

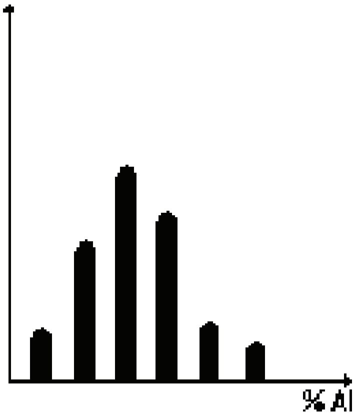
3.1 Mittelwerte

Bei der Auswertung von Analysenergebnissen werden fast ausschließlich das arithmetische bzw. geometrische Mittel sowie der Zentralwert benutzt.

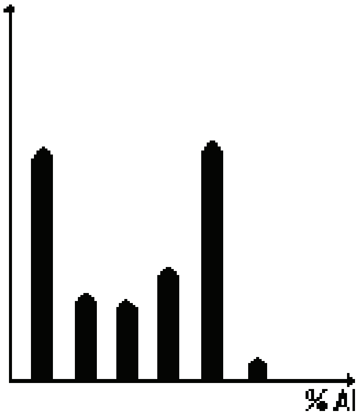
Es darf nicht vergessen werden, dass der Mittelwert nur in Verbindung mit Streuungsmaßen (Unsicherheitsintervallen) aussagekräftig ist. Deshalb soll er möglichst nie allein angegeben werden.

Mittelwerte sollen nicht aus mehrgipfligen Verteilungen wie unter 2. dargestellt berechnet werden, sondern die Häufigkeitsverteilung soll in etwa wie in 1. dargestellt aussehen.

1.



2.



Es sollen mindestens vier Einzelwerte zugrunde liegen - besser mehr als acht.

Ein auffallend kleiner oder großer Messwert in einer Messreihe darf nur weggelassen werden, wenn er sicher als Ausreißer nachgewiesen werden kann - siehe 5.2. Subjektives Streichen ist immer riskant. Besser ist es, anstelle des riskanten Wertes mindestens drei weitere Werte einzusetzen.

3.1.1 Das arithmetische Mittel

Sofern ausreichend viele Messungen vorliegen, stellt das arithmetische Mittel ($\bar{x}$)in den meisten Fällen eine gute Näherung für den Mittelwert in der Grundgesamtheit μ dar.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + ...+ x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

Eigenschaften: Die Summe der Abweichungen aller Werte von $\bar{x}$ ist gleich Null $\approx \sum (x_i - \bar{x}) = 0$
Die Summe der unteren Hälfte ist gleich der Summe der oberen Hälfte.

Nachteil : Bei wenigen Werten können Extremwerte den Mittelwert stark verzerren.
Beispiel : Bei einer Stichprobe wurden fünf Messwerte ermittelt :

$x_1 = 2,1$; $x_2 = 2,7$; $x_3 = 1,7$; $x_4 = 2,0$; $x_5 = 2,2$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{5} = 1/5x_i = 1/5 * 10,7 = \underline{2,1}$$

3.1.2 Das geometrische Mittel

Das geometrische Mittel G ist nicht bestimmbar, wenn einer der Werte negativ oder 0 ist.
G von n Werten ist die n-te Wurzel aus dem Produkt der n Werte.

$$G = \sqrt[n]{x_1 \times x_2 \times ......x_i}$$

Beispiel : Bei einer Stichprobe wurden fünf Messwerte ermittelt :
$x_1 = 3{,}1$; $x_2 = 3{,}7$; $x_3 = 3{,}8$; $x_4 = 3{,}8$; $x_5 = 3{,}9$

$$G = \sqrt[5]{645{,}94} = 3{,}7$$

Anwendung : Manche Analysenverfahren liefern die Logarithmen der gesuchten Gehalte. Zur Bestimmung des Mittelwertes müssen in diesem Fall die Logarithmen benutzt werden. Mit f(x) = lg x erhält man:

$$G_{lg} = (\lg x_1 + \lg x_2 + ... + \lg x_n) / n = \lg G$$

Hier ist also das geometrische Mittel anzugeben. Sein numerischer Wert ist stets kleiner als das arithmetische Mittel. Der Unterschied ist normalerweise vernachlässigbar klein.

Beispiel : Die spektroskopische Sn - Bestimmung ergab :

$x_1 = 0{,}192$ % Sn	Man transformiert	$x_1 = 0{,}283$
$x_2 = 0{,}243$ % Sn	die Werte nach	$x_2 = 0{,}386$
$x_3 = 0{,}157$ % Sn	x = lg 10 x	$x_3 = 0{,}196$
$x_4 = 0{,}255$ % Sn	und erhält	$x_4 = 0{,}407$
$x_5 = 0{,}319$ % Sn		$x_5 = 0{,}504$
		$G_{lg} = 0{,}355$
$\underline{\bar{x} = 0{,}233}$ % Sn		$\underline{G = 0{,}227}$ % Sn

Man sieht: $\bar{x} \sim G$

3.1.3 Zentralwert oder Median

Ordnet man alle Werte der Größe nach und nimmt bei n = ungerade den mittleren Wert und bei n = gerade den Mittelwert der beiden mittleren, erhält man den Zentralwert oder Median M.

Vorteil : Leicht bestimmbar; Extremwerte verzerren nicht den Mittelwert.
Gerade deshalb besonders für wenige Werte gut geeignet.

Beispiel :

$x_1 = 0{,}625$ % Pb
$x_2 = 0{,}665$ % Pb   M = (0,665 + 0,673) / 2
$x_3 = 0{,}673$ % Pb   <u>M = 0,669 %</u>
$x_4 = 0{,}680$ % Pb

Ergebnis : $\bar{x} = 0{,}661$ % Pb ist wegen des x_1 - Wertes, wahrscheinlich zu klein.

Bei symmetrischer Verteilung oder bei n = groß ist der Unterschied zwischen $\bar{x}$ und M sicherlich klein. Eine große Differenz deutet auf eine schiefe Verteilung der Messwerte oder auf abseits liegende Randwerte hin.

3.2 Streuungsmaße

3.2.1 Allgemeines

Es ist eine grundlegende Erfahrung der Messtechnik, dass eine Messung kein exaktes Ergebnis liefert. Das Ergebnis ist vielmehr mit einer Unsicherheit behaftet. Zur Charakterisierung des Zahlenmaterials ist es notwendig, die Streuung der Verteilung der Einzelwerte zu berechnen.

Eine Messabweichung besteht aus zwei Komponenten, diese werden die zufällige und die systematische Komponente genannt.

3.2.2 Zufällige Abweichung

Zufällige Messabweichungen stammen aus unvorhersehbaren Schwankungen von Einflussgrößen. Die Wirkungen dieser Schwankungen rufen bei wiederholten Beobachtungen Streuungen der Messgröße hervor. Der zufällige Fehler eines analytischen Ergebnisses kann durch Korrekturen nicht aufgehoben, doch durch wiederholte Durchführung der Messung reduziert werden.

Dabei ist zu beachten, dass die experimentelle Standardabweichung des arithmetischen Mittelwertes ein Maß ist für die Unsicherheit des Mittelwertes bezugnehmend auf einige zufällige Effekte. Der genaue Wert des zufälligen Fehlers, bezogen auf das Mittel kann niemals bekannt sein.

3.2.3 Systematische Abweichung

Eine systematische Messabweichung wird als der Teil der Messabweichung definiert, der im Laufe mehrerer Analysen an derselben Messgröße konstant bleibt oder auf eine vorhersehbare Art variiert. Er ist unabhängig von der Zahl der Messungen und kann daher nicht durch oftmaliges Messen unter konstanten Messbedingungen reduziert werden.

Konstante systematische Abweichungen, sind für einen gegebenen Messwert konstant, können aber mit der Größe des Messwertes variieren.
Beispiel: Verzicht auf eine Blindprobe oder Ungenauigkeiten in einer Mehrpunktkalibrierung,

Nicht konstant systematische Abweichungen werden hervorgerufen durch Einflüsse, die sich in ihrer Größe systematisch während einer Analysenserie verändern.
Beispiele:
- Unzulängliche Kontrolle der Versuchsbedingungen, verursachen systematische Fehler, die nicht konstant sind.
- Eine kontinuierliche Erhöhung der Temperatur während der chemischen Analyse einer Probenserie kann zu einer fortschreitenden Veränderung der Ergebnisse führen.
- Sensoren und Sonden, die während der Dauer des Experimentes altern, können eben so nichtkonstante systematische Fehler hervorrufen.

Das Ergebnis einer Messung muss auf alle erkannten signifikanten systematischen Fehler hin korrigiert werden.

3.2.4 Grobe Abweichung

Eine weitere Art von Messabweichung, die als extremer Fall einer zufälligen Messabweichung betrachtet werden kann, ist die grobe Messabweichung. Abweichungen dieses Typs machen Messungen ungültig und rühren entweder von menschlichem Versagen oder einer Fehlfunktion von Instrumenten her. Typische Beispiele für diese Art von Messabweichungen sind Luftblasen in der Durchflusszelle eines Spektralphotometers oder auch einfach mangelhafte Konzentration des Prüfers während des Messens.

Messungen, für die solche Abweichungen erkannt worden sind, müssen verworfen werden; sie dürfen unter keinen Umständen in eine statistische Analyse aufgenommen werden.
Grobe Fehler sind nicht immer offensichtlich; üblicherweise ist es bei Vorhandensein einer ausreichenden Zahl an Wiederholungsmessungen angemessen, einen Ausreißer-Test anzuwenden, um auf verdächtige Messergebnisse zu prüfen. Jedes positive Ergebnis eines solchen Tests sollte mit Vorsicht betrachtet werden und der Urheber des Resultates, wenn möglich, zum Zwecke der Bestäti-

gung konsultiert werden. Es ist generell unklug, einen Wert aus rein statistischen Gründen zu verwerfen.

3.2.5 Die Spannweite

Ein sehr grobes Streuungsmaß ist die Spannweite R. Sie ist die Differenz zwischen dem größten und kleinsten Wert ($R = x_{max} - x_{min}$) einer Messreihe und hat - wenn überhaupt - nur für Stichproben geringen Umfanges Bedeutung. Da nur zwei Messwerte herangezogen werden, liegt der Nachteil der Spannweite darin, dass die Verteilung der Messwerte hierbei nicht berücksichtigt wird.
Damit ist die Spannweite für eingehende Untersuchungen der Streuung nicht geeignet.

3.2.6 Die Standardabweichung

Meist weiß man aus speziellen Kenntnissen bzw. grundsätzlichen Überlegungen, dass Werte nahe der Mitte des Unsicherheitsintervalls wahrscheinlicher sind als Werte nahe den Grenzen. Die Standardabweichung ist das in der Analytik fast ausnahmslos benutzte Streumaß, mit dem der zufällige Fehler der Analysenmethode charakterisiert wird. Sie ist die beste Näherung für die entsprechende Größe σ in der Grundgesamtheit. Die Standardabweichung s einer Stichprobe ist definiert durch:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{n}\left((x_i - \bar{x})^2\right)}{n-1}}$$

Dabei wird die im Nenner stehende Größe n - 1 als die Zahl der Freiheitsgrade (f) bezeichnet. Man kann sie als Zahl der Kontrollmessungen ansehen, die das aus einer Messung gewonnene Ergebnis bestätigen soll. Eine Anzahl von mehr als acht Wiederholungsmessungen führt in der Praxis schon zu recht verlässlichen Werten. (siehe hierzu auch Ausreißertest)

Das Quadrat der Standardabweichung (s^2 oder σ^2) wird als **Varianz** bezeichnet.

Beispiel: Der Mangan-Gehalt eines Erzes wurde untersucht. Es wurden gefunden:

1. 0,69 % Mn	6. 0,69 % Mn	
2. 0,66 % Mn	7. 0,68 % Mn	
3. 0,68 % Mn	8. 0,70 % Mn	<u>s = 0,012 % Mn</u>
4. 0,67 % Mn	9. 0,68 % Mn	$s^2 = 1,4 * 10^{-4}$ %
5. 0,67 % Mn	10. 0,67 % Mn	(mit $\bar{x}$ = 0,68%)

3.2.7 Die relative Standardabweichung

Die Standardabweichung ist ein absolutes Streuungsmaß. Ihr Wert hängt damit von der Dimension der Einzelwerte ab. Ein Vergleich mit anderen Messreihen ist somit nicht möglich.

Um verschiedene Grundgesamtheiten und ihre Streuungen vergleichen zu können, wird die relative Streuung als relative Standardabweichung (RSD) oder auch **Variationskoeffizient** (VK) berechnet:

$$\text{RSD (oder VK)} = s \,/\, \bar{x} \; * \; 100$$

Beispiel (von 3.2.6): RSD = 0,012 / 0,68 * 100 = 1,8 % Mn

3.2.8 Sonderfälle

Wenn man von den Werten einer Größe nur weiß, dass sie zwischen einer unteren (a_u) und einer oberen (a_o) Grenze liegen, sind alle Werte zwischen diesen Grenzen gleichberechtigt. Diese magere Kenntnis führt dann zu einer rechteckförmigen Verteilung.

Die dem Messwert beigeordnete Standardabweichung s(x) ergibt sich aus der Halbweite

$\Delta a = ½ (a_o – a_u)$ des Variabilitätsintervalls zu:

$$s(x) = \Delta a / \sqrt{3}$$

Eine rechteckförmige Verteilung wird man als Verteilung der Werte bei digitalen Anzeigen annehmen. Die halbe digitale Auflösung (halber Quantifizierungsschritt) um den angezeigten Wert definiert die untere bzw. obere Grenze, bei der die Anzeige zum jeweils benachbarten Wert springt.

Beispiel : Ein 10-ml-Messkolben ist auf ± 0,2 mL zertifiziert.
Die Standardabweichung beträgt 0,2 / √3 = ca. 0,11 mL.

4. Theoretische Verteilungen

Beim systematischen Ordnen von Messwerten und graphischen Darstellungen können verschiedene Häufigkeitsverteilungen auftreten. Die Gründe dafür sind vielseitig. Z.B. können asymmetrische, schiefe oder exzessive Häufigkeitsverteilungen auftreten.

Wenn aber allein zufällige Fehler wirksam sind, ergeben sich stets ähnliche Erscheinungsbilder. Bei derartigen Verteilungen liegen immer bestimmte mathematische Gesetzmäßigkeiten zugrunde. Einige dieser Gesetzmäßigkeiten für den Fall der Grundgesamtheit und der Stichprobe wollen wir betrachten.

Wir gehen bei unseren Messungen davon aus, dass mit Hilfe einzelner Bestimmungen mit großer Sicherheit auf die Gesamtheit geschlossen werden kann. Wenn z.B. der Fe-Gehalt eines Erzes bestimmt werden soll, muss dieser Wert aus wenigen Proben ermittelt werden.
Wie wahrscheinlich ist es aber dann, dass dieses Ergebnis dem wahren Wert entspricht?

Dazu benutzen wir die Wahrscheinlichkeitsrechnung. Sie ist mathematisch nicht unkompliziert, aber in der Anwendung mit Rechnern gut möglich.

Die Wahrscheinlichkeitsberechnung geht von zufälligen Ergebnissen aus, also von Ereignissen die unter festgelegten Bedingungen bei einem Versuch auftreten können, aber nicht unbedingt müssen. Das ist bei unseren Analysen (Messungen) der Fall. Es gibt zwar eine genaue Vorschrift die einzuhalten ist, aber das Ergebnis bleibt zufällig, wie Parallelbestimmungen zeigen.
Welche Wahrscheinlichkeiten ergeben sich für Einzelwerte bei unseren Messungen?
Wie wahrscheinlich ist es, den ”wahren” Wert einer Probe zu ermitteln ?
Zur Klärung dieser Frage benutzen wir die wichtigste Häufigkeitsverteilung, die „Gaußverteilung):

4.1 Gaußverteilung

Die Gaußverteilung oder Normalverteilung setzt voraus, dass sehr viele Messdaten vorliegen ($n \longrightarrow \infty$). Sie lautet:

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

Sind die Parameter μ und σ bekannt, ist y nur die Funktion von x. Damit bestimmt σ die Form der Kurve; d.h. für ein kleines σ ist die Normalverteilung hoch und schmal, für ein großes σ flach und breit. Die Normalkurve ist symmetrisch. Die Fläche unter der Kurve entspricht der Gesamtwahrscheinlichkeit und besitzt den Wert 1 = 100%.
Die meisten Resultate unserer Messverfahren folgen dieser Verteilung.

In der standardisierten Normalverteilung ist $\mu = 0$ und $\sigma = 1$.
Daraus folgt, wenn $t = (x - \mu) / \sigma$ ist :

$$\phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} * e^{-1/2\,t^2}$$

Da t in dieser Form die einzige Variable ist, können die t-Werte dieser Funktion leicht berechnet werden. Der t-Wert gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Wert x nicht weiter als ± t von μ entfernt ist. Oder anders : $t = 1 \sim 1\,\sigma$; $t = 2 \sim 2\,\sigma$ usw.

Dabei umfasst $1\,\sigma$ = 68,26%, $2\,\sigma$ = 95,44% und $3\,\sigma$ = 99,73% aller Werte.
Eine Wahrscheinlichkeit von 90% ≅ 1,65 σ; 95% ≅ 1,96σ, 99%≅ 2,58σ und 99,9% ≅ 3,29σ.

4.2 t-Verteilung

Die Gaußverteilung gilt wie beschrieben nur für den Fall einer sehr großen Anzahl von Messwerten. Bei einer kleineren Zahl von Werten weicht die Verteilungsdichte von dieser Normalverteilung mehr oder weniger ab. Diese Unsicherheit wird in der mathematischen Statistik mit einer modifizierten Verteilung - der t-Verteilung (nach W.S.Goset, unter dem Pseudonym "Student") - abgefangen.

Diese unterscheidet sich von der Normalverteilung dadurch, dass Höhe und Breite der Kurven vom Freiheitsgrad f der zugehörigen Standardabweichung abhängt. Je niedriger die Zahl der Freiheitsgrade f liegt, desto flacher verläuft bei gleicher Standardabweichung die Kurve.
Für $f \longrightarrow \infty$ geht die t-Verteilung in die Normalverteilung über.

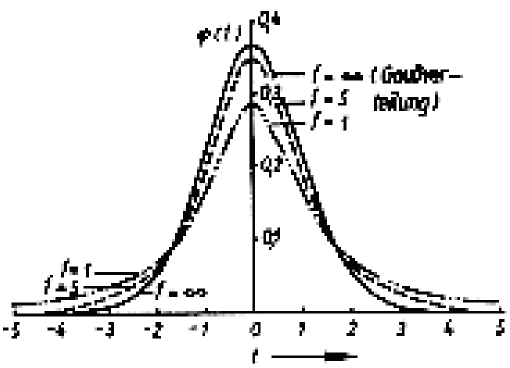


Bild 1
t-Verteilung für f = 1 und f = 5
sowie Gaußverteilung (f = ∞)

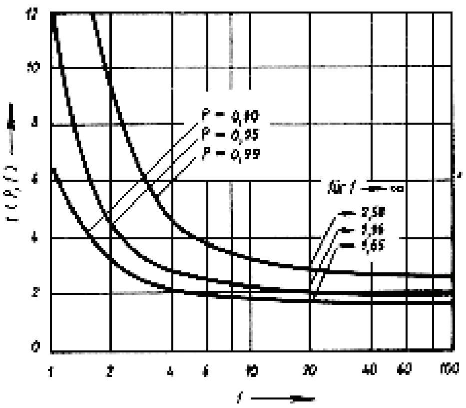


Bild 2
Integralgrenzen t(P,f) der t-Verteilung
in Abhängigkeit vom Freiheitsgrad f

Die Integralgrenzen der t-Verteilung werden in Abhängigkeit von der Wahrscheinlichkeit P und dem Freiheitsgrad f für die normierte Verteilung der Tabelle *T-Werte* (siehe Anhang) entnommen.

4.3 F-Verteilung

Wenn aus einer normalverteilten Grundgesamtheit *zwei* Stichproben vom Umfang n_1 und n_2 entnommen werden, berechnet man die Varianzen s_1^2 und s_2^2 mit $f_1 = n-1$ und $f_2 = n - 2$ Freiheitsgraden und bildet:

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

($F > 1$, d.h. s_1^2 ist stets die größere Varianz)

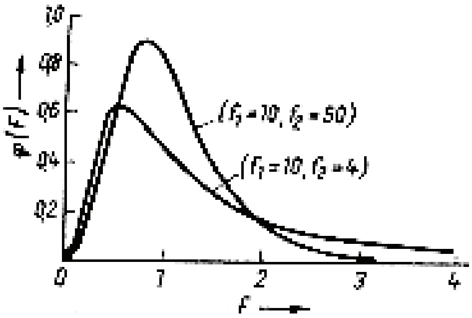


Bild 3
F-Verteilung für (f_1 = 10; f_2 = 4) und für
(f_1 = 10; f_2 = 50) Freiheitsgrade

Die Integralgrenzen der F-Verteilung für die Abhängigkeit von P sowie f_1 und f_2, werden der Tabelle F-Werte entnommen.

5. Beurteilung von Analysenwerten

Zur standardisierten Beurteilung von Messdaten ist es notwendig - neben dem Mittelwert - den Streubereich Δx mit der zugehörigen statistischen Sicherheit P anzugeben.
Man geht wie folgt vor:

5.1 Berechnung des arithmetischen Mittelwertes und der Standardabweichung

Für eine Messreihe wird zunächst der Mittelwert $\bar{x}$ und Standardabweichung s bestimmt:

Beispiel :

x_1 =36,54 mL
x_2 =36,51 mL
x_3 =36,53 mL
x_4 =36,59 mL
x_5 =36,54 mL
x_6 =36,95 mL

$\bar{x}$ = 36,61 mL
s = 0,169 mL

5.2 Ausreißer - Test

Weicht ein Einzelwert auffällig von den anderen Werten ab, ist zu entscheiden, ob dieser Wert ein Ausreißer oder eine „zufällige“ Abweichung ist. Offensichtliche Fehler wie Rechenfehler oder Schreibfehler etc. werden korrigiert. Ist die Auffälligkeit eines Messwertes nicht zu begründen, soll ein Ausreißertest gemacht werden. Er eignet sich ab ca. sechs Werten. Ist ein Messwert danach als Ausreißer erkannt, wird er eliminiert oder besser, durch zwei neue Messwerte ersetzt. Eine wiederholte Anwendung eines Ausreißertests auf die verbliebenen Einzelwerte ist nicht zulässig.

<u>Für n >7 Meßwerte kann x_i dann als Ausreißer betrachtet werden, wenn $\left| \bar{x} - x_i \right|$ > 2 s ist.</u>

Eine präzisere Methode ist der Ausreißer - Test Grubbs bzw. der hier beschriebene nach Nalimov.

Dazu berechnet man eine Prüfgröße r_i und entscheidet, indem man mit den Größen r(95) und r(99) vergleicht.

Prüfgröße r_i =

$$\left| \frac{x_i - \bar{x}}{s} \right| \times \sqrt{\frac{n}{n-1}}$$

(x_i = ausreißerverdächtiger Wert)

Vergleichsgrößen : Integralgrenzen r der r-Verteilung als Funktion des Freiheitsgrades f = n - 2 und den statistischen Sicherheiten (siehe Tabelle R-Werte).

Urteilsbildung :

r_i < r(95)	: Ein Ausreißer ist NICHT feststellbar
r(95) $\leq$ r_i < r(99)	: x_i ist WAHRSCHEINLICH ein Ausreißer
r_i $\geq$ r(99)	: x_i ist EINDEUTIG ein Ausreißer, $\bar{x}$ und s müssen unter Fortlassen von x_i neu berechnet werden

Beispiel von 5.1: n = 6 ; $\bar{x}$ = 36,61mL ; s = 0,169 mL
Ausreißerverdächtig ist x_6 = 36,95 mL
Prüfgröße r_i = 0,34 / 0,169 * 1,095 = 2,20 (r(95) = 1,814; r(99) = 2,051)

Urteil : Da r_i > r(99) , wird x_6 eindeutig als Ausreißer bezeichnet.

Neuberechnung :Für nunmehr n = 5 Werte ergibt $\bar{x}$ = 36,54 mL mit s = 0,030 mL.

5.3 Berechnung des Vertrauensintervalls Δx des Mittelwertes

Das Vertrauensintervall gibt an – in Abhängigkeit von der gewählten Aussage - Sicherheit P – wie viel Prozent aller Einzelmessungen im Bereich von $\bar{x} \pm \Delta x$ zu erwarten sind. Erst mit dieser Angabe erhält man die Information über die Qualität der Messdaten, ohne die Einzelwerte kennen zu müssen.

Wegen der begrenzten Anzahl von Resultaten wird zur Berechnung des Vertrauensintervalls nicht die Gauß-, sondern die t-Verteilung angewandt.

Der Mittelwert wird in folgender Form angegeben: $\bar{x} \pm \Delta x$

$$\Delta x = \frac{t(P,f) \times s}{\sqrt{n_i}}$$

(mit f = n - 1)

Für die Aussage - Sicherheit P wählt man bei Fertigungsanalysen P(95), bei wissenschaftlichen Untersuchungen P(99), bei juristischen oder kapitalintensiven Fragestellungen P(99,9).
Für P(95) bedeutet dies z.B., dass 95% aller Einzelmessungen im Bereich von $\bar{x} \pm \Delta x$ zu erwarten sind

Da die Größe des Vertrauensintervalls nicht nur von P sondern auch von n abhängt, bringt eine große Anzahl von Einzelmessungen eine entsprechend kleinere Streuung für das Endergebnis.

Messergebnisse sind damit in folgender Form anzugeben :

$\bar{x} \pm \Delta x$ (Einheit) ; (s ; P% ; n)

Beispiel von 5.1: n = 5 ; $\bar{x}$ = 36,54 mL ; s = 0,030 mL

für t (95,4) findet man in der t-Tabelle den Wert 2,78. Daraus ergibt sich

$$\Delta x = \frac{2{,}78 \times 0{,}030}{\sqrt{5}} = 0{,}030 mL$$

Ergebnis : 36,54 ± 0,037 mL (s = 0,030mL; P = 95%; n = 5)

Urteil : Die Wahrscheinlichkeit, dass der wahre Wert nicht innerhalb von 36,54 ± 0,037 mL liegt, beträgt nur 5% - oder anders, von 100 Werten liegen 95 innerhalb des berechneten Vertrauensintervalls.

Hinweis : t-Werte mit P(95) lassen sich Näherungsweise berechnen nach :

t ~ 1,96 [1 + 1 / (0,81 * f)]

6. Statistische Prüfverfahren

Statistische Prüfverfahren ermöglichen objektive - von der persönlichen Meinung unbeeinflusste - Interpretationen von Messergebnissen. Dazu stellt man über die zu den Messdaten gehörige Grundgesamtheit eine statistische Hypothese auf. Man bestimmt aus den Ergebnissen der Stichprobe eine Prüfgröße mit der dazugehörigen Prüfverteilung, innerhalb dessen die Prüfgröße mit einer Wahrscheinlichkeit von P zu erwarten ist. Liegt die Prüfgröße außerhalb der Prüfverteilung, so gilt der Unterschied zwischen den beobachteten Größen als signifikant oder statistisch gesichert. Diese Entscheidung ist eine statistische Hypothese. Wird ein Unterschied zwischen zwei Mittelwerten mit der Wahrscheinlichkeit P festgestellt, ist das Risiko, dass die Mittelwerte dennoch einer Grundgesamtheit angehören, gleich 1 - P.

6.1 Vergleich zweier Standardabweichungen (F-Test)

Ziel : Objektive Beurteilung des Unterschiedes zwischen den Standardabweichungen s_1 und s_2 von zwei gleichartigen in sich homogenen Datengruppen mit n_1 bzw. n_2.

Für $n_1 \leq 10$ und $n_2 \leq 10$ ist bei

$|s_1| \leq 1{,}7 * |s_2|$ bzw. $|s_2| \leq 1{,}7 * |s_1|$ ein

UNTERSCHIED NICHT FESTSTELLBAR und der F-Test kann entfallen.

Mathematische Struktur :

	Gruppe 1	Gruppe 2
Anzahl der Einzelwerte	n_1	n_2
Standardabweichungen	s_1	s_2

Prüfgröße $PF = (s_1 / s_2)^2$ mit $s_1^2 > s_2^2$

Vergleichsgrößen : Integralgrenzen F der F-Verteilung (nach Fisher) als Funktion der Statistischen Sicherheit 95 / 99 / 99,9 % und den Freiheitsgraden $f_1 = n_1 - 1$ und $f_2 = n_2 - 1$

Urteilsbildung :

$PF<F(95)$: Ein Unterschied zwischen s_1 und s_2 ist NICHT FESTSTELLBAR
$F(95) \leq PF<F(99)$: s_1 ist WAHRSCHEINLICH GRÖßER bzw. KLEINER als s_2
$F(99) \leq PF<F(99{,}9)$: s_1 ist SIGNIFIKANT GRÖßER bzw. KLEINER als s_2

Folgerung : Bei $PF \geq F(99)$ besteht ein EINDEUTIGER UNTERSCHIED zwischen s_1 und s_2. Eine Zusammenfassung zu einer Gesamtstandardabweichung ist NICHT MÖGLICH.
Bei $PF \geq F(95)$ sind die Aussagen des t-Testes nur (siehe dazu 6.2) BEDINGT BRAUCHBAR.

Beispiel : $n_1 = 48$; $s_1 = 19{,}3$ und $n_2 = 7$; $s_2 = 16{,}9$.
Daraus folgt PF = 1,304
Vergleich : $f_1 = 47$; $f_2 = 6$; F(95) = 3,76; F(99) = 7,10; F(99,9) = 16,33

Urteil: Ein Unterschied zwischen s_1 und s_2 ist nicht feststellbar.

6.2 Vergleich zweier Mittelwerte (t-Test)

Ziel : Objektive Beurteilung des Unterschiedes zwischen den Mittelwerten $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ von zwei gleichartigen in sich homogenen Datengruppen aus n_1 und n_2 Einzeldaten und den Standardabweichungen s_1 und s_2.

Mathematische Struktur :

	Gruppe 1	Gruppe 2
Anzahl der Einzelwerte	n_1	n_2
Mittelwerte	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$
Standardabweichungen	s_1	s_2

Prüfgröße τ (TAU) = $\left|\dfrac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d}\right| \times \sqrt{\dfrac{n_1 \times n_2}{n_1 - n_2}}$

s_d (die durchschnittliche Standardabweichung) wird berechnet nach:

$$s_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \times s^2{}_1 + (n_2 - 1) \times s^2{}_2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Vergleichsgrößen : Integralgrenzen t der t-Verteilung als Funktion des Freiheitsgrades $f = n_1 + n_2 - 2$ und den statistischen Sicherheiten 95 / 99 / 99,9.

Urteilsbildung :

Der Fall (I) gilt, wenn nach 6.1 PF < F(95):

$\tau < t(95)$: Ein Unterschied zwischen $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ ist NICHT FESTSTELLBAR
$t(95) \leq \tau < t(99)$: $\bar{x}_1$ ist WAHRSCHEINLICH GRÖßER bzw. KLEINER als $\bar{x}_2$
$t(99) \leq \tau < t(99{,}9)$: $\bar{x}_1$ ist SIGNIFIKANT GRÖßER bzw. KLEINER als $\bar{x}_2$

Der Fall (II) gilt, wenn nach 6.1 PF $\geq$ F(95):

$\tau < t(95)$: Eine Aussage über den Unterschied ist NICHT MÖGLICH
$\tau \geq t(95)$: $\bar{x}_1$ ist GRÖßER bzw. KLEINER $\bar{x}_2$

Folgerung : Bei $\tau \geq t(99)$ für (I) bzw. bei $\tau \geq t(95)$ für (II) besteht ein EINDEUTIGER UNTERSCHIED zwischen $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$. Damit ist eine Zusammenfassung zu einem Gesamt-Mittelwert ist NICHT ZULÄSSIG.

Beispiel : $n_1 = 48$; $\bar{x}_1 = 3044{,}5$; $s_1 = 19{,}3$ und $n_2 = 7$; $\bar{x}_2 = 3061{,}1$; $s_2 = 16{,}9$
Vergleich: $\tau = 2{,}158$ mit $s_d = 19{,}0$ (nach 6.1 ist PF = 1,3 < F(95) = 3,8);
f = 53 ; t(95) = 2,006; t(99) = 2,672; t(99,9) = 3,484

Urteil : Wegen PF < F(95) gilt Fall (I) : $\bar{x}_1$ ist wahrscheinlich kleiner als $\bar{x}_2$.
Eine Zusammenlegung ist noch zulässig (siehe auch 6.3).

6.3 Zusammenfassung arithmetischer Mittelwerte und Standardabweichungen

Ziel : Zusammenfassung älterer Kenndaten n_1, $\bar{x}_1$, s_1 und aktueller Kenndaten n_2, $\bar{x}_2$, s_2 zu Gesamt-Kenndaten.

Mathematische Struktur :

	alt	aktuell
Anzahl der Einzelwerte	n_1	n_2
Arithmetische Mittelwerte	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$

Standardabweichungen	s_1	s_2

Urteilsbildung : Die Zusammenfassung ist DANN ZULÄSSIG, wenn der F-Test (nach 6.1) eine Prüfgröße PF < F(99) und gleichzeitig der t-Test (nach 6.2) eine Prüfgröße τ < t(99) ergibt.

Zusammenfassung :

Gesamt-Anzahl

$$n = n_1 + n_2$$

Gesamt-Mittelwert

$$\bar{\bar{x}} = 1 / n * [n_1 * \bar{x}_1 + n_2 * \bar{x}_2]$$

Gesamt-Standardabweichung

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\left[(n_1-1) \times s^2{}_1 + (n_2-1) \times s^2{}_2 + K^2\right]}$$

das Korrekturglied K^2 berechnet wird nach:

$$K^2 = 1 / n * n_1 * n_2 * (\bar{x}_1 - \bar{x}_2)^2$$

Beispiel : ältere Daten : $n_1 = 48$; $\bar{x}_1 = 3044{,}5$; $s_1 = 19{,}3$ (siehe 6.2)
aktuelle Daten : $n_2 = 7$; $\bar{x}_2 = 3061{,}1$; $s_2 = 16{,}3$

Ergebnis :

Gesamt-Anzahl	$n = 55$
Gesamt-Mittelwert	$\bar{\bar{x}} = 3046{,}6$
Gesamt-Standardabweichung	$s = 18{,}8$

(K^2 = 1683,42; t(95,54) = 2,005; Δx = 5,08)

Resultat : $\bar{\bar{x}} = 3047 \pm 5{,}1$ (s=18,8; P=95%;n=55)

6.4 Vergleich von arithmetischem Mittelwert und Sollwert

Ziel : Objektive Beurteilung zwischen einem Sollwert [x] und einem Mittelwert $\bar{x}$ einer homogenen Datengruppe mit n Einzelwerten und der Standardabweichung s.

Mathematische Struktur :

Anzahl der Einzeldaten	$n \geq 1$
Arithmetischer Mittelwert	$\bar{x}$
Standardabweichung	s

Sollwert $[x]$

(Sollwerte sind theoretische Grenzen oder festgelegte Konstanten.)

Prüfgröße τ (TAU) = $\left| \frac{\bar{x} - [x]}{s} \right| \times \sqrt{n}$

Vergleichsgrößen : Integralwert t der t-Verteilung als Funktion des Freiheitsgrades f = n - 1 und den statistischen Sicherheiten 95 / 99 / 99,9.

Urteilsbildung :

τ < t(95)	: Ein Unterschied zwischen $\bar{x}_1$ und [x] ist NICHT FESTSTELLBAR
t(95) ≤ τ < t(99)	: $\bar{x}_1$ ist WAHRSCHEINLICH GRÖßER bzw. KLEINER als [x]
t(99) ≤ τ < t(99,9)	: $\bar{x}_1$ ist SIGNIFIKANT GRÖßER bzw. KLEINER als [x]

Folgerung : Bei τ ≥ t(99) besteht ein EINDEUTIGER UNTERSCHIED

Beispiel : Es soll geprüft werden, ob die Mittelwerte $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ sowie deren Mittelwert $\bar{\bar{x}}$ mit dem Sollwert [x] übereinstimmen.

Sollwert :	[x] = 3070
Datengruppe (I) :	n_1 = 48 ; $\bar{x}_1$ = 3044,5 ; s_1 = 19,3
Datengruppe (II) :	n_2 = 7 ; $\bar{x}_2$ = 3061,1 ; s_2 = 16,3

Mittelwerte aus (I) und (II) (siehe dazu 6.3)

(III) : n = 55 ; $\bar{\bar{x}}$ = 3046,6 ; s = 18,8

Vergleich:
(I) τ = 9,153; f = 47; t(95) = 2,011; t(99) = 2,684; t(99) = 3,511
(II) τ = 1,393; f = 6 ; t(95) = 2,45 ; t(99) = 3,71 ; t(99) = 5,96
(III) τ = 9,235; f = 54; t(95) = 2,005; t(99) = 2,670; t(99) = 3,481

Urteil :
(I) $\bar{x}_1$ ist hochsignifikant kleiner als [x]
(II) Ein Unterschied zwischen $\bar{x}_2$ und [x] ist nicht feststellbar
(III) $\bar{\bar{x}}$ ist hochsignifikant kleiner als [x]

7. Fehlerfortpflanzung

Der Zufallsfehler eines Analysenverfahrens setzt sich meist aus mehreren Teilfehlern zusammen. Durch Zusammenwirken mehrerer fehlerhafter Teilgrößen, erhöht sich stets der Zufallsfehler des Gesamtresultates.

Die Gesetze der Fehlerfortpflanzung sind geeignet, optimale Messbedingungen aufzusuchen, um diesen Gesamtfehler klein zu halten.

Bei Summen und Differenzen addieren sich die Varianzen (s^2) der Absolutfehler:

Berechnungsformel	Gesamtfehler
$\left.\begin{array}{l} y = x_1 + x_2 \\ y = x_1 - x_2 \end{array}\right\}$	$s_y^2 = s_{x1}^2 + s_{x2}^2$

Bei Produkten oder Quotienten addieren sich die Varianzen der Relativfehler :

$$\left.\begin{array}{l} y = x_1 * x_2 \\ y = x_1 \;/\; x_2 \end{array}\right\} \qquad \left(\frac{s_y}{y}\right)^2 = \left(\frac{s_{x1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{s_{x2}}{x_2}\right)^2$$

<u>Beispiel 1:</u> Bei der Chloridbestimmung wurden folgende Messwerte erhalten:

Tiegel + AgCl	X	8,3453 g
Tiegel leer	Y	<u>8,0875 g</u>
AgCl	y = X - Y	0,2578 g

Setzt man den Wägefehler mit ± 0,0002 g an, errechnet sich der Absolut-fehler für die Einzelwägung nach s = 0,0002 / √ 3 zu 0,00012 g = 0,12 mg.
Für den Absolutfehler der Differenz gilt: $s_y = \sqrt{(s_x/\sqrt{3})^2 + (s_y/\sqrt{3})^2}$
≈ 0,00016 g = 0,16 mg.

Es folgt: Relativfehler der Einzelwägung mit s_x / X ≈ 0,000014 = 0,0014%.
Relativfehler der Differenz mit s_y / y ≈ 0,00063 = 0,063%.

Urteil: Trotz der guten Präzision der Einzelwägung erhält die Differenz einen vergleichsweise großen Fehler.

<u>Beispiel 2:</u> Aus einer Lösung mit 10^{-2} % Na^+ - Ionen sind Lösungen mit a) 10^{-3} % Na^+ - Ionen und b) 10^{-4} % Na^+ - Ionen herzustellen.

Benutzt werden Vollpipetten von 10 ± 0,02 mL und Messkolben 100 ± 0,10 mL.
(Verdünnungsfaktor f = V_P (V der Vollpipette) / V_M (V des Messkolbens))

Der Relativfehler berechnet sich nach: $\frac{s(f)}{f} = \sqrt{(\frac{s_{VP}}{V_p})^2 + (\frac{s_{VM}}{V_M})^2}$

Es folgt für die Lösung a) mit 10^{-3} % Na^+:

$$\frac{s(f_{10})}{f_{10}} = \sqrt{(\frac{0{,}02}{\sqrt{3}*10})^2 + (\frac{0{,}10}{\sqrt{3}*100})^2} \qquad = \quad 0{,}00129 \sim 0{,}13\% \text{ (rel)}$$

Für die Lösung b) mit 10^{-4} % Na^+, die durch Verdünnen aus der 10^{-3} %-igen Lösung hergestellt wird, verdoppelt sich dieser Fehler zu

s_f / f = 0,0026 = 0,26%.
Würde man dagegen diese Lösung b) durch Abpipettieren von 1± 0,007 mL der Ausgangslösung (mit 10^{-2} % Na^+) und Verdünnen auf 100 mL herstellen, ergibt sich als Relativfehler:

$$\frac{s(f_{100})}{f_{100}} = \sqrt{(\frac{0{,}007/\sqrt{3}}{1})^2 + (\frac{0{,}100/\sqrt{3}}{100})^2} \quad = 0{,}0041 = 0{,}41\ \%\ (\text{rel.}).$$

Urteil: Es ist ratsam, immer dann wenn große Verdünnungsgrade erforderlich sind, die Verdünnungsoperationen in mehreren Teilschritten mit größeren Geräten (50 mL Vollpipette, 500 mL Messk.) durchzuführen (siehe auch Beispiel 3).

<u>Beispiel 3</u> : Verdünnungsstrategie

Aus einer Stammlösung (C_{Stamm}) mit 1000 ± 2 mg/L sollen durch Verdünnung 1 : 20 mindestens 100 mL einer Lösung (C_1) mit 50 mg/L hergestellt werden.
Verglichen werden die

Methoden a) 5 mL Lösung (Pipette) auf 100 mL (Messkolben) und

Methoden b) 50 mL Lösung (Pipette) auf 250 mL (Messkolben) und davon 25 mL (Pipette) auf 100 mL (Messkolben).

Für die 5 mL Pipette mit einer Erzeugerangabe von ± 0,015 mL errechnet sich die Standardabweichung nach s = 0,015 / √3 zu 0,0087 mL.
Die relative Standardabweichung $s_{rel.}$ beträgt danach 0,0087 / 5 = 0,0017 mL.

Für die 25 mL Pipette mit einer Erzeugerangabe von ± 0,030 mL errechnet sich die Standardabweichung nach s = 0,030 / √3 zu 0,017 mL.
Die relative Standardabweichung $s_{rel.}$ beträgt danach 0,017 / 25 = 0,00058 mL.

Für den 100 mL Messkolben mit einer Erzeugerangabe von ± 0,10 mL errechnet sich die Standardabweichung nach s = 0,10 / √3 zu 0,058 mL.
Die relative Standardabweichung $s_{rel.}$ beträgt danach 0,058/100 = 0,00058 mL.

Für den 250 mL Messkolben mit einer Erzeugerangabe von ± 0,15 mL errechnet sich die Standardabweichung nach s = 0,15 / √3 zu 0,087 mL.
Die relative Standardabweichung $s_{rel.}$ beträgt danach 0,087/250 = 0,00035 mL.

Für die Stammlösung 1000 ± 2 mg/ L errechnet sich die Standardabweichung nach s = 2 / √3 = 1,155 mg und daraus die relative Standardabweichung $s_{rel.}$ zu 0,00115 mg.

<u>Die Standardabweichung s für die Verdünnung C_1 nach Methode a) :</u>

$$\frac{s(f_{20})}{f_{20}} = \sqrt{\left(\frac{s(V_{100})}{100}\right)^2 + \left(\frac{s(V_5)}{5}\right)^2} \quad = \quad \sqrt{0{,}00058^2 + 0{,}0017^2} = 0{,}0018$$

s (f_{20}) = 20 * 0,0018 = 0,035

s für die Lösung C_1 nach Methode a) errechnet sich damit zu $C_1 = C_{Stamm}$ / (f_{20}):

$$\frac{s(C_1)}{C_1} = \sqrt{\left(\frac{s(C_{Stamm})}{C_{Stamm}}\right)^2 + \left(\frac{s(f_{20})}{f_{20}}\right)^2} \quad = \quad \sqrt{0{,}00115^2 + 0{,}0018^2} = 0{,}0021$$

Standardabweichung s (C_1) = 50 * 0,0021 = 0,107 mg/L

<u>Die Standardabweichung s für die Verdünnung C_1 nach Methode b) :</u>

$$\frac{s(f_{20})}{f_{20}} = \sqrt{\left(\frac{s(V_{250})}{250}\right)^2 + \left(\frac{s(V_{50})}{50}\right)^2 + \left(\frac{s(V_{100})}{100}\right)^2 + \left(\frac{s(V_{25})}{25}\right)^2}$$

$$\frac{s(f_{20})}{f_{20}} = \sqrt{0{,}00035^2 + 0{,}00058^2 + 0{,}00058^2 + 0{,}00069^2} = 0{,}0011$$

Standardabweichung s (f_{20}) = 20 * 0,0011 = 0,023 mg/L

s für die Lösung C_1 nach Methode b) errechnet sich damit zu C_1 / (f_5 * f_4):

$$\frac{s(C_1)}{C_1} = \sqrt{\left(\frac{s(C_{Stamm})}{C_{Stamm}}\right)^2 + \left(\frac{s(f_{20})}{f_{20}}\right)^2} \quad = \quad \sqrt{0{,}00115^2 + 0{,}0011^2} = 0{,}0016$$

Standardabweichung s (C_1) = 50 * 0,0016 = 0,080 mg/L

Urteil:

Methode b) ist für die Präzision die bessere Methode

8. Schätzung der Messunsicherheit am praktischen Beispiel

Zur Schätzung des Gesamtfehlers (Gesamtunsicherheit (U)) eines Verfahrens ist es notwendig, den Prozess in Einzelschritte zu zerlegen und die Fehler dieser Einzelprozesse (Unsicherheiten (u)) zu ermitteln. Dies soll am praktischen Beispiel gezeigt werden. Dabei werden die nach GUM („Guide to the expression of uncertainty in measurement" empfohlenen Begriffe verwendet.

Beispiel: Es soll der Gehalt einer Salzsäure-Probe (Analyten) mit einer Natronlauge-Maßlösung, $\tilde{c}$(NaOH) = 0,1 mol/L bestimmt werden. Als Titersubstanz wird Oxalsäure verwendet.

Das Gesamtverfahren wird in fünf Teilschritten durchgeführt:

1. Einwaage einer bestimmten Stoffmenge n an Titersubstanz [$(COOH)_2$]
   Bestimmung der Standardunsicherheit von u ($n((COOH)_2)$)
2. Herstellung der NaOH - Maßlösung
3. Bestimmung der Konzentration der NaOH durch Titration mit der Oxalsäure
   Bestimmung der Standardunsicherheit von u (c(NaOH)
4. Entnahme eines aliquoten Teils aus dem Analyten (Salzsäureportion)
   Bestimmung der Standardunsicherheit von u (F_V)
5. Bestimmung der Masse an HCl
   Bestimmung der Standardunsicherheit von u (m(HCl)
6. Berechnen der erweiterte kombinierte Unsicherheit U (m(HCl)

Zu 1. Einwaage einer bestimmten Stoffmenge an Titersubstanz [$(COOH)_2$]

Für eine Verbrauch von ca. 40 mL Maßlösung müssen theoretisch ca. 180 mg $(COOH)_2$ eingewogen werden. Tatsächlich wurden 178,7 mg eingewogen. Die molare Masse von Oxalsäure wird mit 90,035 g/mol angegeben. Die verwendete Oxalsäure hat einen Massenanteil von $w((COOH)_2)$ = 0,9975

Die Stoffmenge für die Einwaage an Titersubstanz berechnet sich nach:

$$n((COOH)_2) = \frac{m((COOH)_2) * w((COOH)_2}{M((COOH)_2)} = \frac{0{,}1787 * 0{,}9975}{90{,}035} = 0{,}001980 \text{ mol}$$

Berechnung der Standardunsicherheit u (n(Oxals.):

Unsicherheit der Einwaage $u(m((COOH)_2)$

Das QS-Protokoll der Waage zeigt bis zu 50 g eine s von ≤ 0,07 mg an. Das gleiche Protokoll zeigt an, dass bei einer Masse die durch Differenzbildung erhalten wird, eine s von 0,051 mg zu erwarten ist.

$u(m((COOH)_2)$ wird berechnet zu = $\sqrt{0{,}051^2 + 0{,}07^2}$ = 0,087 mg

Unsicherheit für die Reinheit der Oxalsäure $u(w((COOH)_2)$

Die Unsicherheit für die Reinheit der Oxalsäure wird mit ± 0,1% angegeben.

Die Unsicherheit wird als Rechteckfunktion von 0,1% = 0,001 angesehen.

$u(w((COOH)_2)$ wird berechnet zu = 0,001/$\sqrt{3}$ = 0,00058 g

Unsicherheit der molaren Massen $u(M((COOH)_2)$

Die Unsicherheit der molaren Massen werden aus den von der IUPAC angegebenen Unsicherheiten abgeschätzt: 4*O = 0,00068; 2*C = 0,0046; 2*H = 0,00008

Die Unsicherheit u der

$u(M((COOH)_2)$ wird berechnet zu = $\sqrt{0{,}0046^2 + 0{,}00068^2 + 0{,}00008^2}$ = 0,00465068 g/mol

Zusammenfassung der Unsicherheiten zur Standardunsicherheit $u\ (n((COOH)_2)$:

Merkmal	Größe	Unsicherheit u
$m((COOH)_2)$	0,1787	0,000087
$w((COOH)_2)$	0,9975	0,00058
$M((COOH)_2)$	90,035	0,00465068

Die Standardunsicherheit u ($n((COOH)_2)$ der Stoffmenge an Oxalsäure wird berechnet zu:

$$u\ (n((COOH)_2) = \quad \frac{u(n(Oxals.))}{n(Oxals.)} \quad \sqrt{\left(\frac{0{,}000087}{0{,}1787}\right)^2 + \left(\frac{0{,}00058}{0{,}9975}\right)^2 + \left(\frac{0{,}00465}{90{,}035}\right)^2} = 7{,}6 * 10^{-4}$$

Die Standardunsicherheit von u (n(Oxals.) beträgt dann:
u (n(Oxals.) = 0,001980 * $7{,}6 \cdot 10^{-4}$ = $1{,}50 \cdot 10^{-6}$

Zu 2. Herstellung der NaOH - Maßlösung

Zur der Herstellung der NaOH – Maßlösung müssen 0,9989 g NaOH abgewogen und auf 250 mL verdünnt werden.
Es wurden genau 1,0048 g abgewogen. Da die Konzentration der NaOH nicht rechnerisch, sondern mit Hilfe der Urtitersubstanz Oxalsäure vorgenommen wird, benötigt man keine Abschätzung der Unsicherheiten im Schritt 2.

Zu 3. Bestimmung der Konzentration der NaOH durch Titration mit der Oxalsäure

Zur Titration wird eine 50-mL-Bürette verwendet. Man erhält einen Verbrauch von V(NaOH)) = 39,48 mL.
Die genaue Konzentration der NaOH wird mit folgender Gleichung berechnet :

$$c(NaOH) = \frac{n(Oxals.)}{V(NaOH)} = \frac{2 * 0{,}001980}{39{,}48}$$

Damit erhält man für c(NaOH) = 0,10030 mol/L

Berechnung Standardunsicherheit u (c(NaOH):

Unsicherheit des Verbrauches u(V(NaOH)
Für die Bürette wird eine Genauigkeit von ± 0,05 mL angegeben. Daraus erhält man: s = 0,05 / √ 3 = 0,029 mL. Bei einer Temperaturschwankung von ± 3 K wird mit dem Volumenausdehnungskoeffizienten folgende Unsicherheit berechnet: 0,008 mL
Der Einfluss der Ableseunsicherheit wird bei ca. 40 mL Verbrauch abgeschätzt: 0,013 mL
Die Standardunsicherheit des Bürettenvorganges beträgt dann:
u (V(NaOH))= $\sqrt{0{,}0029^2 + 0{,}008^2 + 0{,}013^2}$ = 0,033 mL

Zusammenfassung der Unsicherheiten:

Merkmal	Wert	Unsicherheit u
n(Oxals.)	0,001980	$1{,}50 \cdot 10^{-6}$
V(NaOH)	39,58	0,033

Die Unsicherheit u (n($(COOH)_2$) der Stoffmenge an wird berechnet zu:

$$u\,(n((COOH)_2) = \frac{u(c(NaOH))}{c(NaOH)} = \sqrt{\left(\frac{1{,}50 * 10^{-6}}{0{,}001980}\right)^2 + \left(\frac{0{,}033}{0{,}3958}\right)^2} = 0{,}00113$$

Die Standardunsicherheit von u (c(NaOH) beträgt dann:
u (c(NaOH) = 0,001130 * 0,10030 = 0,0001130 mol/L

Zu 4. Entnahme eines aliquoten Teils aus dem Analyten (Salzsäureportion)

Um eine Mehrfachbestimmung durchführen zu können, wird die Probe quantitativ in einen 250-mL-Messkolben überspült. Von dieser Probenmenge werden 25,00 mL mit einer Vollpipette in einen Erlenmeyerkolben pipettiert.

Berechnung des Verdünnungsfaktors F_V:= $V_{gesamt'}$ / $V_{entnommen}$ = 250 / 25 = 10

Unsicherheit u(V_{gesamt})
Für den Messkolben wird als Toleranz ± 0,15 mL angegeben. Daraus errechnet sich s = 0,15 / √ 3 = 0,087 mL

Die Gesamtunsicherheit für das des Auffüllen Messkolbens beträgt:
u(V_{gesamt}) = $\sqrt{0{,}087^2 + 0{,}012^2 + 0{,}091^2}$ = 0,126 mL

Unsicherheit u($V_{entnommen}$)
Für die Vollpipette wird als Toleranz ± 0,03 mL angegeben.
Daraus errechnet sich s = 0,03 / √ 3 = 0,017 mL
Für die Unsicherheit beim Ablesen wurde s mit 0,0092 mL ermittelt. Bei einer Temperaturschwankung von ± 3 K wird mit dem Volumenausdehnungskoeffizienten folgende Unsicherheit berechnet: 0,008 mL

Die Standardunsicherheit der Pipettierung beträgt:
u($V_{entnommen}$) = $\sqrt{0{,}017^2 + 0{,}0092^2 + 0{,}008^2}$ =0,021 mL

Zusammenfassung der Unsicherheiten:

Merkmal	Wert	Unsicherheit u
V_{gesamt}	250	0,126
$V_{entnommen}$	25	0,021

Die Unsicherheit u (F_V) des Verdünnungsfaktors wird berechnet zu:

$$u(F_V) = \frac{u(F_V)}{F_V} = \sqrt{\left(\frac{0{,}126}{250}\right)^2 + \left(\frac{0{,}021}{25}\right)^2} = 9{,}78 * 10^{-4}$$

Die Standardunsicherheit von u (F_V) beträgt dann:
<u>u (F_V) =$9{,}78 * 10^{-4}$ * 10 = $9{,}78 * 10^{-3}$</u>

Zu 5. <u>Bestimmung der Masse an HCl</u>
Zur Titration wird eine 50-mL-Bürette verwendet. Man erhält einen Verbrauch von 28,60 mL NaOH – Maßlösung. Die molare Masse an HCl wird mit 36,461 g/mol berechnet.

Berechnung der Masse m(HCl)
Die Masse an HCl in der Probe wird berechnet nach:
m(HCl) = M(HCl) * c(NaOH) * V(NaOH) * F_V
Durch Einsatz der obigen Werte erhält man:
m(HCl) = 36,461 * 0,10030 * 0,0286 * 10
m(HCl) = 1,0459 g

<u>Berechnung der Standardunsicherheit u(m(HCl))</u> :

Unsicherheit für die molare Masse <u>u (M(HCl))</u>
Die Unsicherheit der molaren Massen werden aus den von der IUPAC angegebenen Unsicherheiten abgeschätzt: H = 0,000040; Cl = 0,00032.
Die Unsicherheit u der
u(M(HCl) wird berechnet zu = $\sqrt{0{,}000040^2 + 0{,}00032^2}$ = 0,000512 g/mol

Zusammenfassung der Unsicherheiten:

Merkmal	Größe	Unsicherheit u
M(HCl)	36,461	0,000512
c(NaOH)	0,10030	0,0001130
V(NaOH)	39,48	0,033
F	10	0,00978

Die Unsicherheit u (m(HCl) der Masse an wird berechnet zu:

$$u(m(HCl) = \frac{u(m(HCl))}{m(HCl)} = \sqrt{\left(\frac{0{,}000512}{36{,}461}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0001130}{0{,}10030}\right)^2 + \left(\frac{0{,}033}{39{,}58}\right)^2 + \left(\frac{0{,}00978}{10}\right)^2}$$
= 0,001127

Die Standardunsicherheit von u (m(HCl) beträgt dann:
<u>u (m(HCl) = 0,001127 * 1,0459 =0,001178 g</u>

Zu 6. <u>Berechnen der erweiterte kombinierte Unsicherheit</u>

Die erweiterte Unsicherheit U(HCl) wird durch Multiplikation der kombinierten Standardunsicherheit mit dem Faktor 2 (ca. P=95%) vorgenommen:
U(m(HCl)) = 2 * 0,001178 = 0,00236

<u>Ergebnis:</u> M(HCl) = 1,0459 g ± 0,00236 g

Dies entspricht einer Unsicherheit von ± 0,23%.

Hinweis: Wie die Zusammenstellung zeigt, wirken sich am stärksten die Unsicherheiten der Bürette aus! Viele Unsicherheiten (z.B. die der molaren Masse) können bei dieser Titration vernachlässigt werden.

Bedeutung für die Bewertung der Volumetrie in der Chemielaborantenausbildung:
In der Ausbildung von Chemielaboranten wird für die Bewertung von Titrationen eine Vorgabe von 0,3% empfohlen, d.h. für einen Fehler von 0,3% erhält der Auszubildende noch 100 Punkte. Die Richtigkeit dieser Empfehlung wurde hiermit bestätigt.

9. Anhang

9.1 Verwendete Formelzeichen und Symbole

$\bar{x}$	arithmetischer Mittelwert aus n Messwerten
µ	arithmetischer Mittelwert der Grundgesamtheit
[x]	Sollwert
x_i	ein Messwert, $_i$ = Laufzahl 1,2,3, ...n
n	Zahl der wiederholten Messungen am gleichen Produkt
G	geometrisches Mittel aus n Messwerten
M	Median, Zentralwert
s	Näherungsstandardabweichung des Verfahrens
σ	Standardabweichung in der Grundgesamtheit
VK	Variationskoeffizient - auch relative Standardabweichung genannt (RSD)
f	Freiheitsgrad
P	Statistische Sicherheit
r_i	statistische Prüfgröße für r-Test (siehe Tabelle R-Werte)
t	Student-Faktor, Integralwert der t-Verteilung, (siehe Tabelle T-Werte)
F	Fisher-Faktor, Integralwert der F-Verteilung, (siehe Tabelle F-Werte)
PF	statistische Prüfgröße für F-Test, (siehe Tabelle F-Werte)
τ	(TAU) zusammengefasste statistische Prüfgröße
R	Spannweite, $R = x_{max} - x_{min}$
RSD	relative Standardabweichung – Variationskoeffizient (VK) genannt
T	Streubereich, T = s * t (P,f)
Δx	Vertrauensintervall des Mittelwertes x, $\Delta\bar{x} = T \ / \ \sqrt{n}$
	Eulersche Zahl , e = 2,71828182......

9.2 Literatur

Doerffel	Statistik in der analytischen Chemie
Firma Brand	Informationsmaterial der Firma Brand (www.brand.de)
G.Gottschalk / R.Kaiser	Elementare Tests zur Beurteilung von Messdaten
G.Gottschalk	Vorlesungsunterlagen
W.Gottwald	Quantifizierung in der UV/VIS-Spektroskopie
Graf / Henning / Stange	Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik
Küster-Thiel	Rechentafeln für die Chemischen Analytik, 104. Auflage
K.Schambacher	Statistik im Betrieb

9.3 Tabelle : t-Werte

Tabelle : T-Werte — Integralgrenzen t der t-Verteilung

f	STATISTISCHE SICHERHEIT 95%	99%	99,9%
1	12,71	63,66	636,62
2	4,30	9,92	31,60
3	3,18	5,84	12,94
4	2,78	4,60	8,61
5	2,57	4,03	6,86
6	2,45	3,71	5,96
7	2,37	3,50	5,41
8	2,31	3,36	5,04
9	2,26	3,25	4,78
10	2,23	3,17	4,59
11	2,20	3,11	4,44
12	2,18	3,06	4,32
13	2,16	3,01	4,22
14	2,15	2,98	4,14
15	2,13	2,95	4,07
16	2,12	2,92	4,02
17	2,11	2,90	3,96
18	2,10	2,88	3,92
19	2,09	2,86	3,88
20	2,08	2,85	3,85
21	2,080	2,831	3,819
22	2,074	2,819	3,792
23	2,069	2,807	3,767
24	2,064	2,797	3,745
25	2,060	2,787	3,725
26	2,056	2,779	3,707
27	2,052	2,771	3,690
28	2,048	2,763	3,674
29	2,045	2,756	3,659
30	2,042	2,750	3,646

f	STATISTISCHE SICHERHEIT 95%	99%	99,9%
31	2,039	2,744	3,634
32	2,036	2,739	3,623
33	2,034	2,734	3,612
34	2,032	2,729	3,602
35	2,030	2,724	3,592
36	2,028	2,720	3,583
37	2,026	2,716	3,574
38	2,024	2,712	3,566
39	2,022	2,708	3,558
40	2,021	2,704	3,551
41	2,019	2,701	3,544
42	2,018	2,698	3,538
43	2,016	2,695	3,532
44	2,015	2,692	3,526
45	2,014	2,689	3,521
46	2,012	2,686	3,516
47	2,011	2,684	3,511
48	2,010	2,682	3,506
49	2,009	2,680	3,501
50	2,008	2,678	3,496
51	2,007	2,676	3,492
52	2,006	2,674	3,488
53	2,006	2,672	3,484
54	2,005	2,670	3,481
55	2,004	2,669	3,478
56	2,003	2,667	3,474
57	2,002	2,665	3,470
58	2,002	2,663	3,466
59	2,001	2,661	3,463
60	2,000	2,660	3,460

f	STATISTISCHE SICHERHEIT 95%	99%	99,9%
65	1,997	2,654	3,447
70	1,994	2,648	3,435
75	1,992	2,643	3,425
80	1,990	2,638	3,416
85	1,988	2,634	3,409
90	1,987	2,631	3,402
95	1,985	2,628	3,396
100	1,984	2,626	3,390
110	1,982	2,622	3,383
120	1,980	2,618	3,376
130	1,979	2,615	3,369
140	1,977	2,612	3,363
150	1,976	2,609	3,357
160	1,975	2,607	3,352
170	1,974	2,605	3,348
180	1,974	2,603	3,345
190	1,973	2,602	3,342
200	1,972	2,601	3,340
250	1,970	2,598	3,334
300	1,969	2,595	3,328
350	1,968	2,592	3,323
400	1,967	2,590	3,318
450	1,966	2,588	3,314
500	1,965	2,586	3,310
600	1,964	2,585	3,307
700	1,963	2,584	3,304
800	1,963	2,583	3,302
900	1,962	2,582	3,301
1000	1,962	2,581	3,300
∞	1,960	2,576	3,291

9.4 Tabelle : r-Werte

Tabelle : R-Werte   Integralgrenzen r der r-Verteilung

f	STATISTISCHE SICHERHEIT 95%	99%	99,9%
1	1,409	1,414	1,414
2	1,645	1,715	1,730
3	1,757	1,918	1,982
4	1,814	2,051	2,178
5	1,848	2,142	2,329
6	1,870	2,208	2,447
7	1,885	2,256	2,450
8	1,895	2,294	2,616
9	1,903	2,324	2,678
10	1,910	2,348	2,730
11	1,916	2,337	2,774
12	1,920	2,385	2,812
13	1,923	2,399	2,845
14	1,926	2,412	2,874
15	1,928	2,423	2,899
16	1,931	2,432	2,921
17	1,933	2,440	2,941
18	1,935	2,447	2,959
19	1,936	2,454	2,975
20	1,937	2,460	2,990
21	1,938	2,465	3,003
22	1,940	2,470	3,015
23	1,941	2,475	3,026
24	1,941	2,479	3,037
25	1,942	2,483	3,047
26	1,943	2,487	3,056
27	1,943	2,490	3,064
28	1,944	2,492	3,071
29	1,945	2,495	3,078
30	1,945	2,498	3,085

f	STATISTISCHE SICHERHEIT 95%	99%	99,9%
31	1,946	2,500	3,091
32	1,946	2,502	3,097
33	1,947	2,505	3,103
34	1,947	2,507	3,108
35	1,948	2,509	3,113
36	1,948	2,511	3,118
37	1,948	2,513	3,122
38	1,949	2,514	3,126
39	1,949	2,516	3,130
40	1,949	2,418	3,134
41	1,949	2,519	3,138
42	1,949	2,520	3,142
43	1,950	2,522	3,146
44	1,950	2,523	3,149
45	1,950	2,524	3,152
46	1,950	2,525	3,155
47	1,950	2,526	3,158
48	1,951	2,527	3,161
49	1,951	2,528	3,164
50	1,951	2,529	3,166
51	1,951	2,530	3,168
52	1,951	2,531	3,170
53	1,952	2,531	3,172
54	1,952	2,532	3,174
55	1,952	2,533	3,176
56	1,952	2,534	3,178
57	1,952	2,535	3,180
58	1,953	2,535	3,182
59	1,953	2,536	3,184
60	1,953	2,537	3,186

f	STATISTISCHE SICHERHEIT 95%	99%	99,9%
65	1,945	2,540	3,194
70	1,954	2,542	3,201
75	1,955	2,545	3,206
80	1,955	2,547	3,211
85	1,956	2,549	3,216
90	1,956	2,550	3,220
95	1,956	2,552	3,224
100	1,956	2,553	3,227
110	1,957	2,555	3,232
120	1,957	2,556	3,237
130	1,957	2,557	3,242
140	1,957	2,558	3,246
150	1,957	2,559	3,250
160	1,958	2,560	3,254
170	1,958	2,561	3,257
180	1,958	2,562	3,259
190	1,958	2,563	3,262
200	1,958	2,564	3,269
250	1,958	2,565	3,268
300	1,958	2,566	3,271
350	1,958	2,567	3,273
400	1,959	2,568	3,275
450	1,959	2,569	3,277
500	1,959	2,570	3,279
600	1,959	2,571	3,281
700	1,959	2,572	3,283
800	1,959	2,573	3,283
900	1,959	2,574	3,287
1000	1,959	2,575	3,289
∞	1,960	2,576	3,291

9.5 Tabelle : F-Werte für P = 99,9

Tabelle : F-Werte   Integralgrenzen f der F-Verteilung für P = 99,9

f_2 \ f_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	∞
1	$4{,}05 \cdot 10^5$	$5{,}00 \cdot 10^5$	$5{,}40 \cdot 10^5$	$5{,}40 \cdot 10^5$	$5{,}76 \cdot 10^5$	$5{,}86 \cdot 10^5$	$5{,}93 \cdot 10^5$	$5{,}98 \cdot 10^5$	$6{,}02 \cdot 10^5$	$6{,}06 \cdot 10^5$	$6{,}11 \cdot 10^5$	$6{,}14 \cdot 10^5$	$6{,}17 \cdot 10^5$	$6{,}19 \cdot 10^5$	$6{,}21 \cdot 10^5$	$6{,}22 \cdot 10^5$	$6{,}23 \cdot 10^5$	$6{,}37 \cdot 10^5$
2	998,5	999,0	999,2	999,2	999,3	999,3	999,3	999,4	999,4	999,4	999,4	999,4	999,5	999,5	999,5	999,5	999,5	999,5
3	167,5	148,5	141,1	137,1	134,6	132,8	131,5	130,6	129,8	129,2	128,3	127,6	127,1	126,7	126,5	126,2	126,9	123,5
4	74,14	61,25	56,18	53,44	51,71	50,53	49,66	49,00	48,47	48,05	47,71	47,16	46,74	46,42	46,16	45,95	45,77	44,05
5	47,04	36,61	33,20	31,09	29,75	28,84	28,15	27,64	27,23	26,91	26,42	26,05	25,83	25,57	25,40	25,26	25,14	23,78
6	35,51	27,00	23,70	21,90	20,81	20,03	19,46	19,03	18,68	18,41	17,99	17,68	17,44	17,26	17,11	16,99	16,89	15,75
7	29,22	21,69	18,77	17,19	16,21	15,52	15,01	14,63	14,32	14,08	13,71	13,43	13,22	13,06	12,93	12,82	12,73	11,69
8	25,42	18,49	15,83	14,39	13,49	12,86	12,39	12,04	11,76	11,53	11,19	10,94	10,74	10,60	10,48	10,38	10,30	9,34
9	22,86	16,39	13,90	12,56	11,71	11,13	10,70	10,37	10,10	9,89	9,57	9,33	9,14	9,00	8,89	8,80	8,72	7,81
10	21,04	14,41	12,50	11,28	10,48	9,92	9,51	9,20	8,95	8,75	8,45	8,22	8,03	7,91	7,80	7,71	7,64	6,76
11	19,69	13,81	11,56	10,35	9,58	9,05	8,65	8,35	8,11	7,92	7,63	7,41	7,24	7,11	7,01	6,92	6,85	6,00
12	18,64	12,97	10,80	9,63	8,89	8,38	8,00	7,71	7,47	7,28	7,00	6,79	6,62	6,50	6,40	6,32	6,25	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	6,31	6,15	6,03	5,93	5,85	5,78	4,97
14	17,14	11,78	9,73	8,62	7,92	7,43	7,07	6,80	6,58	6,40	6,13	5,92	5,77	5,65	5,55	5,48	5,41	4,60
15	16,59	11,34	9,34	8,25	7,57	7,09	6,64	6,37	6,25	6,07	5,81	5,61	5,45	5,34	5,24	5,16	5,10	4,31
16	16,12	10,97	9,00	7,94	7,27	6,81	6,46	6,19	5,89	5,81	5,55	5,35	5,20	5,08	4,99	4,91	4,85	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	5,12	4,97	4,86	4,77	4,69	4,63	3,85
18	15,38	10,39	8,49	7,46	6,81	6,35	6,01	5,76	5,55	5,38	5,13	4,94	4,79	4,68	4,59	4,51	4,45	3,67
19	15,08	10,16	8,28	7,26	6,61	6,18	5,84	5,59	5,38	5,22	4,97	4,78	4,63	4,52	4,43	4,35	4,29	3,52
20	14,82	9,95	8,10	7,10	6,46	6,02	5,69	5,44	5,23	5,07	4,82	4,63	4,48	4,37	4,28	4,21	4,15	3,38
21	14,59	9,77	7,94	6,95	6,32	5,88	5,55	5,31	5,11	4,94	4,70	4,51	4,36	4,25	4,16	4,09	4,03	3,26
22	14,38	9,61	7,80	6,81	6,19	5,76	5,43	5,19	4,99	4,82	4,58	4,39	4,25	4,14	4,05	3,98	3,92	3,15
23	14,19	9,47	7,67	6,69	6,08	5,65	5,33	5,09	4,89	4,72	4,48	4,29	4,15	4,04	3,95	3,88	3,82	3,05
24	14,03	9,34	7,55	6,59	5,98	5,55	5,23	4,99	4,79	4,63	4,39	4,20	4,06	3,96	3,87	3,80	3,74	2,97
25	13,88	9,22	7,45	6,49	5,88	5,46	5,15	4,91	4,71	4,55	4,31	4,12	3,98	3,88	3,78	3,72	3,66	2,89
26	13,74	9,12	7,36	6,41	5,80	5,38	5,07	4,83	4,63	4,48	4,24	4,05	3,91	3,81	3,72	3,65	3,59	2,82
27	13,61	9,02	7,27	6,33	5,73	5,31	5,00	4,76	4,56	4,41	4,17	3,98	3,84	3,74	3,65	3,58	3,52	2,79
28	13,50	8,93	7,19	6,25	5,66	5,24	4,93	4,69	4,50	4,34	4,11	3,92	3,78	3,68	3,59	3,52	3,46	2,70
29	13,39	8,85	7,12	6,19	5,59	5,18	4,86	4,64	4,44	4,29	4,05	3,87	3,73	3,62	3,54	3,47	3,41	2,64
30	13,29	8,77	7,05	6,12	5,53	5,12	4,81	4,58	4,39	4,23	4,00	3,82	3,68	3,57	3,49	3,42	3,36	2,59
40	12,61	8,25	6,60	5,70	5,13	4,73	4,43	4,21	4,02	3,87	3,64	3,46	3,32	3,22	3,14	3,07	3,01	2,23
60	11,97	7,76	6,17	5,31	4,76	4,37	4,08	3,87	3,68	3,53	3,31	3,13	3,00	2,90	2,81	2,75	2,69	1,90
120	11,38	7,31	5,79	4,95	4,42	4,04	3,76	3,55	3,37	3,23	3,02	2,84	2,71	2,61	2,52	2,46	2,40	1,56
∞	10,83	6,91	5,42	4,62	4,10	3,74	3,47	3,27	3,11	2,95	2,74	2,57	2,43	2,33	2,25	2,19	2,13	1,00

9.6 Tabelle : F-Werte für P = 99

Tabelle : F-Werte Integralgrenzen f der F-Verteilung für P = 99

f_2 \ f_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	∞
1	4052,0	4999,0	5403,0	5625,0	5764,0	5859,0	5929,0	5981,0	6023,0	6056,0	6106,0	6143,0	6165,0	6191,0	6208,0	6222,0	6234,0	6366,0
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,35	99,36	99,38	99,40	99,42	99,43	99,44	99,45	99,45	99,46	99,46	99,50
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23	27,05	26,92	26,82	26,79	26,69	26,66	26,60	26,12
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,54	14,37	14,24	14,15	14,08	14,02	13,97	13,93	13,46
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,44	10,87	10,04	10,04	9,89	9,77	9,68	9,61	9,55	9,51	9,47	9,02
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,72	8,47	8,26	8,10	7,87	7,87	7,72	7,60	7,52	7,45	7,40	7,35	7,31	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	6,36	6,27	6,32	6,16	6,11	6,08	5,65
8	11,26	8,65	7,89	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,56	5,48	5,41	5,36	5,32	5,28	4,86
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,11	5,00	4,92	4,86	4,81	4,77	4,73	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	4,60	4,52	4,46	4,41	4,37	4,33	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	4,29	4,21	4,10	4,10	4,06	4,02	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	4,05	3,97	3,91	3,86	3,82	3,78	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	3,86	3,78	3,72	3,66	3,62	3,59	3,17
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,70	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,80	3,70	3,62	3,56	3,51	3,47	3,43	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	3,56	3,49	3,42	3,37	3,33	3,29	2,87
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,48	3,69	3,55	3,45	3,37	3,31	3,26	3,22	3,18	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	3,35	3,27	3,21	3,16	3,12	3,08	2,65
18	8,29	6,01	5,09	4,48	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51	3,37	3,27	3,19	3,13	3,08	3,04	3,00	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	3,19	3,12	3,05	3,00	2,96	2,92	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	3,13	3,05	2,99	2,94	2,90	2,86	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	3,07	2,99	2,93	2,88	2,84	2,80	2,36
22	7,94	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,58	3,45	3,34	3,25	3,12	3,02	2,94	2,88	2,83	2,79	2,75	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	2,97	2,89	2,83	2,78	2,74	2,70	2,26
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,49	3,36	3,25	3,16	3,03	2,93	2,85	2,79	2,74	2,70	2,66	2,21
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,86	3,63	3,45	3,32	3,21	3,12	2,99	2,89	2,81	2,75	2,70	2,66	2,62	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	2,86	2,78	2,72	2,66	2,62	2,58	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	2,82	2,75	2,68	2,63	2,59	2,55	2,10
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03	2,90	2,79	2,72	2,65	2,60	2,56	2,52	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	2,76	2,69	2,62	2,57	2,53	2,49	2,03
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,06	2,97	2,84	2,74	2,66	2,60	2,55	2,51	2,47	2,01
40	7,37	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80	2,66	2,56	2,48	2,42	2,37	2,33	2,29	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	2,39	2,31	2,25	2,20	2,16	2,12	1,60
120	6,85	4,79	3,95	3,48	3,17	2,96	2,79	2,66	2,55	2,47	2,34	2,23	2,14	2,08	2,03	1,99	1,95	1,38
∞	6,64	4,60	3,78	3,32	3,02	2,80	2,73	2,51	2,40	2,31	2,18	2,07	1,99	1,92	1,87	1,83	1,79	1,00

9.7 Tabelle : F-Werte für P = 95

Tabelle : F-Werte Integralgrenzen f der F-Verteilung für P = 95

f_2 \ f_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,9	241,9	234,9	245,4	246,5	247,3	248,0	248,5	249,0	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,39	19,41	19,42	19,43	19,44	19,44	19,45	19,45	19,50
3	18,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,88	8,84	8,81	8,78	8,74	8,71	8,69	8,67	8,66	8,65	8,64	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	5,87	5,84	5,82	5,80	5,78	5,77	5,63
5	6,61	5,74	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,60	4,58	4,56	4,54	4,53	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	3,96	3,92	3,90	3,87	3,85	3,84	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,63	3,57	3,53	3,49	3,47	3,44	3,42	3,41	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,34	3,28	3,24	3,20	3,17	3,15	3,13	3,12	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13	3,07	3,03	2,99	2,96	2,94	2,92	2,90	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,13	3,07	3,02	2,97	2,91	2,86	2,83	2,80	2,77	2,75	2,74	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	2,74	2,70	2,67	2,65	2,63	2,61	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,60	2,57	2,54	2,52	2,50	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,51	2,48	2,46	2,44	2,42	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,64	2,60	2,53	2,48	2,44	2,41	2,39	2,37	2,35	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,70	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,38	2,35	2,33	2,31	2,29	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,65	2,59	2,53	2,49	2,42	2,37	2,33	2,30	2,28	2,26	2,24	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	2,33	2,29	2,26	2,23	2,21	2,19	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,57	2,51	2,45	2,41	2,34	2,29	2,25	2,22	2,19	2,17	2,15	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	2,26	2,21	2,18	2,16	2,13	2,11	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	2,22	2,18	2,15	2,12	2,10	2,08	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,48	2,42	2,36	2,32	2,25	2,19	2,15	2,12	2,09	2,07	2,05	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,13	2,10	2,07	2,05	2,03	1,76
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,38	2,32	2,27	2,20	2,15	2,11	2,07	2,05	2,02	2,00	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,09	2,05	2,03	2,00	1,98	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	2,01	1,98	1,96	1,71
26	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,38	2,32	2,26	2,22	2,15	2,09	2,05	2,02	1,99	1,97	1,95	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,30	2,24	2,20	2,13	2,07	2,03	2,00	1,97	1,95	1,93	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,35	2,29	2,23	2,19	2,11	2,06	2,02	1,99	1,96	1,93	1,91	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43	2,34	2,28	2,22	2,17	2,10	2,05	2,01	1,97	1,94	1,92	1,90	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	2,04	1,99	1,96	1,93	1,91	1,89	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,07	2,00	1,95	1,90	1,87	1,84	1,81	1,79	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25	2,16	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,82	1,78	1,75	1,72	1,70	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,08	2,02	1,96	1,91	1,83	1,77	1,72	1,68	1,63	1,63	1,61	1,29
∞	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	2,00	1,94	1,88	1,83	1,75	1,69	1,64	1,60	1,57	1,54	1,52	1,00