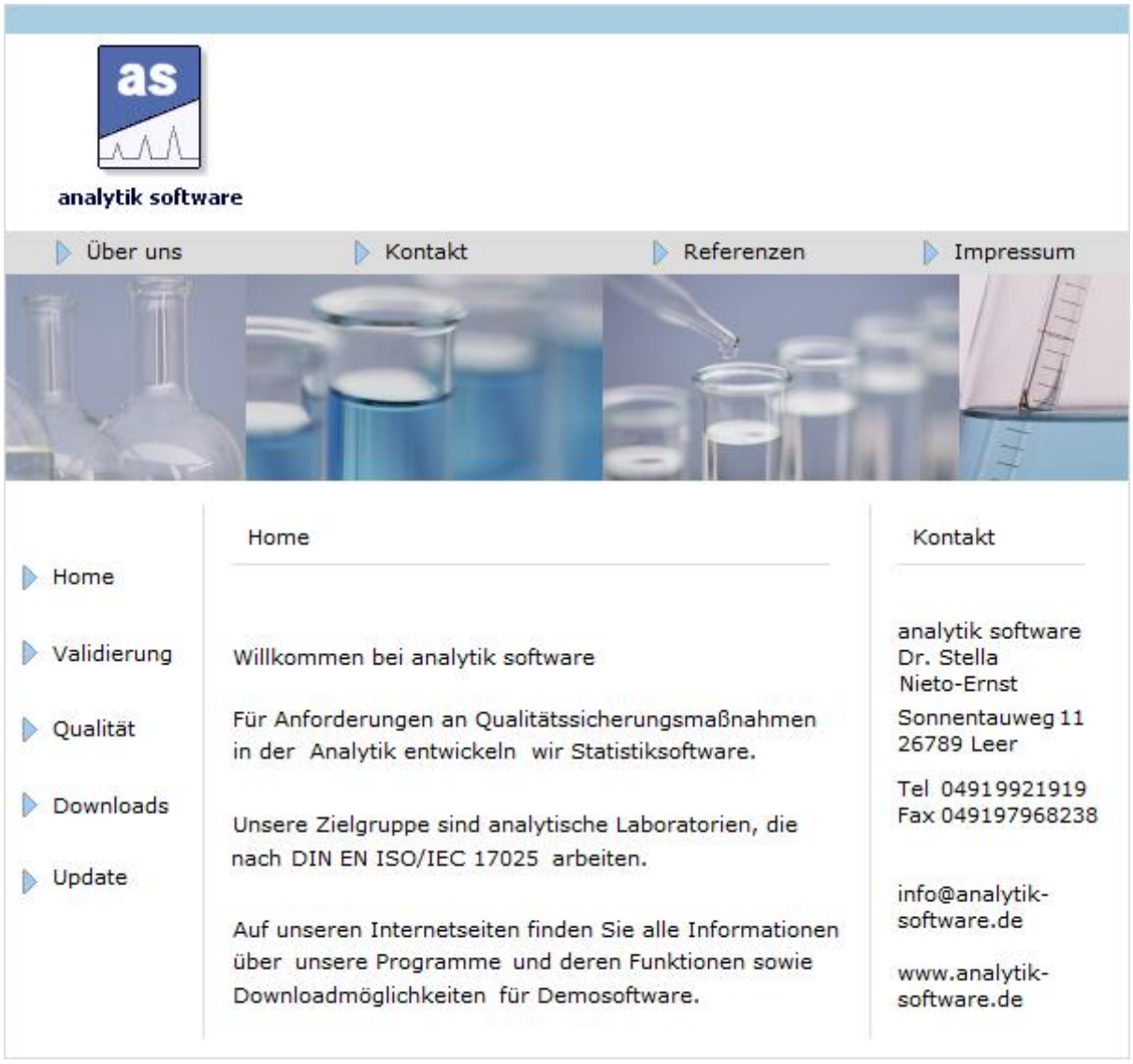
analytik software

Software für die analytische Qualitätssicherung

Valoo



Inhaltsverzeichnis

Programmstart 9

Übersicht der verschiedenen Ansichten 12

Ansicht Kopfdaten 13

Ansicht Dateneingabe 15

Dateneingabe / Zusätzliche Eingaben bei der Kalibrierung 20
Dateneingabe / Zusätzliche Eingaben beim Messreihenvergleich 21
Dateneingabe / Zusätzliche Eingaben bei der Standardaddition 22
Dateneingabe / Zusätzliche Eingaben bei der Varianzanalyse 23
Dateneingabe / Formatierungen 24
Dateneingabe / Einstellungen für die Dateneingabe 25
Dateneingabe / Kommentare 27
Dateneingabe / Änderungen der Daten 29
Dateneingabe / Spaltenstatistik 30

Ansicht Verfahren 32

Verfahren / Auswerteverfahren speichern 34
Verfahren / Auswerteverfahren laden 35

Ansicht Report 36

Ansicht Grafik 38

Grafik / Zusatzinformationen für Raqs 41

Grafik / Diagrammtypen 43

Grafik / Diagrammtypen / Messreihe 45
Grafik / Diagrammtypen / Kalibrierung 48
Grafik / Diagrammtypen / Messreihenvergleich 49
Grafik / Diagrammtypen / Standardaddition 53
Grafik / Diagrammtypen / Varianzanalyse 55
Grafik / Diagrammtypen / Ringversuch 59
Grafik / Diagrammtypen / Raqs 63

Optionen 65

Optionen / Allgemein 66
Optionen / Format 69
Optionen / Daten 71
Optionen / Validierungsbericht 72

Drucken 73

Drucken / Auswahl 74
Drucken / Seitenränder 77
Drucken / Diagramme 78
Drucken / Kopf-Fußzeilen 79
Drucken / Karten 80

Validierungsbericht 82

Validierungsbericht / Eingabe der Daten 83
Validierungsbericht / Ausgabe im Report 84
Validierungsbericht / Ziele - Ergebnisse kopieren 85

Import 86

Export 93

Vorlagen 98

Statistikprojekte 101

Statistikprojekte / Projekt Messreihe 102
Statistikprojekte / Projekt Kalibrierung 103
Statistikprojekte / Projekt Messreihenvergleich - Gleichwertigkeit 104
Statistikprojekte / Projekt Standardaddition 105
Statistikprojekte / Projekt Varianzanalyse 106
Statistikprojekte / Projekt Ringversuch 107
Statistikprojekte / Projekt Raqs 109

Übersicht der Auswerteverfahren 110

Übersicht der Auswerteverfahren / Messreihe 111
Übersicht der Auswerteverfahren / Kalibrierung 112
Übersicht der Auswerteverfahren / Messreihenvergleich - Gleichwertigkeit 113
Übersicht der Auswerteverfahren / Standardaddition 115
Übersicht der Auswerteverfahren / Varianzanalyse 116
Übersicht der Auswerteverfahren / Ringversuch 117
Übersicht der Auswerteverfahren / Raqs 118

Auswerteverfahren für Messreihen 120

Messreihen / Statistische Kenngrößen 121

Messreihen / Statistische Kenngrößen / Mittelwert 122
Messreihen / Statistische Kenngrößen / Median 123
Messreihen / Statistische Kenngrößen / Schiefe 124
Messreihen / Statistische Kenngrößen / Spannweite 125
Messreihen / Statistische Kenngrößen / Standardabweichung 126
Messreihen / Statistische Kenngrößen / Variationskoeffizient 127
Messreihen / Statistische Kenngrößen / Wiederholbarkeit 128
Messreihen / Statistische Kenngrößen / Vertrauensbereich 129
Messreihen / Statistische Kenngrößen / T - Faktor 130

Messreihen / Messunsicherheit / Erweiterte Unsicherheit 131

Messreihen / Tests auf Normalverteilung 132

Messreihen / Tests auf Normalverteilung / David 133
Messreihen / Tests auf Normalverteilung / Geary 134
Messreihen / Tests auf Normalverteilung / Kolmogoroff - Smirnov 135
Messreihen / Tests auf Normalverteilung / Chi - Quadrat 136

Messreihen / Trendtests 137

Messreihen / Trendtests / Neumann 138
Messreihen / Trendtests / Wallis-Moore 139

Messreihen / Trendtests / Cox-Stuart ... 140

Messreihen / Ausreißertests ... 141

Messreihen / Ausreißertests / 4 - Sigma ... 142
Messreihen / Ausreißertests / Grubbs ... 143
Messreihen / Ausreißertests / Dixon ... 144
Messreihen / Ausreißertests / Nalimov ... 145

Messreihen / Leerwertmethode / Schnellschätzung der DIN 32645 ... 146

Messreihen / Signifikanzniveau / Signifikanz ... 147

Auswerteverfahren der Kalibrierung ... 148

Kalibrierung / Kalibrierfunktionen ... 149

Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / Lineare Kalibrierfunktion ... 150
Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / Kalibrierfunktion 2.Grades ... 152
Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / Gewichtete lineare Kalibrierfunktion (1/s^2) ... 155
Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / Sättigungsfunktion ... 156
Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / Lineare gewichtete Kalibrierfunktion (1/x^n) ... 157
Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / x - Log Transformation ... 160
Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / y - Log Transformation ... 161
Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / xy - Log Transformation ... 162

Kalibrierung / Validierungsparameter ... 163

Kalibrierung / Validierungsparameter / Linearitätstest ... 164
Kalibrierung / Validierungsparameter / Ausreißertests ... 165
Kalibrierung / Validierungsparameter / Varianzenhomogenitätstest ... 167
Kalibrierung / Validierungsparameter / Prüfwert XP ... 168

Kalibrierung / Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ... 170

Kalibrierung / Nachweis- und Bestimmungsgrenzen / DIN 32645 ... 171

Kalibrierung / Signifikanzniveau / Vertrauensbereich der Regressionskurve ... 174

Kalibrierung / Analysenrechnung ... 176

Kalibrierung / Analysenrechnung / Analysenrechnung mittels linearer Kalibrierfunktion ... 177
Kalibrierung / Analysenrechnung / Analysenrechnung mittels Kalibrierfunktion 2.Grades ... 178
Kalibrierung / Analysenrechnung / Analysenrechnung mittels der Sättigungsfunktion ... 180
Kalibrierung / Analysenrechnung / Analysenrechnung mittels Transformation ... 181
Kalibrierung / Analysenrechnung / Erwarungswert ... 182
Kalibrierung / Analysenrechnung / Wiederfindungsrate ... 183

Kalibrierung / (EU) 2021/808 / Validierung gemäß Durchführungsverordnung (EU) 2021/808 ... 184

Auswerteverfahren für den Messreihenvergleich - Gleichwertigkeit ... 186

Messreihenvergleich / Statistische Kenngrößen ... 188

Messreihenvergleich / Statistische Kenngrößen / Mittelwert ... 189
Messreihenvergleich / Statistische Kenngrößen / Median ... 190
Messreihenvergleich / Statistische Kenngrößen / Schiefe ... 191
Messreihenvergleich / Statistische Kenngrößen / Spannweite ... 192
Messreihenvergleich / Statistische Kenngrößen / Standardabweichung ... 193
Messreihenvergleich / Statistische Kenngrößen / Variationskoeffizient ... 194
Messreihenvergleich / Statistische Kenngrößen / Wiederholbarkeit ... 195
Messreihenvergleich / Statistische Kenngrößen / Vertrauensbereich ... 196

Messreihenvergleich / Statistische Kenngrößen / T - Faktor 197

Messreihenvergleich / Messunsicherheit / Erweiterte Unsicherheit 198

Messreihenvergleich / Tests auf Normalverteilung 199

Messreihenvergleich / Tests auf Normalverteilung / David 200
Messreihenvergleich / Tests auf Normalverteilung / Geary 201
Messreihenvergleich / Tests auf Normalverteilung / Kolmogoroff - Smirnov 202
Messreihenvergleich / Tests auf Normalverteilung / Chi - Quadrat 203

Messreihenvergleich / Trendtests 204

Messreihenvergleich / Trendtests / Neumann 205
Messreihenvergleich / Trendtests / Wallis-Moore 206
Messreihenvergleich / Trendtests / Cox-Stuart 207

Messreihenvergleich / Ausreißertests 208

Messreihenvergleich / Ausreißertests / 4 - Sigma 209
Messreihenvergleich / Ausreißertests / Grubbs 210
Messreihenvergleich / Ausreißertests / Dixon 211
Messreihenvergleich / Ausreißertests / Nalimov 212

Messreihenvergleich / Leerwertmethode / Schnellschätzung der DIN 32645 213

Messreihenvergleich / Signifikanzniveau / Signifikanz 214

Messreihenvergleich / Tests 215

Messreihenvergleich / Tests / F-Test zum Vergleich zweier Varianzen 216
Messreihenvergleich / Tests / t -Test zum Vergleich zweier Mittelwerte 217
Messreihenvergleich / Tests / t -Test zum Vergleich mit einem Sollwert 218
Messreihenvergleich / Tests / t -Test zum Vergleich mit einem Grenzwert 219
Messreihenvergleich / Tests / Wilcoxon - Test 220

Messreihenvergleich / Gleichwertigkeit / Berechnung der Gleichwertigkeit 222

Auswerteverfahren für die Standardaddition 229

Standardaddition / Kalibrierfunktionen 230

Standardaddition / Kalibrierfunktionen / Ermittlung der Aufstockkonzentrationen 231
Standardaddition / Kalibrierfunktionen / Herstellung der Standardlösungen 232
Standardaddition / Kalibrierfunktionen / Lineare Regressionsanalyse und Auswertung 233

Standardaddition / Systematische Abweichungen 235

Standardaddition / Systematische Abweichungen / Proportionale Abweichungen 236
Standardaddition / Systematische Abweichungen / F-Test - Vergleich der Varianzen 237
Standardaddition / Systematische Abweichungen / t -Test - Vergleich der Steigungen 238

Standardaddition / Wiederfindungsfunktion 239

Standardaddition / Wiederfindungsfunktion / Verfahrensschritte und Matrixeinflüsse 240
Standardaddition / Wiederfindungsfunktion / Kontrolle der Analysenpräzision - F-Test 242
Standardaddition / Wiederfindungsfunktion / Prüfung auf systematische Abweichungen 243

Standardaddition / Signifikanzniveau / Vertrauensbereich der Regressionskurve 244

Standardaddition / Nachweis- und Bestimmungsgrenzen 246

Standardaddition / Nachweis- und Bestimmungsgrenzen / DIN 32645 247

Auswerteverfahren für die Varianzanalyse 250

Varianzanalyse / Varianzanalysen / Statistisches Verfahren 251

Varianzanalyse / Einfache Varianzanalyse 252

Varianzanalyse / Einfache Varianzanalyse / Allgemeines mathematisches Modell 253
Varianzanalyse / Einfache Varianzanalyse / Modell mit systematischen Komponenten 254
Varianzanalyse / Einfache Varianzanalyse / Modell mit Zufallskomponenten 255
Varianzanalyse / Einfache Varianzanalyse / Auswertung der Messreihe 256
Varianzanalyse / Einfache Varianzanalyse / Bartlett -Test 259

Varianzanalyse / Doppelte Varianzanalyse 260

Varianzanalyse / Doppelte Varianzanalyse / Allgemeines mathematisches Modell 261
Varianzanalyse / Doppelte Varianzanalyse / Modell mit systematischen Komponenten 263
Varianzanalyse / Doppelte Varianzanalyse / Modell mit Zufallskomponenten 264
Varianzanalyse / Doppelte Varianzanalyse / Gemischtes Modell 265
Varianzanalyse / Doppelte Varianzanalyse / Auswertung der Messreihe 266

Varianzanalyse / Tests auf Normalverteilung 272

Varianzanalyse / Tests auf Normalverteilung / David 273
Varianzanalyse / Tests auf Normalverteilung / Geary 274
Varianzanalyse / Tests auf Normalverteilung / Kolmogoroff - Smirnov 275
Varianzanalyse / Tests auf Normalverteilung / Chi - Quadrat 276

Varianzanalyse / Trendtests 277

Varianzanalyse / Trendtests / Neumann 278
Varianzanalyse / Trendtests / Wallis-Moore 279
Varianzanalyse / Trendtests / Cox-Stuart 280

Varianzanalyse / Ausreißertests 281

Varianzanalyse / Ausreißertests / 4 - Sigma 282
Varianzanalyse / Ausreißertests / Grubbs 283
Varianzanalyse / Ausreißertests / Dixon 284
Varianzanalyse / Ausreißertests / Nalimov 285

Varianzanalyse / Signifikanzniveau / Signifikanz 286

Auswerteverfahren für den Ringversuch 287

Ringversuch / Statistische Kenngrößen 288

Ringversuch / Statistische Kenngrößen / Wiederholstandardabweichung 289
Ringversuch / Statistische Kenngrößen / Wiederholgrenze 290
Ringversuch / Statistische Kenngrößen / Vergleichsstandardabweichung 291
Ringversuch / Statistische Kenngrößen / Vergleichbarkeit 292
Ringversuch / Statistische Kenngrößen / Kenndaten der Labors 293

Ringversuch / Varianzenvergleich 294

Ringversuch / Varianzenvergleich / Bartlett 295
Ringversuch / Varianzenvergleich / Cochran 296
Ringversuch / Varianzenvergleich / Einfache Varianzanalyse 297
Ringversuch / Varianzenvergleich / Kruskal - Wallis 298

Ringversuch / Tests auf Normalverteilung 299

Ringversuch / Tests auf Normalverteilung / David 300
Ringversuch / Tests auf Normalverteilung / Geary 301
Ringversuch / Tests auf Normalverteilung / Kolmogoroff - Smirnov 302

Ringversuch / Tests auf Normalverteilung / Chi - Quadrat 303

Ringversuch / Trendtests 304

Ringversuch / Trendtests / Neumann 305
Ringversuch / Trendtests / Wallis-Moore 306
Ringversuch / Trendtests / Cox-Stuart 307

Ringversuch / Ausreißertests 308

Ringversuch / Ausreißertests / 4 - Sigma 309
Ringversuch / Ausreißertests / Grubbs 310
Ringversuch / Ausreißertests / Dixon 311
Ringversuch / Ausreißertests / Nalimov 312

Ringversuch / Signifikanzniveau / Signifikanz 313

Auswerteverfahren für Raqs 314

Raqs / Kartentyp 316

Raqs / Kartentyp / Urwertkarte 317
Raqs / Kartentyp / Mittelwertkarte 318
Raqs / Kartentyp / Blindwertkarte 319
Raqs / Kartentyp / Wiederfindungskarte 320
Raqs / Kartentyp / Differenzkarte 321
Raqs / Kartentyp / Cusumkarte 322
Raqs / Kartentyp / Relative Spannweitenkarte 323
Raqs / Kartentyp / Standardabweichungskarte 324
Raqs / Kartentyp / Relative Spannweiten-Mittelwertkarte 325
Raqs / Kartentyp / Standardabweichungs-Mittelwertkarte 326
Raqs / Kartentyp / Anzahl der Messwerte und Kartengrenzen 327

Raqs / Kartengrenzen 328

Raqs / Kartengrenzen / Grenzen woher 329
Raqs / Kartengrenzen / Grenzen wie 330
Raqs / Kartengrenzen / Grenzen Lagemaße 331
Raqs / Kartengrenzen / Grenzen Streumaße 332
Raqs / Kartengrenzen / Ausschluß - Spezifikationsgrenzen 333

Raqs / Auffällige Werte / Untersuchung auf Auffällige Werte 334

Raqs / Kartenvergleich / Vergleich der Regelkarten 335

Raqs / Prozeßfähigkeit / Prüfmittelfähigkeit 336

Raqs / Trendtests 337

Raqs / Trendtests / Neumann 338
Raqs / Trendtests / Wallis-Moore 339
Raqs / Trendtests / Cox-Stuart 340

Raqs / Signifikanzniveau / Signifikanz 341

Raqs / Graphische Darstellung 342

Raqs / Graphische Darstellung / Regelkarte 343
Raqs / Graphische Darstellung / Gauß-Verteilung 344
Raqs / Graphische Darstellung / Box-Whisker 345
Raqs / Graphische Darstellung / Kartenübersicht 346

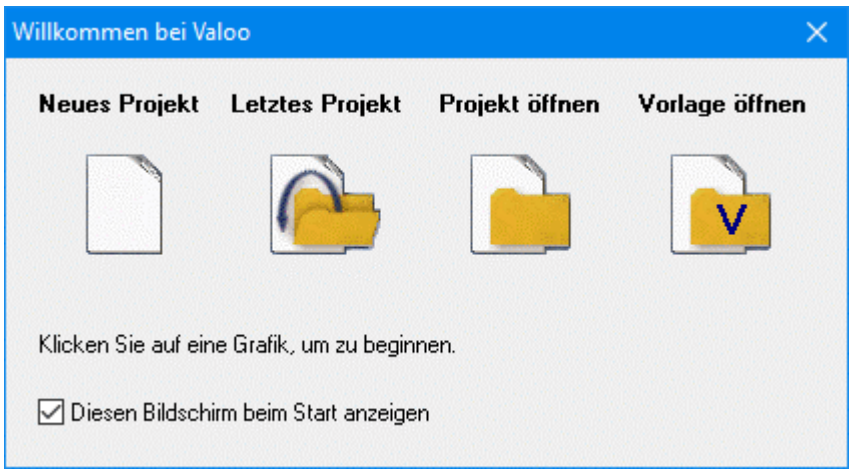
Tipps und Anleitungen 347
So erreichen Sie uns 348

Programmstart

Programmstart- Willkommen bei Valoo

Nach dem Start des Programms meldet sich die Anwendung mit einem Dialogfenster.

Klicken Sie auf eine der drei Grafiken, um zu beginnen.



Neues Projekt

Öffnet ein Fenster, um ein neues Statistikprojekt auszuwählen.

Letztes Projekt

Öffnet die von Ihnen zuletzt bearbeitete Datei.

Projekt öffnen

Öffnet ein Fenster, um eine vorhandene Datei auszuwählen.

Vorlage öffnen

Öffnet ein Fenster, um eine vorhandene Vorlage auszuwählen.

Diesen Bildschirm beim Start anzeigen

Wählen Sie hier aus, ob dieses Startfenster beim Programmstart angezeigt werden soll.

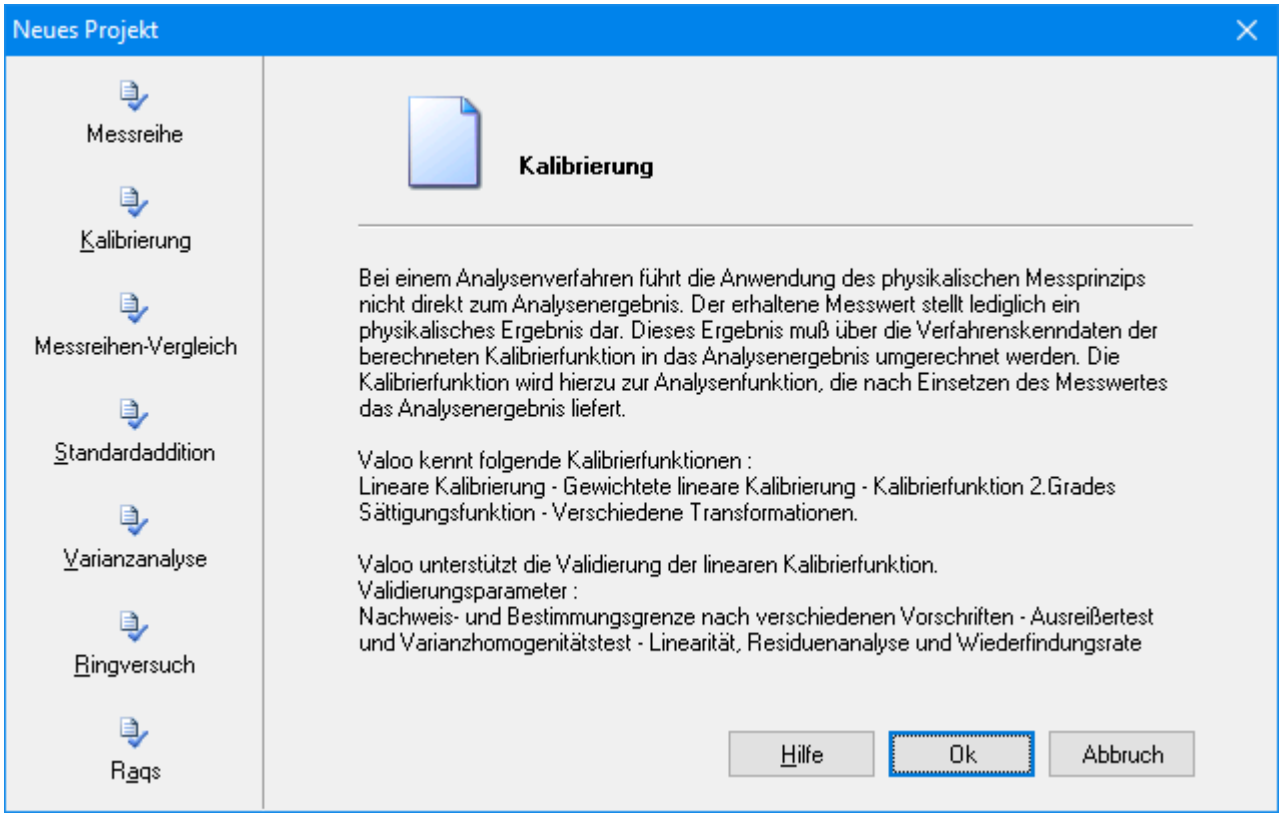
Diese Option ist ebenfalls über den Menüpunkt 'Optionen/Startbildschirm anzeigen' einstellbar.

Vorlage öffnen im Startbildschirm anzeigen

Ist in Valoo, bei den Optionen, der Punkt „Vorlage öffnen im Startbildschirm anzeigen“ nicht ausgewählt, erscheint folgender Startbildschirm.

Programmstart

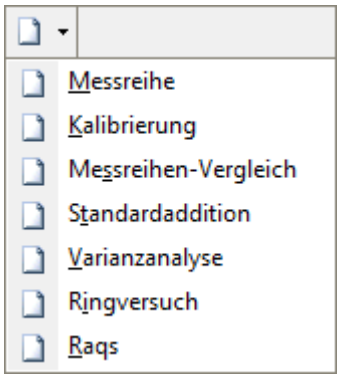
Programmstart - Neues Projekt auswählen



Wählen Sie aus der Liste ein Projekt aus, das Sie erstellen wollen.

Dieses Auswahlfenster kann auch über den Menüpunkt 'Datei /Neues Projekt/Neu' geöffnet werden.

Wollen Sie ein neues Projekt erstellen ohne vorher dieses Auswahlfenster anzuzeigen, können Sie ein neues Projekt direkt aus der Liste (Datei/Neues Projekt) auswählen.



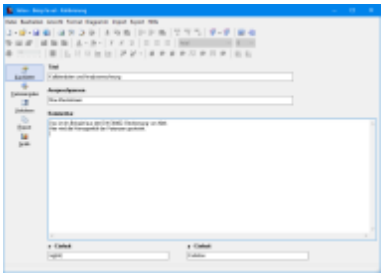
Übersicht der verschiedenen Ansichten

In Valoo gibt es 5 verschiedene Ansichten.

Diese werden auf den nächsten Seiten weiter beschrieben.

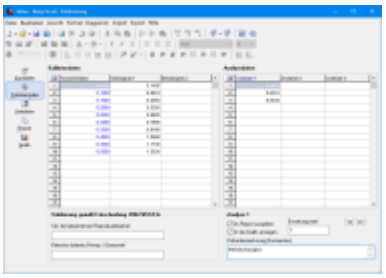
1. Kopfdaten

Allgemeine Informationen zum Projekt.



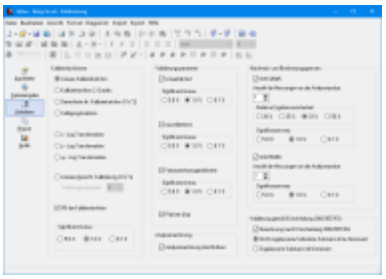
2. Dateneingabe

Eingabe der vorhandenen Messwerte.



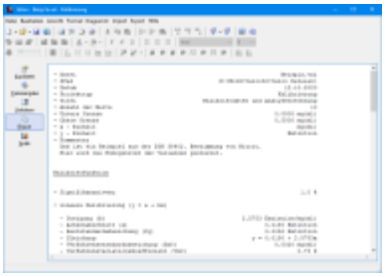
3. Verfahren

Auswahl möglicher Auswerteverfahren.



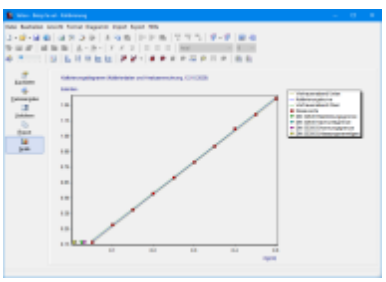
4. Report

Ausgabe der Ergebnisse als Text / Report.



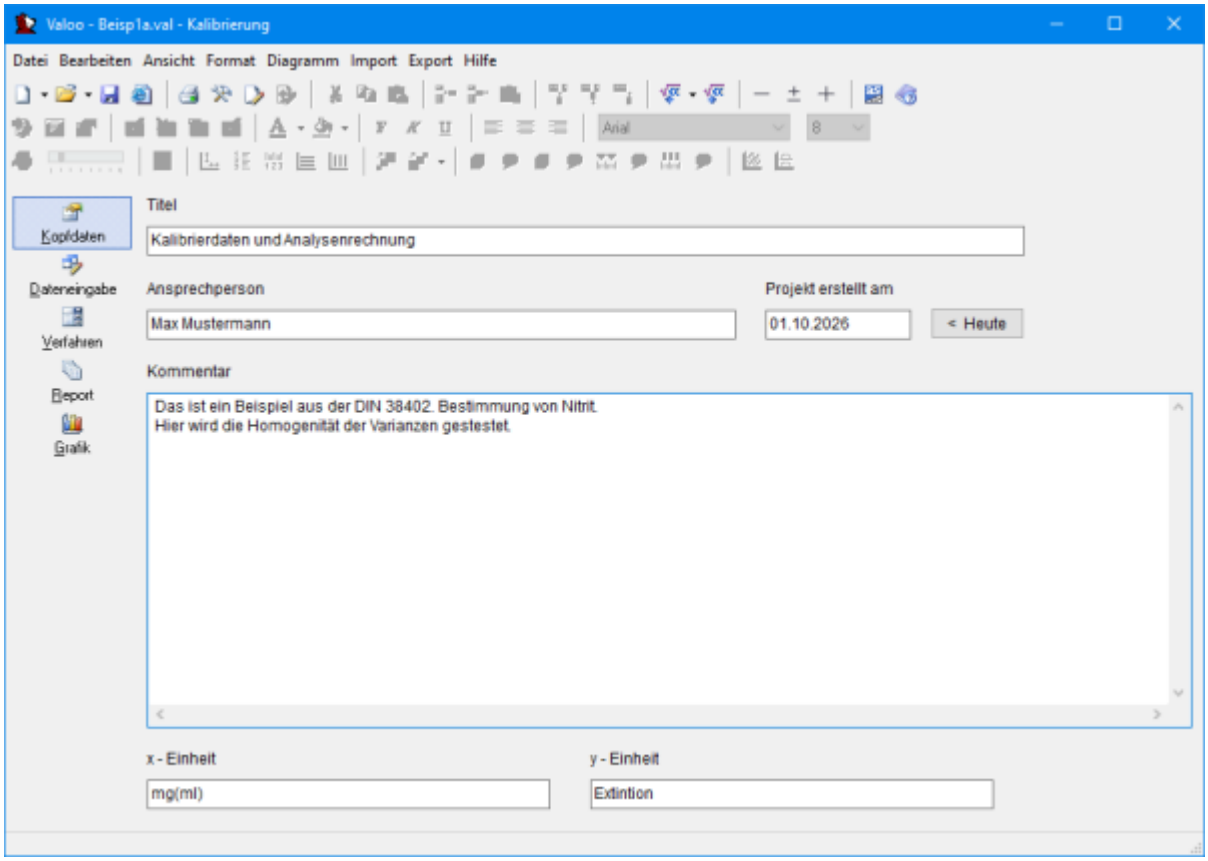
5. Grafik

Darstellung der Ergebnisse als Diagramm.



Ansicht Kopfdaten

Übersicht der verschiedenen Ansichten - Kopfdaten



Titel / Ansprechperson / Projekt erstellt am

Diese Parameter werden im Report ausgegeben. Titel auch in der Vorschau beim Öffnen von Dateien.

Kommentar

Der Kommentar wird im Report ausgegeben.

Einheit

Je nach Art des Projekts stehen verschiedene Eingabefelder zur Verfügung:

Messreihe:	Einheit, Einheit für Nachweis- und Bestimmungsgrenze
Kalibrierung:	x-Einheit, y-Einheit
Messreihenvergleich:	Einheit, Einheit für Nachweis- und Bestimmungsgrenze
Standardaddition:	x-Einheit, y-Einheit
Varianzanalyse:	Einheit
Ringversuch:	Einheit
Raqs:	Parameter, Methode, Einheit

Ansicht Kopfdaten

Ansicht verkleinern

Die Ansicht/Schriftgröße für die Kopfdaten verkleinern.

Ansicht zurücksetzen

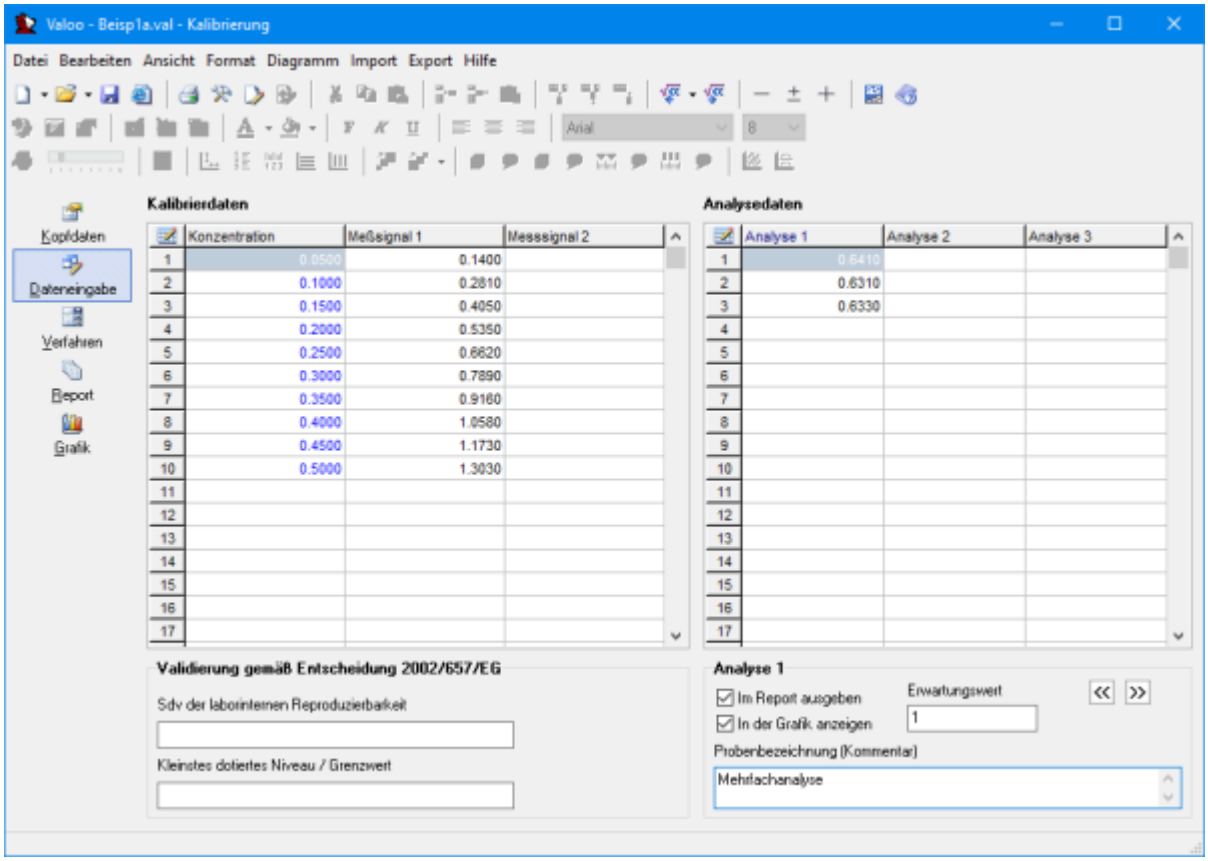
Die Ansicht/Schriftgröße für die Kopfdaten auf den Standardwert zurücksetzen.
Der Standardwert kann bei den Optionen festgelegt werden.

Ansicht vergrößern

Die Ansicht/Schriftgröße für die Kopfdaten vergrößern.

Ansicht Dateneingabe

Übersicht der verschiedenen Ansichten - Dateneingabe



Kopieren und Einfügen

Zusätzlich zur manuellen Eingabe stehen im Menü 'Bearbeiten' die Funktionen 'Ausschneiden', 'Kopieren' und 'Einfügen' zu Verfügung, oder benutzen Sie einen der entsprechenden Button.
Mit ' Spalten + Titel kopieren' werden die markierten Spalten mit den entsprechenden Titeln der Spalten in die Zwischenablage kopiert, und können dann für andere Anwendungen benutzt werden.

Zeilen Einfügen und Löschen

Ebenfalls im Menü 'Bearbeiten' finden Sie die Funktionen zum Einfügen und löschen von Zeilen. Neue Zeilen wird immer vor der aktuellen Position eingefügt, die nachfolgenden Zeilen verschieben sich also nach unten. Beim Löschen verschieben sich nachfolgen Zeilen entsprechen nach oben.

Die Funktion 'Kopierte Zeilen einfügen' fügt in der Zwischenablage vorhandene Daten ebenfalls vor der aktuellen Position ein. Hier die entsprechenden Button:

Ansicht Dateneingabe

Spalten Einfügen und Löschen

Um Spalten einzufügen, anzuhängen oder zu löschen wählen die entsprechende Funktion im Menü.

Eine neue Spalte kann mit 'Spalte Einfügen' vor der aktuellen Position eingefügt werden. Um am Ende eine neue Spalte zu erstellen wählen Sie 'Spalte anfügen'.

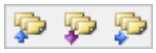
Wählen Sie diese Funktionen im Menü 'Bearbeiten' oder benutzen Sie die entsprechenden Button. Die Funktionen für Spalten einfügen und Löschen stehen nicht in allen Projekttypen zur Verfügung.

Karten Einfügen und Löschen (Nur Raqs)

Um Karten einzufügen, anzuhängen oder zu löschen wählen die entsprechende Funktion im Menü

Eine neue Karte kann mit Karte Einfügen' vor der aktuellen Position eingefügt werden. Um am Ende eine neue Karte zu erstellen wählen Sie Karte anfügen'.

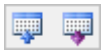
Wählen Sie diese Funktionen im Menü 'Bearbeiten' oder benutzen Sie die entsprechenden Button. Die Funktionen für Karten einfügen und Löschen steht nur im Projekttyp Raqs zur Verfügung.



Reihen Anhängen und Löschen (Nur Varianzanalyse)

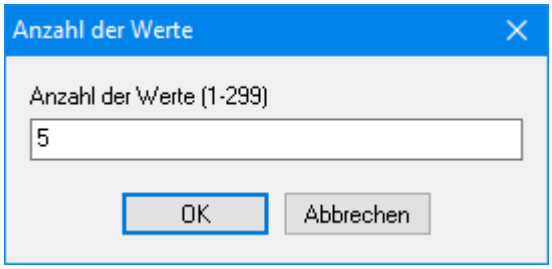
Eine neue Reihe kann am Ende hinzugefügt werden. Gelöscht wird immer die letzte Reihe.

Wählen Sie diese Funktionen im Menü 'Bearbeiten' oder benutzen Sie die entsprechenden Button. Die Funktionen für Reihen stehen nur im Projekttyp Varianzanalyse zur Verfügung.



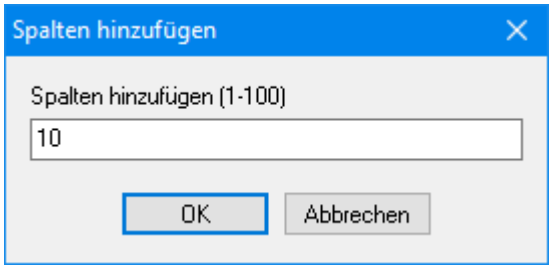
Anzahl der Werte (Nur Raqs)

Im Projekt Raqs kann über 'Bearbeiten/Anzahl der Werte' die Zeilenzahl direkt angegeben werden. Wird die Anzahl der Zeilen verringert müssen eventuell vorhandene Daten zuerst gelöscht werden.



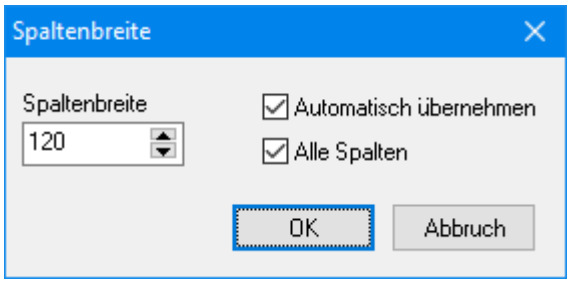
Spalten hinzufügen (Nur Raqs)

Im Projekt Raqs kann über 'Bearbeiten/Spalten hinzufügen mehrere Spalten hinzugefügt werden. Die Anzahl kann von 1-100 ausgewählt werden.



Spaltenbreite einstellen

Neben der manuellen Änderung können Sie auch einen Wert für die Spaltenbreite eingeben.
Wählen Sie diese Funktionen im Menü 'Format' oder benutzen Sie den entsprechenden Button.



Spaltenbreite

Geben Sie hier die gewünschte Breite für die ausgewählten Spalten ein.

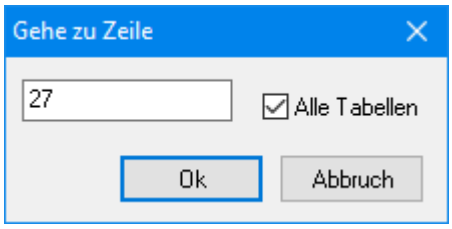
Automatisch übernehmen

Die Spaltenbreite wird automatisch angewendet, und Sie können sofort das Ergebnis überprüfen.

Alle Spalten

Die ausgewählte Spaltenbreite gilt für alle vorhandenen Spalten.

Gehe zu Zeile



Wählen Sie diese Funktionen im Menü 'Bearbeiten' um eine bestimmte Zeile auszuwählen.

Zeilennummer: Eingabe der Zeilennummer die in der Tabelle ausgewählt werden soll.

Alle Tabellen: Die Zeilennummer wird bei allen Tabellen (Alle Karten bei Raqs)ausgewählt.

Ansicht Dateneingabe

Ansicht verkleinern

Die Ansicht/Schriftgröße für die Dateneingabe verkleinern.

Ansicht zurücksetzen

Die Ansicht/Schriftgröße für die Dateneingabe (außer Zellen) auf den Standardwert zurücksetzen.
Der Standardwert kann bei den Optionen festgelegt werden.
Das Standardformat der Zellen kann separat festgelegt werden.

Ansicht vergrößern

Die Ansicht/Schriftgröße für die Dateneingabe vergrößern.

Dateneingabe / Zusätzliche Eingaben bei der Kalibrierung

Zusätzliche Eingaben beim Projekttyp Kalibrierung

Kalibrierdaten

Geben Sie hier die Daten für die Kalibrierung ein, z.B. Konzentrationen (für die unabhängige Variable x) und Messignale (für die abhängige Variable y). Es gibt Analysenverfahren, die einer Kalibrierung bedürfen, um Zusammenhänge zwischen den Messgrößen und den vorgegebenen Gehalten aufzufinden.

Analysendaten

Geben Sie hier die Messwerte der Analysenprobe ein. Aus dem Messwert (Informationswert) der Analyse einer unbekannten Probe wird über die Kalibrierfunktion die wahrscheinlichste Konzentration berechnet.

Erwartungswert

Geben Sie hier den Sollwert ein, den die Analysenberechnung liefern soll. Für jede Analyse kann ein eigener Erwartungswert festgelegt werden.

Probenbezeichnung

Hier können Sie eine beliebige Bezeichnung für die ausgewählte Analysenprobe eingeben.

Im Report ausgeben

Wählen Sie hier aus, ob die Ergebnisse der Analysenberechnung im Report ausgegeben werden. Dies kann für jede Analysenprobe getrennt festgelegt werden.

In der Grafik anzeigen

Wählen Sie hier aus, ob die Ergebnisse der Analysenberechnung in der Grafik angezeigt werden. Dies kann für jede Analysenprobe getrennt festgelegt werden.

Validierung gemäß Durchführungsverordnung (EU) 2021/808

Wird unter Auswerteverfahren gewählt das die Berechnung gemäß der Durchführungsverordnung (EU) 2021/808 durchgeführt werden soll stehen folgende Eingabefelder zur Verfügung:

- SDV der laborinternen Reproduzierbarkeit
- Kleinstes dotierte Niveau

Zusätzliche Eingaben beim Projekttyp Messreihenvergleich

1. Messreihe

Geben Sie hier die Daten der 1. Messreihen ein.

2. Messreihe

Geben Sie hier die Daten der 2. Messreihen ein.

Voraussetzung ist, dass unter Auswerteverfahren die Option 'Tests / t-Test / F-Test zum Vergleich zweier Mittelwerte / Varianzen' ausgewählt wurde.

Bei diesem Test findet ein Vergleich zwischen der ersten und zweiten Messreihe statt.

Sollwert

Geben Sie hier den Sollwert ein, der mit der 1. Messreihe verglichen wird.

Voraussetzung ist, dass unter Auswerteverfahren die Option 'Tests / t-Test zum Vergleich mit einem Sollwert' ausgewählt wurde.

Grenzwert

Geben Sie hier den Grenzwert ein, der mit der 1.Messreihe verglichen wird.

Voraussetzung ist, dass unter Auswerteverfahren die Option 'Tests / t-Test zum Vergleich mit einem Grenzwert' ausgewählt wurde.

Dateneingabe / Zusätzliche Eingaben bei der Standardaddition

Zusätzliche Eingaben beim Projekttyp Standardaddition

Standardkalibrierung

Geben Sie hier die Daten für die Standardkalibrierung ein.

Aufstockkalibrierung

Geben Sie hier die Daten für die Aufstockkalibrierung ein.

Konzentrationen der Aufstockkalibrierung

Durch Auswahl dieses Buttons werden Vorschläge für die Konzentrationen der Aufstockkalibrierung berechnet.

Die Genauigkeit richtet sich nach der für die Konzentration der Aufstockkalibrierung eingestellten Nachkommastellen.

Dies wird eingestellt im Menüpunkt: 'Bearbeiten/Eigenschaften/Dezimalstellen'.

Achtung:

Vor der Berechnung der Konzentrationen der Aufstockkalibrierung muss vorher ein Wert im Feld 'Messwert' eingegeben werden.

Messwert

Mit Hilfe dieses Wertes werden die Vorschläge für die Aufstockkalibrierung berechnet.

Blindwert

Durch Einsetzen dieses Wertes in die Aufstockkalibrierung erhält man die Konzentration der realen Probe.

Wird hier nichts eingegeben, wird der Achsenabschnitt der Standardkalibrierung zur Berechnung herangezogen.

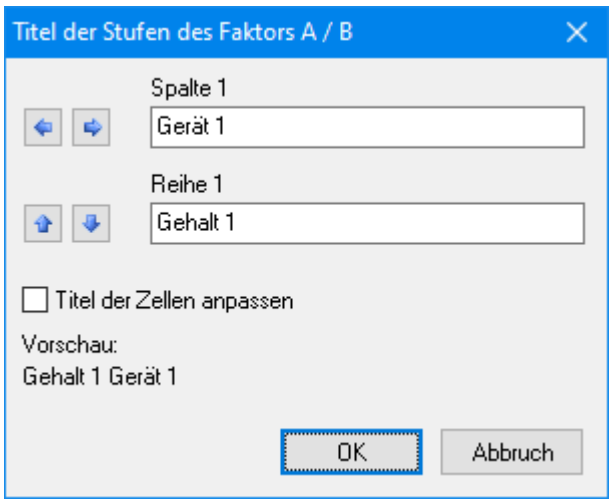
Dateneingabe / Zusätzliche Eingaben bei der Varianzanalyse

Zusätzliche Eingaben beim Projekttyp Varianzanalyse

Daten der Varianzanalyse

Geben Sie hier die Messwerte ein mit der denen Varianzanalyse durchgeführt wird.

Titel der Stufen des Faktors A / B



Spaltentitel / Reihentitel

Geben Sie hier einen Titel für die ausgewählte Spalte bzw. Reihe ein.

Anzeigen des Titels der vorherigen/nächsten Spalte.

Anzeigen des Titels der vorherigen/nächsten Reihe.

Titel der Zellen anpassen

Wählen Sie hier, ob die Titel der einzelnen Zellen an die Spalten und Reihen Titel angepasst werden sollen.

Der Titel der Zelle ergibt sich aus Spaltentitel plus Reihentitel.

Vorschau

Zeigt eine Vorschau auf den Titel der Zelle für die ausgewählte Spalte/Reihe an.

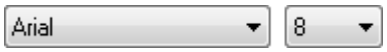
Dateneingabe - Formatierungen der Werte

Um den eingegebenen Werten eine Formatierung zuzuweisen, markieren Sie den gewünschten Bereich und wählen eine der folgenden Optionen:

Schriftart

Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Format/Schriftart', um ein Dialogfenster zur Auswahl der Schriftart anzuzeigen.

Schriftart und Schriftgröße können auch direkt über folgende Auswahllisten zugewiesen werden:



Schriftstil

Die Schriftstile: Fett, Kursiv und Unterstrichen können ausgewählt werden.
Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Format/Schriftstil', oder durch folgenden Button:

Ausrichtung

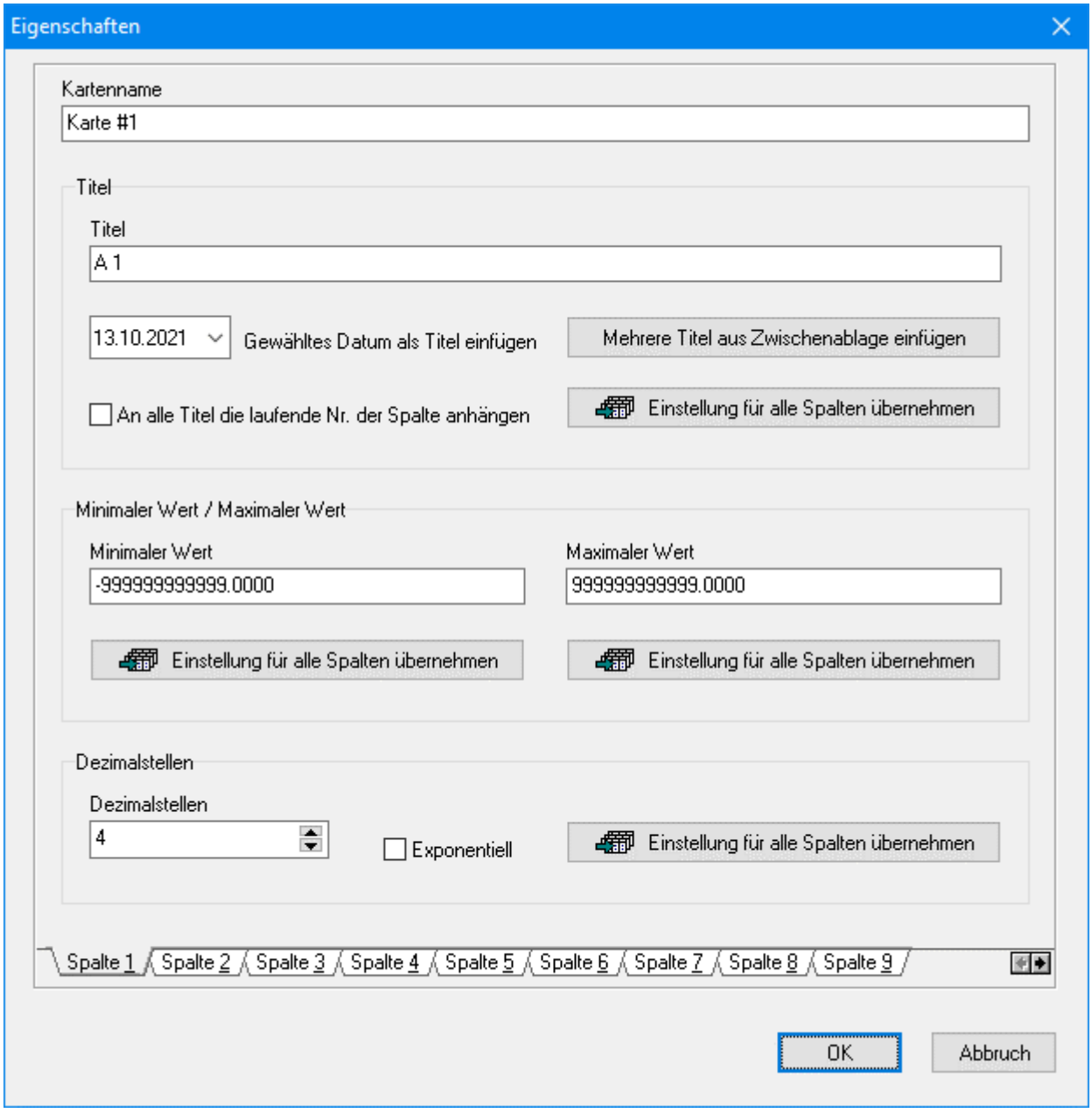
Die Ausrichtung: Linksbündig, Zentriert und Rechtsbündig können ausgewählt werden.
Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Format/Ausrichtung', oder folgenden Button:

Schriftfarbe und Füllfarbe

Es steht eine Liste mit verschiedenen Farben zur Verfügung und weitere können definiert werden.
Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Format/Schriftfarbe bzw. Füllfarbe', oder folgenden Button:

Dateneingabe / Einstellungen für die Dateneingabe

Dateneingabe - Einstellungen für die Dateneingabe vornehmen



Im Dialogfenster 'Eigenschaften' können Einstellungen für die Dateneingabe gemacht werden.

Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Bearbeiten/Eigenschaften', oder durch folgenden Button:

Kartenname

Kartenname für die aktuell ausgewählte Karte. (Nur Projekttyp Raqs)

Dateneingabe / Einstellungen für die Dateneingabe

Titel

Überschrift für die ausgewählte Spalte.

Mehrere Titel aus Zwischenablage einfügen

Sind in der Zwischenablage mehrere Titel vorhanden (z.B. aus Excel kopiert), können diese eingefügt werden. Eingefügt wird ab der aktuell ausgewählten Spalte.

Datum

Wählen Sie hier ein Datum aus, das in das Feld Titel eingefügt wird.

An alle Titel die laufende Nr. der Spalte anhängen

An jede Spalte wird zu dem eingegebenen Titel die laufende Nummer (1,2,3...) der Spalte angehängt.

Minimaler Wert

Minimaler Wert für die ausgewählte Spalte.

Bei Unterschreiten dieses Wertes wird die Eingabe von Valoo zurückgewiesen.

Maximaler Wert

Maximaler Wert für die ausgewählte Spalte.

Bei Überschreiten dieses Wertes wird die Eingabe von Valoo zurückgewiesen.

Dezimalstellen

Nachkommastellen für die ausgewählte Spalte.

Bei Eingabe von weniger Nachkommastellen wird der Wert gerundet.

Exponentiell

Die Darstellung der Werte erfolgt in exponentieller Schreibweise.

Einstellung für alle Spalten übernehmen

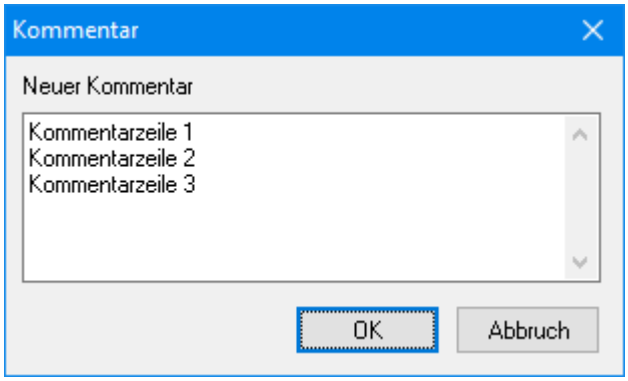
Die eingegebene Eigenschaft (z.B. Titel / Minimaler Wert, /Maximaler Wert, Dezimalstellen usw.) wird für alle Spalten übernommen.

Auswahl der Spalte

Auswahl der Spalte, der die eingegebenen Eigenschaften zugewiesen werden.

Dateneingabe / Kommentare

Dateneingabe - Kommentare erstellen und bearbeiten



Im Dialogfenster 'Kommentar' können Sie falls gewünscht einen Kommentar zu den einzelnen Messwerten eingegeben.

Kommentare werden in der Statuszeile angezeigt.

Zusätzlich können die Kommentare wahlweise in den Zellen angezeigt werden.

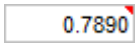
Beim Drucken besteht die Möglichkeit auszuwählen ob zu den Daten die Kommentare ebenfalls mit ausgedruckt werden sollen oder nicht.

Aufruf des Dialogfensters durch Auswahl des Menüpunktes 'Kommentar/Bearbeiten', oder durch folgenden Button:

Neuer Kommentar

Geben Sie hier einen Kommentar für die ausgewählten Zellen ein.

Ist für eine Zelle ein Kommentar vorhanden wird dieses durch ein kleines rotes Dreieck oben rechts in der Zelle angezeigt:



Messwert zu Kommentar überführen

Falls ein Messwert nicht in die Berechnung einfließen soll, wird der Messwert gelöscht und dafür als Kommentar gespeichert. Bei Optionen kann festgelegt werden ob der im Kommentar dargestellte Messwert in Klammern dargestellt wird und ob die Schriftfarbe der Zelle in Rot geändert wird.

Kommentar für den markierten Bereich erstellen / bearbeiten

Um den Kommentar für bestimmte Zellen zu erstellen oder zu bearbeiten, markieren Sie diese Zellen und wählen den Menüpunkt 'Kommentar/Bearbeiten' oder benutzen folgenden Button:

Kommentar für den markierten Bereich löschen

Um den Kommentar für bestimmte Zellen zu löschen, markieren Sie diese Zellen und wählen den Menüpunkt 'Kommentar/Löschen' oder benutzen folgenden Button:

Kommentar für den markierten Bereich in der Zelle anzeigen / nicht anzeigen

Um den Kommentar für bestimmte Zellen in der Zelle anzuzeigen / nicht anzuzeigen, markieren Sie diese Zellen und wählen den Menüpunkt 'Kommentar/Anzeigen' oder benutzen folgenden Button:

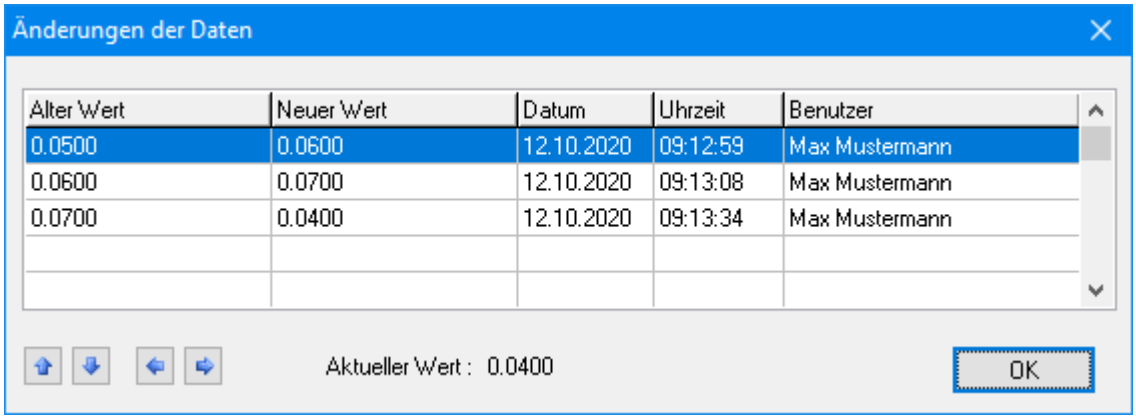
Um mehrzeilige Kommentare in der Zelle anzuzeigen empfiehlt es sich die Höhe der Zeile zu vergrößern.

Dazu ziehen Sie, bei gedrückter linker Maustaste, die Zeile (unterhalb der Zeilennummer) auf die gewünschte Größe.

	Konzentration	Meßsignal 1
1	Kommentarzeile 1 Kommentarzeile 2 Kommentarzeile 3 0.0500	0.1400
2	0.1000	0.2810
3	0.1500	0.4050
4	0.2000	0.5360

Dateneingabe / Änderungen der Daten

Dateneingabe - Nachverfolgung von Änderungen der Daten



Im Fenster 'Änderungen der Daten' können Änderungen der eingegebenen Werte verfolgt werden.

Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Format/Änderungen', oder durch folgenden Button:

Alter Wert, Neuer Wert, Datum, Uhrzeit und Benutzer

Zeigen Informationen zu dem aktuell ausgewählten Wert an.

Gibt es mehrere Änderungen für diesem Wert, enthält die Tabelle mehrere Einträge.

Aktueller Wert

Zeigt den aktuell ausgewählten Wert in der Dateneingabe an.

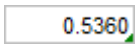
Um zum Wert der vorherigen/nächsten Spalte/Zeile zu wechseln benutzen Sie einen der Pfeiltasten:

Hinweis zum Feld Benutzer

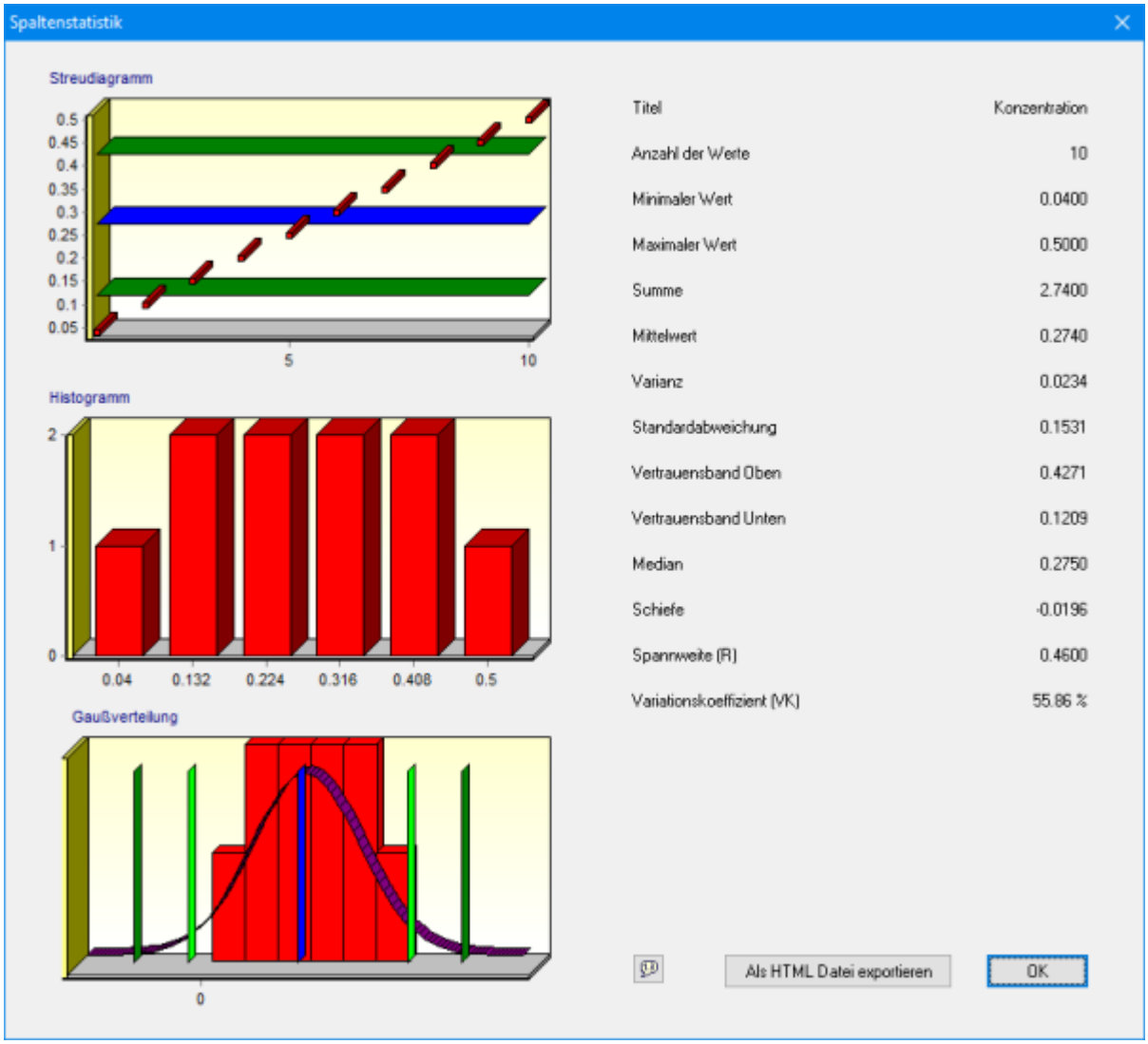
Der Benutzername wird im Dialogfenster 'Optionen' eingetragen.

Ist dort nichts eingetragen wird als Benutzer 'Unbekannt' angegeben.

Liegt für eine Zelle ein Änderung vor wird dieses durch ein kleines grünes Dreieck unten rechts in der Zelle angezeigt:



Dateneingabe - Anzeige der Spaltenstatistik



Im Fenster 'Spaltenstatistik' können statistische Informationen zu jeder aktuell ausgewählten Spalte ausgegeben werden.

Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Bearbeiten/Spaltenstatistik', durch Doppelklick in der Spalte oder durch folgenden Button:

Angezeigt werden:

- Titel der Spalte
- Anzahl der Messwerte
- Minimaler Wert
- Maximaler Wert
- Summe
- Mittelwert
- Varianz
- Standardabweichung
- Vertrauensband Oben
- Vertrauensband Unten
- Median
- Schiefe
- Spannweite
- Variationskoeffizient

Grafische Darstellung:

- Streudiagramm
- Histogramm
- Gaußverteilung

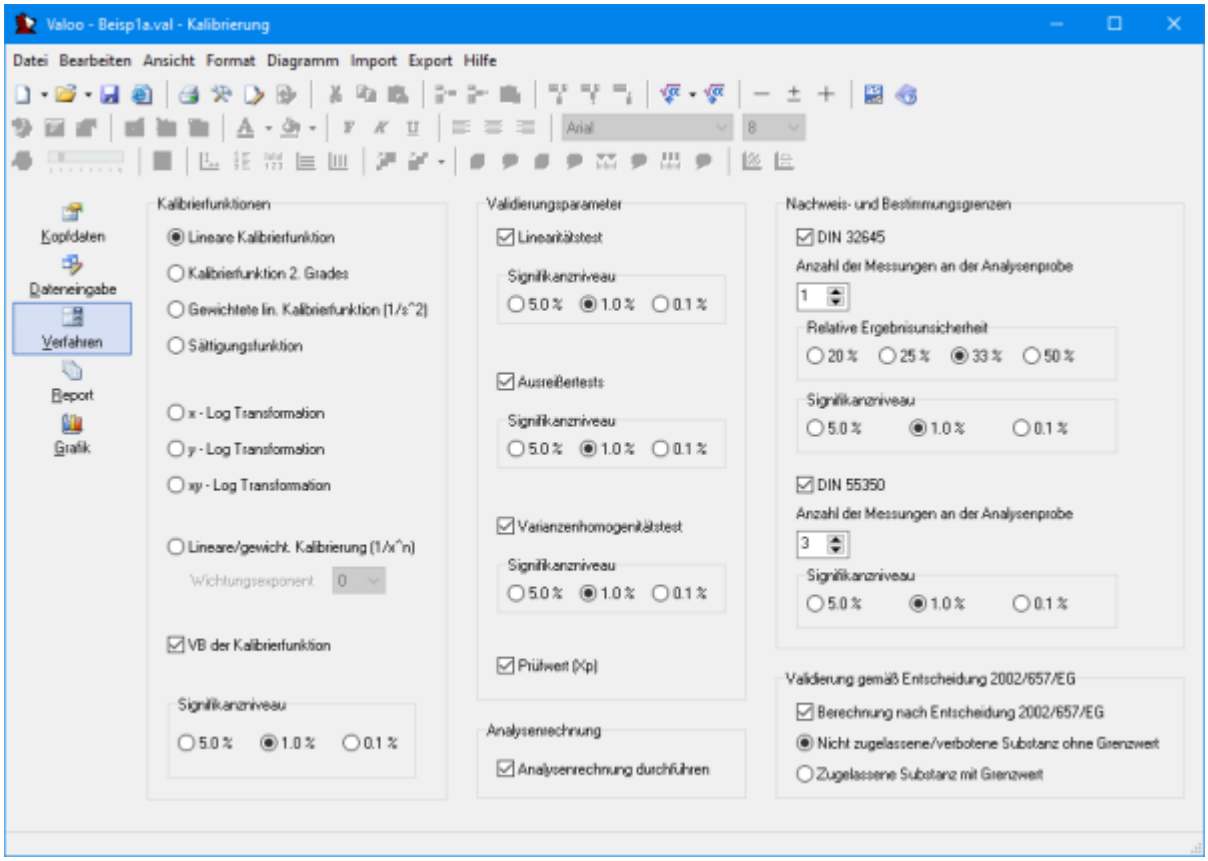
Zum Anzeigen der Beschriftung der Messwerte in der Grafik benutzen Sie folgenden Button:

Als HTML-Datei exportieren

Die Spaltenstatistik kann als HTML-Datei exportiert werden.
Es werden die Messwerte, die Grafiken und die Statistische Kenngrößen gespeichert.

Ansicht Verfahren

Übersicht der verschiedenen Ansichten - Verfahren



Hier legen Sie fest, was mit Ihren Daten passieren soll.

Jeder Block hat ein eigenes Signifikanzniveau.

Das hat folgende Bewandtnis:

Die Blöcke sind bei verschiedenen Signifikanzniveaus unterschiedlich aussagekräftig.
Z.B. können die Trendtests mit dem Signifikanzniveau von 5% besser arbeiten und die Ausreißertests mit 1%.

Die Auswerteverfahren können ausgedruckt werden.

Die Auswerteverfahren können gespeichert und geladen werden.

Ansicht Verfahren

Ansicht verkleinern

Die Ansicht/Schriftgröße für die Auswerteverfahren verkleinern.

Ansicht zurücksetzen

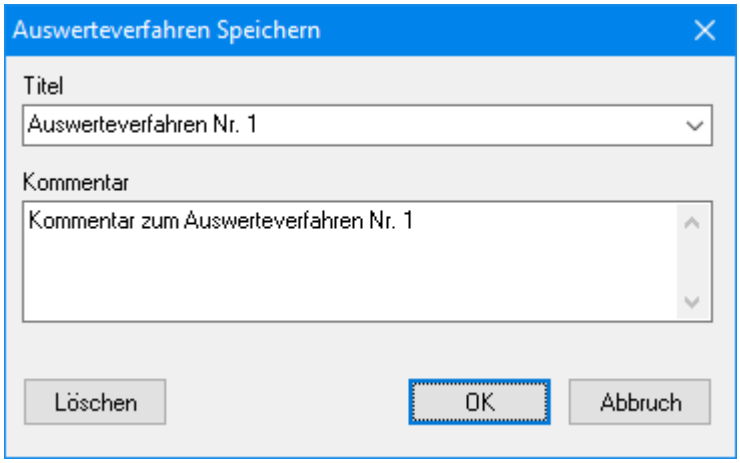
Die Ansicht/Schriftgröße für die Auswerteverfahren auf den Standardwert zurücksetzen.
Der Standardwert kann bei den Optionen festgelegt werden.

Ansicht vergrößern

Die Ansicht/Schriftgröße für die Auswerteverfahren vergrößern.

Verfahren / Auswerteverfahren speichern

Ausgewählte Auswerteverfahren speichern



Im Dialogfenster 'Auswerteverfahren Speichern' können alle Einstellungen und Eingaben die auf der Seite Verfahren gemacht wurden gespeichert werden.

Dies kann nützlich sein um später schnell zwischen verschiedenen Einstellungen zu wechseln oder um die gespeicherten Auswerteverfahren für ein anderes Projekt zu verwenden.

Anzeigen dieses Dialogfensters durch Auswahl des Menüpunktes 'Export/Auswerteverfahren', oder durch folgenden Button:

Titel

Geben Sie hier einen beliebigen Titel ein, unter den die aktuell ausgewählten Einstellungen gespeichert werden.

Kommentar

Falls gewünscht, geben Sie hier einen Kommentar zu dem Titel ein.

Löschen

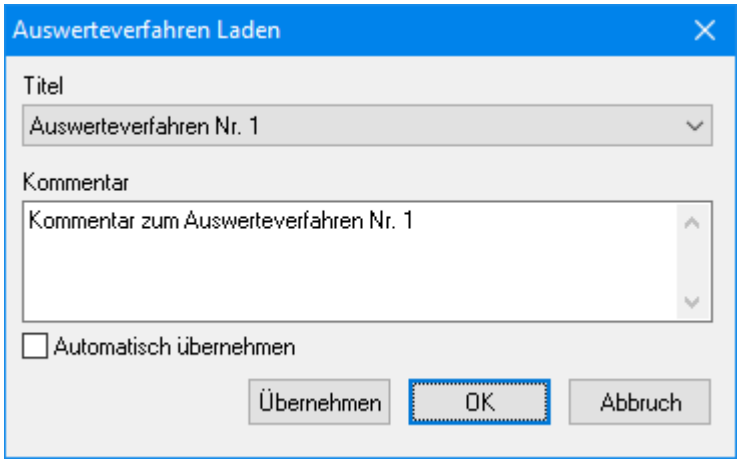
Hier können Sie den aktuell ausgewählten Eintrag löschen.

Hinweis

Unter dem Titel 'Standard' gespeicherten Auswerteverfahren werden für neue Projekte verwenden.

Verfahren / Auswerteverfahren laden

Ausgewählte Auswerteverfahren laden



Im Dialogfenster 'Auswerteverfahren Laden' können Auswerteverfahren geladen werden.

Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Import/Auswerteverfahren', oder durch folgenden Button:

Titel

Wählen Sie hier die Auswerteverfahren aus, die Sie für das aktuelle Projekt verwenden wollen.

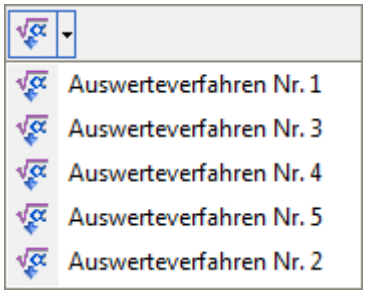
Kommentar

Hier wird, falls vorhanden, der Kommentar zu dem ausgewähltem Titel angezeigt.

Übernehmen / Automatisch übernehmen

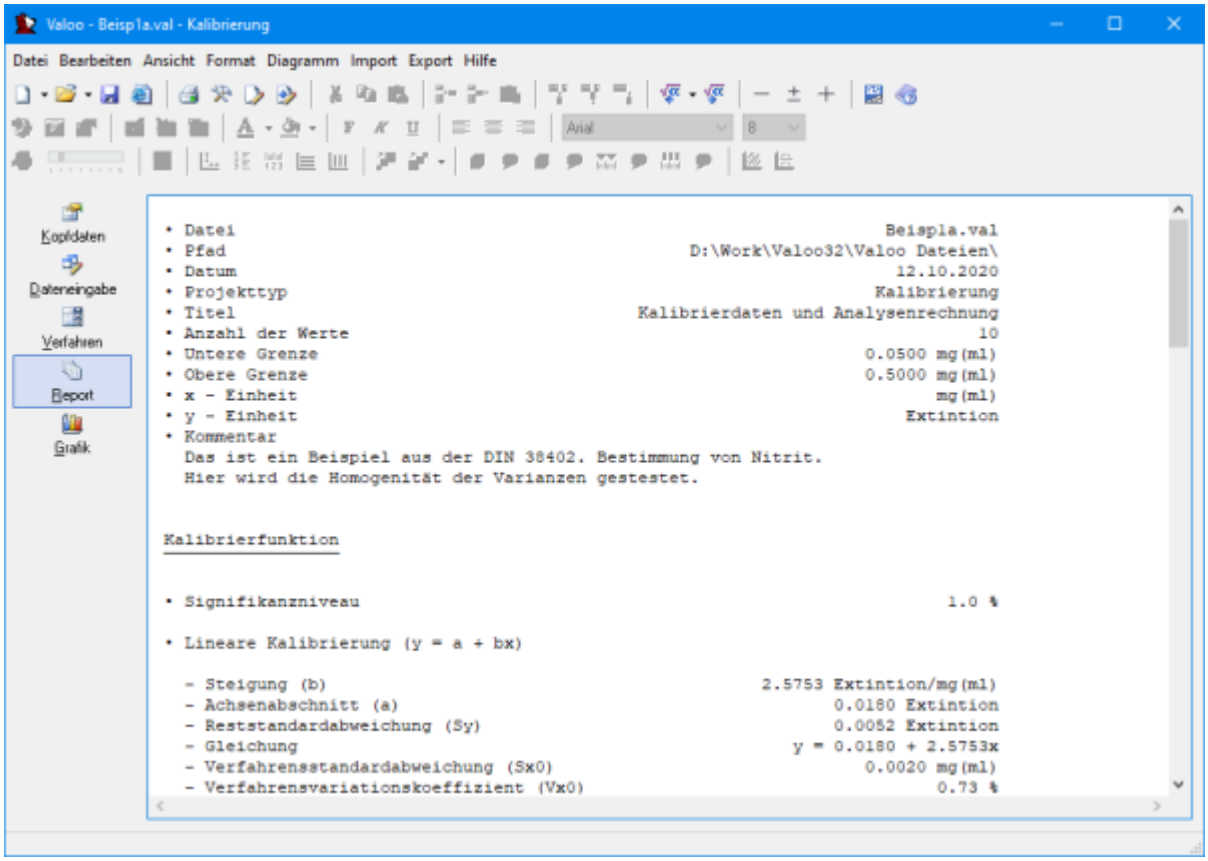
Die Auswerteverfahren werden nach der Auswahl eines Titels (automatisch) angewendet.

Die letzten 5 ausgewählten Verfahren sind über folgenden Button direkt erreichbar:



Ansicht Report

Übersicht der verschiedenen Ansichten - Report



Die Ergebnisse der Berechnungen werden im Report ausgegeben.

Folgende Daten werden zusätzlich im Report ausgegeben:

- Dateiname
- Pfad der Datei
- Datum
- Projekttyp
- Titel
- Kommentar
- Einheit
- Anzahl der Werte

Der Report kann naturgemäß ausgedruckt und als HTML-, Word- oder Text-Datei exportiert werden.

Außerdem kann der Report in die Zwischenablage kopiert und somit anderen Programmen zur Verfügung gestellt werden.

Ansicht Report

Ansicht verkleinern

Die Ansicht/Schriftgröße für den Report verkleinern.

Ansicht zurücksetzen

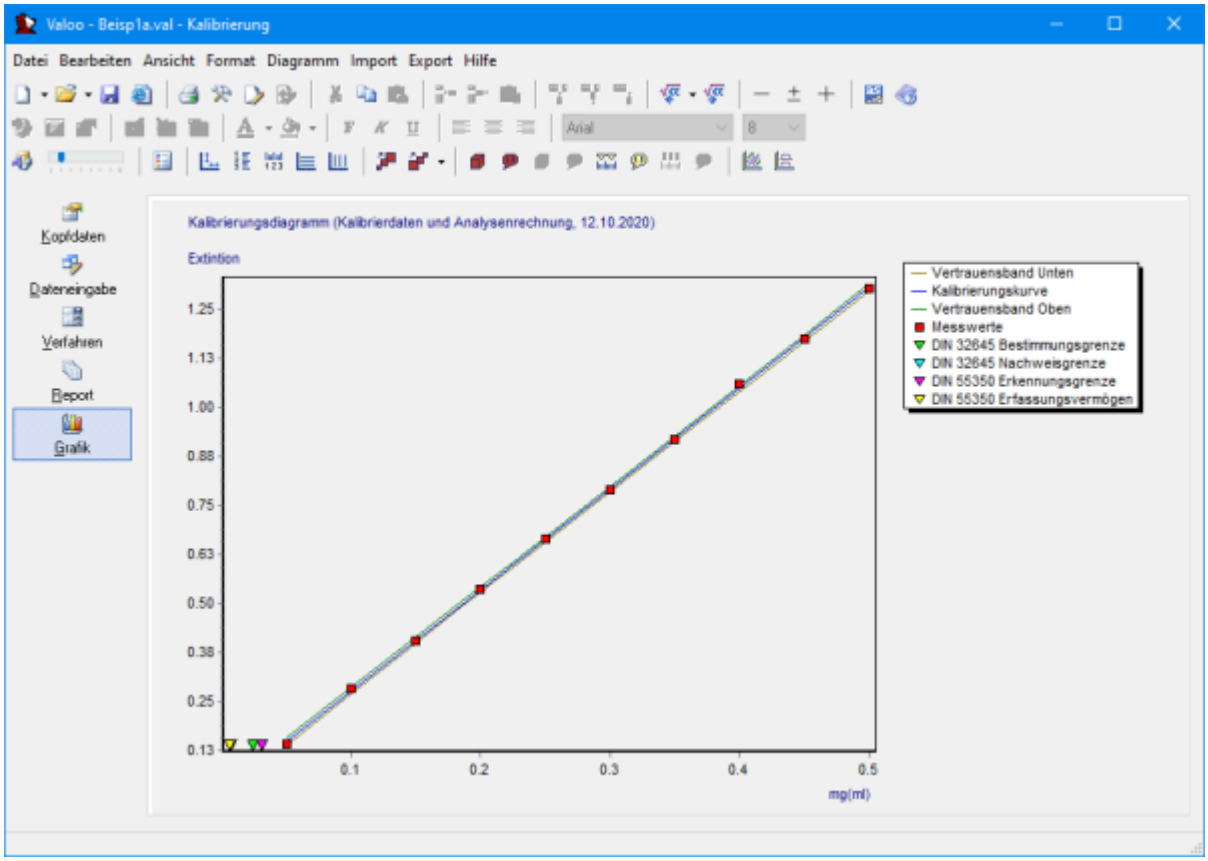
Die Ansicht/Schriftgröße für den Report auf den Standardwert zurücksetzen.
Der Standardwert kann bei den Optionen festgelegt werden.

Ansicht vergrößern

Die Ansicht/Schriftgröße für den Report vergrößern.

Ansicht Grafik

Übersicht der verschiedenen Ansichten - Grafik



Darstellung der Diagramme

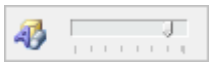
Zum Vergrößern des Diagramms halten Sie die linke Maustaste gedrückt und markieren den gewünschten Bereich von links oben nach rechts unten.
Um das Diagramm zu verschieben halten Sie die rechte Maustaste gedrückt und ziehen es an die gewünschte Position.

Um die Standardansicht wiederherzustellen halten Sie die linke Maustaste gedrückt und markieren einen beliebigen Bereich von rechts nach links.

Das Vergrößern und verschieben ist nur möglich falls diese Option aktiviert ist (Optionen/Zoomen und Scrollen zulassen).

3D Ansicht

Über den Menüpunkt 'Diagramm/3D Ansicht' kann die 3 Dimensionale Ansicht des Diagramms an und ausgeschaltet bzw. verändert werden.



Ansicht Grafik

Legende

Über den Menüpunkt 'Diagramm/Legende' kann die Legende ein oder ausgeschaltet werden.

Y - Achse / X - Achse

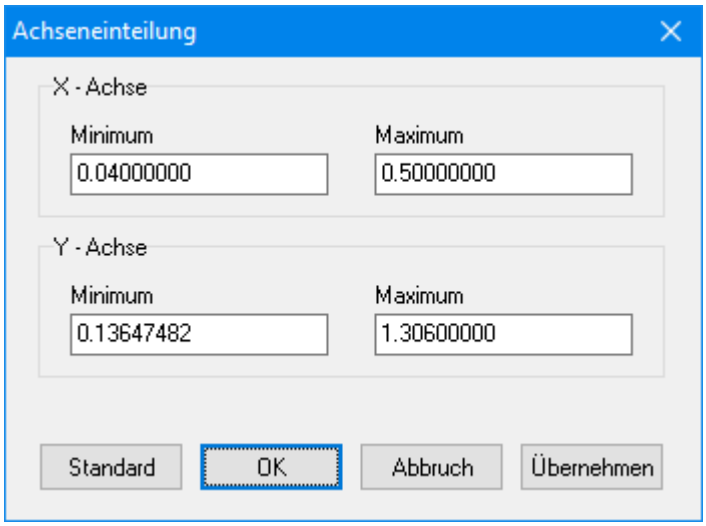
Über den Menüpunkt 'Diagramm/y - Achse bzw. X - Achse' kann die Darstellung der beiden Achsen ein oder ausgeschaltet werden.

Horizontale / Vertikale Linien

Über den Menüpunkt 'Diagramm/Horizontale Linien bzw. Vertikale Linien' kann die Anzeige der Linien ein oder ausgeschaltet werden.

Achseneinteilung

Über den Menüpunkt 'Diagramm/Achseneinteilung' kann das Minimum und Maximum der Achseneinteilung festgelegt werden.



Geben Sie hier den kleinsten bzw. größten Wert für die X- und Y Achse ein.

Mit 'Standard' wird die Achseneinteilung wieder auf die Standardeinstellung zurückgesetzt.

Ansicht Grafik

Darstellung der Messwerte

Über den Menüpunkt 'Diagramm/Darstellung' kann die grafische Darstellung der Messwerte vergrößert oder verkleinert werden.

Außerdem kann die Darstellungsform ausgewählt werden.

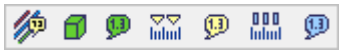
Anzeige und Beschriftung der Messwerte

Über den Menüpunkt 'Diagramm/Anzeigen bzw. Beschriftung' kann die Anzeige der Messwerte ein oder ausgeschaltet werden. Gleiches gilt für die Beschriftung der Messwerte.

Anzeige und Beschriftung anderer Werte und Grenzen

Über den Menüpunkt 'Diagramm/Anzeigen bzw. Beschriftung' kann die Anzeige anderer Werte und Grenzen ein oder ausgeschaltet werden. Gleiches gilt für deren Beschriftung.

Je nach Projekttyp unterscheiden sich diese Werte und Grenzen.



Grafik der vorherige bzw. nächsten Zelle (Nur Varianzanalyse und Ringversuch)

Mit dieser Funktion können Sie zur Grafik der vorherigen bzw. nächsten Zelle wechseln.

Außerdem können Sie eine Grafik mit den Messwerten aller Zellen anzeigen.

Diese Funktion steht nur bei dem Projekttyp Varianzanalyse und Ringversuch zur Verfügung.

Grafik - Zusatzinformationen für den Projekttyp Raqs

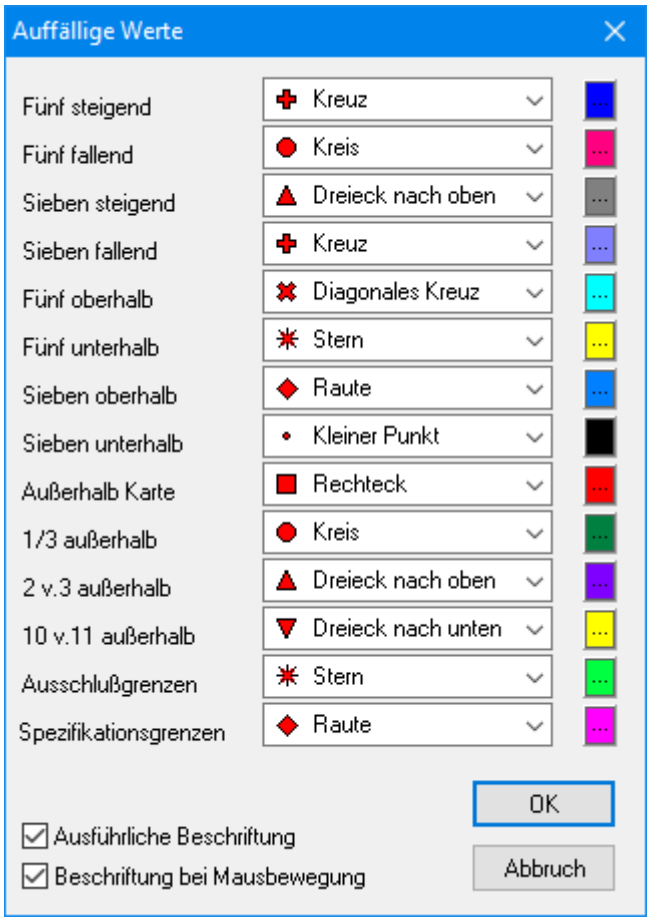
Anzeige und Beschriftung der Grenzen

Über den Menüpunkt 'Diagramm/Anzeigen bzw. Beschriftung' kann die Anzeige der Grenzen ein oder ausgeschaltet werden. Gleiches gilt für deren Beschriftung.

Die Kontrollgrenzen, Warngrenzen, Ausschlußgrenzen und Spezifikationsgrenzen können einzeln an oder ausgeschaltet werden.

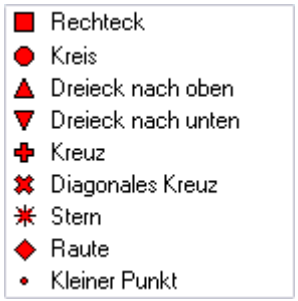
Auffällige Werte

In der Regelkarte werden die auffälligen Werte durch besondere Farben und Symbole dargestellt. Im Dialogfenster 'Auffällige Werte' können die Farben und Symbole ausgewählt werden. Aufruf durch den Menüpunkt 'Diagramm/Auffällige Werte' oder folgenden Button:



Auswahl des Symbols und der Farbe für auffällige Werte

Sie können für jede 'Art' der Auffälligen Werte ein eigenes Symbol aus der Liste auswählen.



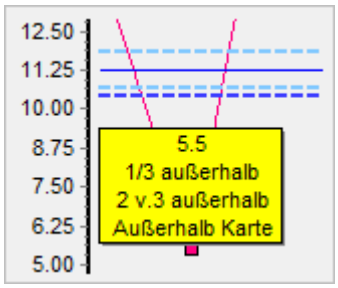
Über den entsprechenden Button gelangen Sie zur Farbauswahl.

Ausführliche Beschriftung

Bestimmt ob in der Beschriftung zu den Auffälligen Werten zusätzlicher Text ausgegeben wird.

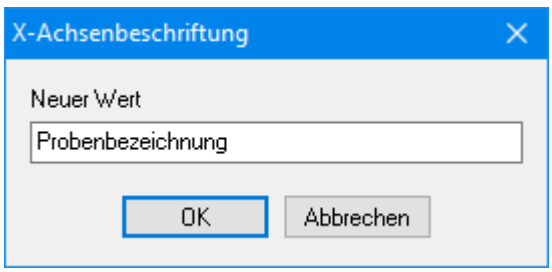
Beschriftung bei Mausbewegung

Bestimmt ob Beschriftungen automatisch angezeigt wird wenn der Mauszeiger darüber bewegt wird.



X - Achsenbeschriftung

Über den Menüpunkt 'Diagramm/X - Achsenbeschriftung' kann für die Beschriftung der X - Achse eine eigene Bezeichnung gewählt werden.



Grafik / Diagrammtypen

Verschiedene Diagrammtypen

Je nach Projekttyp stehen verschiedene Diagramme zur Verfügung.

Über den Menüpunkt 'Diagramm' oder entsprechend Button können diese ausgewählt werden.

Ausgewählte Diagramme können ausgedruckt werden.

Über die Zwischenablage (Kopieren) können die Diagramme in anderen Anwendungen eingefügt und dort weiter verwendet werden.

Diagramme können als Bitmap-Datei und Windows Meta-Datei exportiert werden.

Diagramme bei Messreihen

- Streudiagramm
- Histogramm
- Kumulierte Häufigkeitsverteilung
- Gauß-Verteilung
- Box-Whisker
- Wahrscheinlichkeitsnetz

Diagramme bei der Kalibrierung

- Kalibrierungsdiagramm
- Residualanalyse

Diagramme beim Messreihenvergleich

- Streudiagramm
- Histogramm
- Kumulierte Häufigkeitsverteilung
- Gauß-Verteilung
- Box-Whisker
- Wahrscheinlichkeitsnetz
- Orthogonal Regression

Grafik / Diagrammtypen

Diagramme bei der Standardaddition

- Kalibrierungsdiagramm
- Residualanalyse
- Wiederfindungsfunktion

Diagramme bei der Varianzanalyse

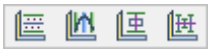
- Streudiagramm
- Histogramm
- Kumulierte Häufigkeitsverteilung
- Gauß-Verteilung
- Box-Whisker
- Wahrscheinlichkeitsnetz

Diagramme beim Ringversuch

- Streudiagramm
- Histogramm
- Kumulierte Häufigkeitsverteilung
- Gauß-Verteilung
- Box-Whisker
- Wahrscheinlichkeitsnetz

Diagramme bei Raqs

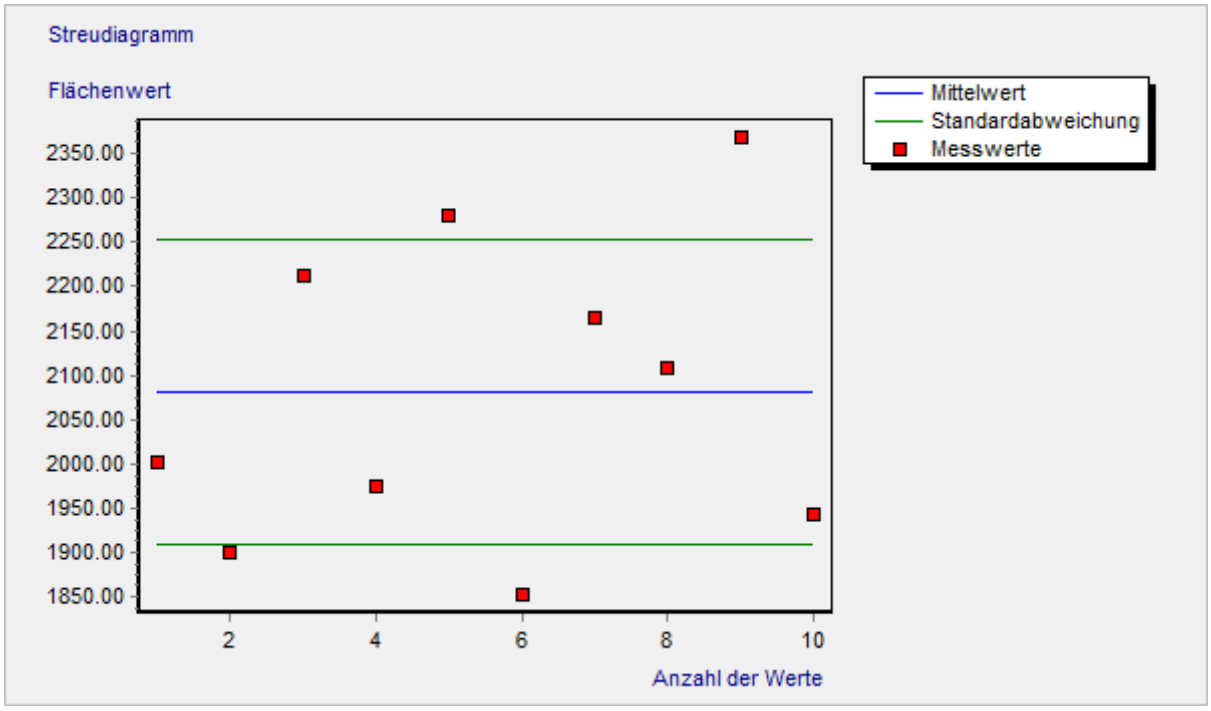
- Regelkarte
- Gauß-Verteilung
- Box-Whisker
- Kartenübersicht



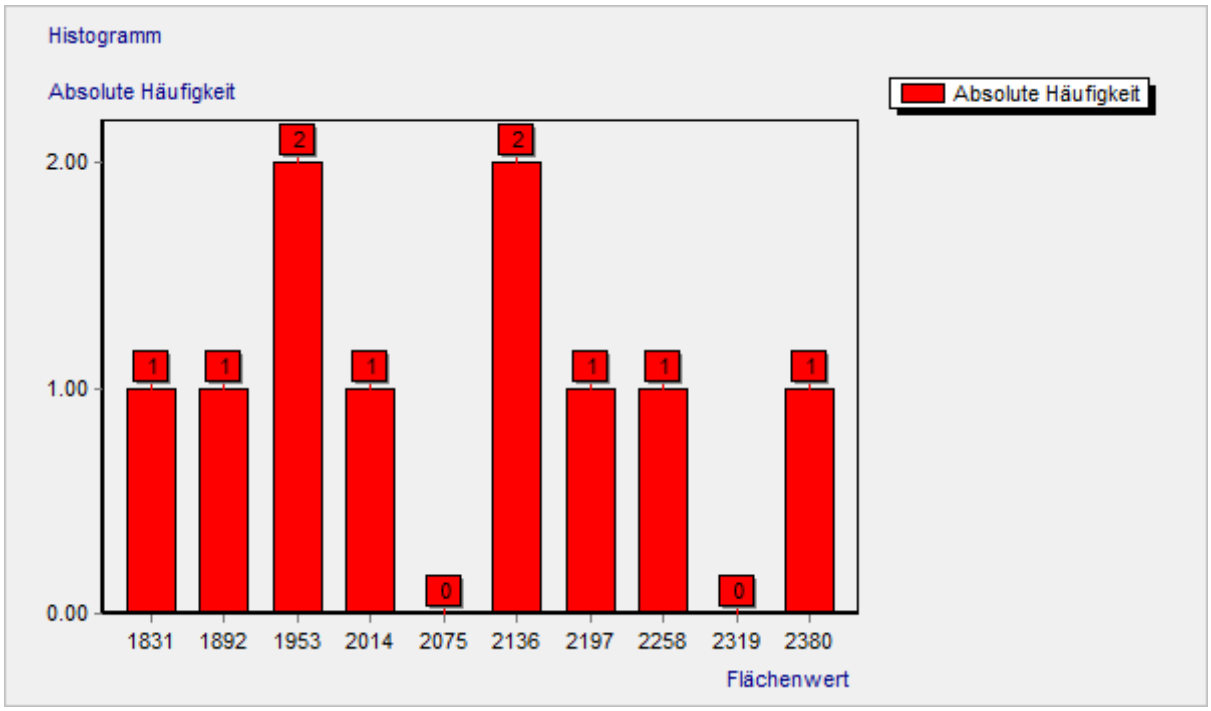
Grafik / Diagrammtypen / Messreihe

Diagrammtypen bei der Messreihe

Streudiagramm

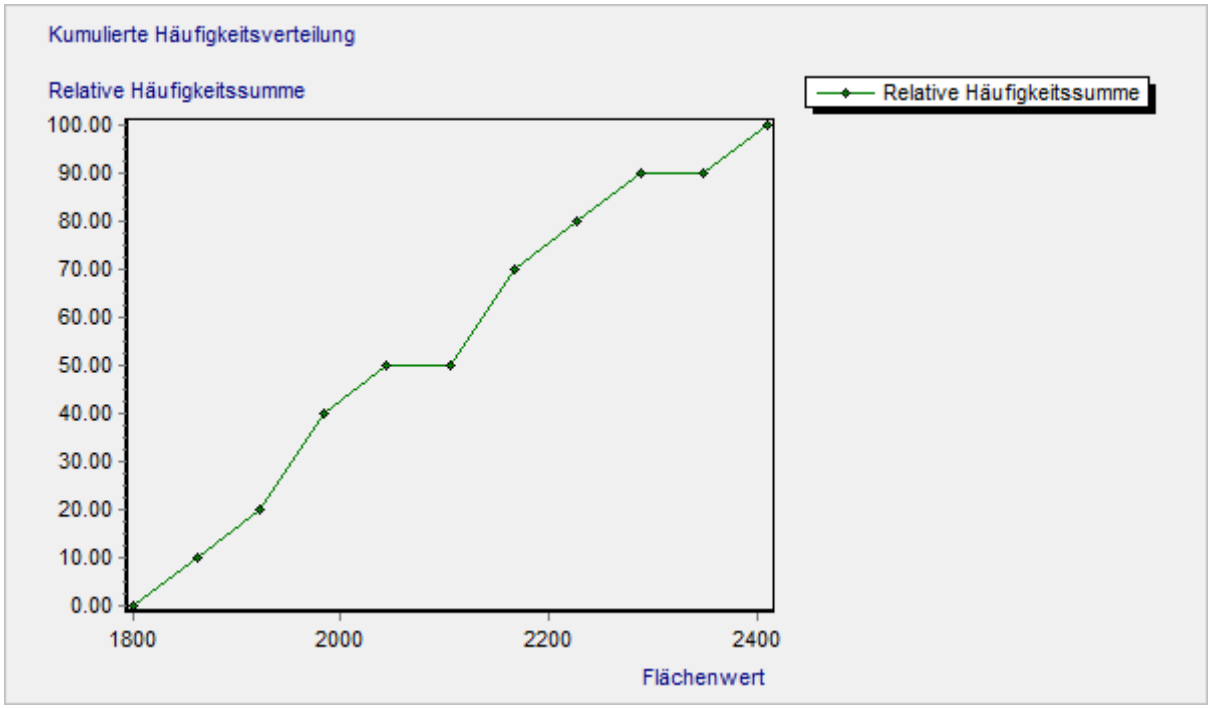


Histogramm

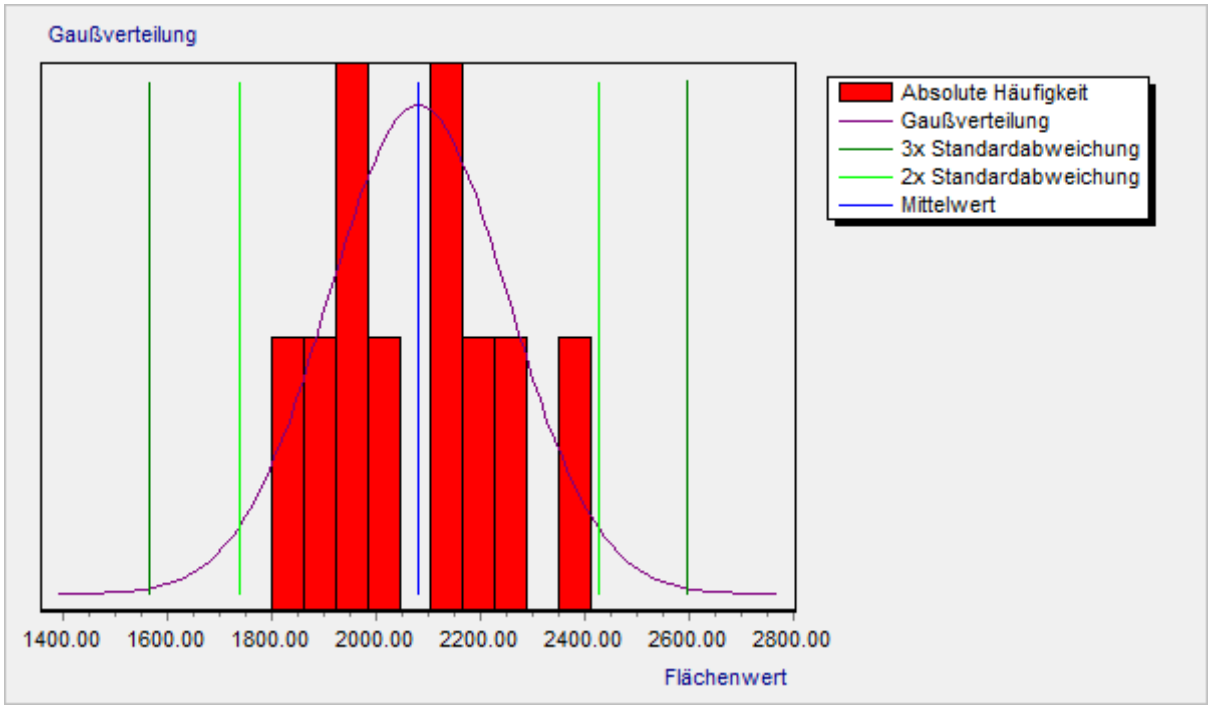


Grafik / Diagrammtypen / Messreihe

Kumulierte Häufigkeitsverteilung

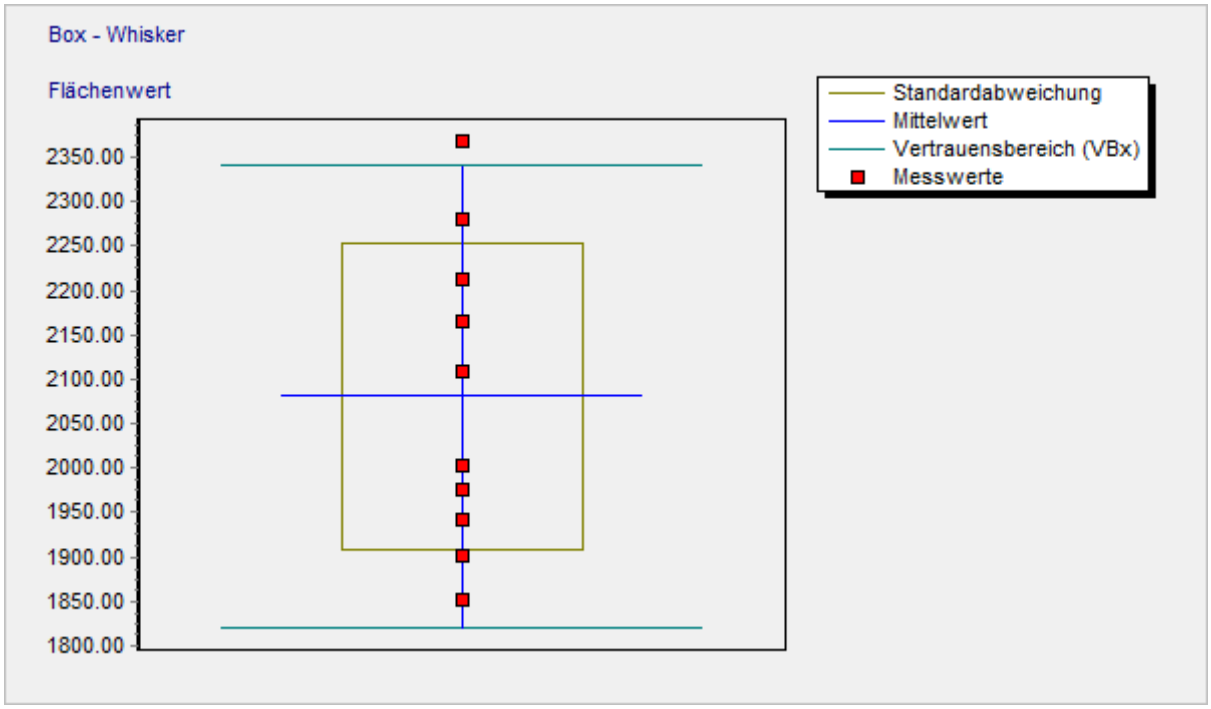


Gauß-Verteilung

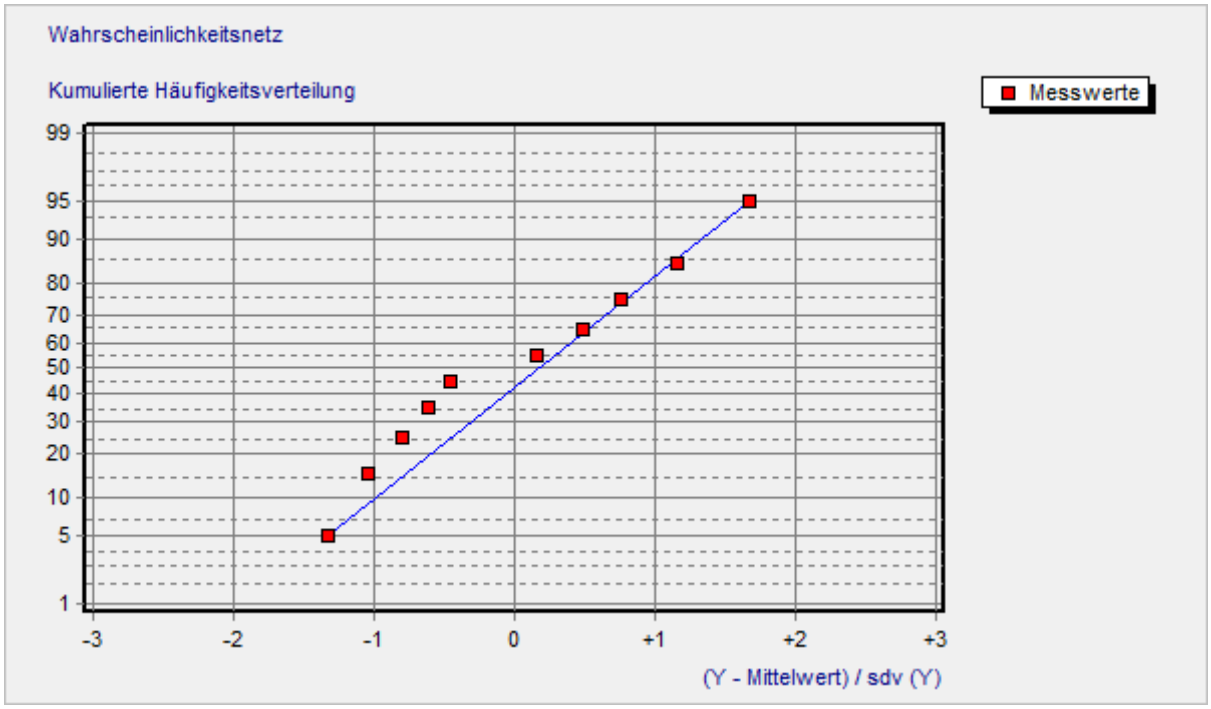


Grafik / Diagrammtypen / Messreihe

Box-Whisker



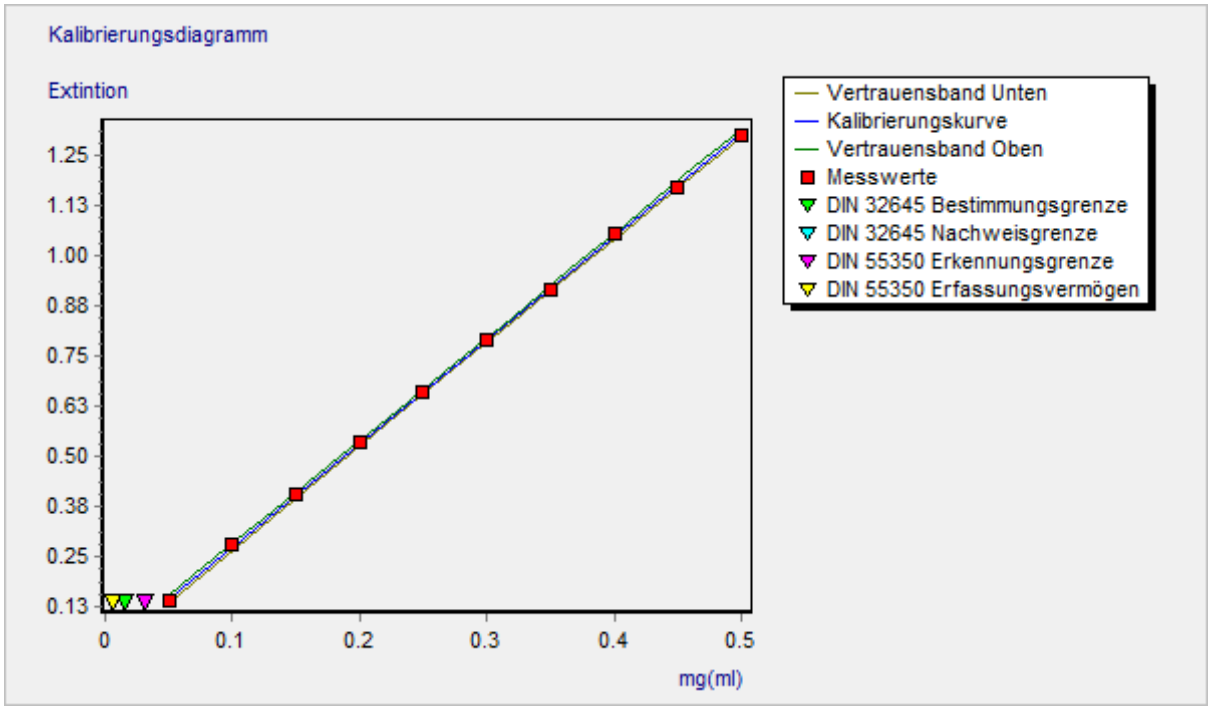
Wahrscheinlichkeitsnetz



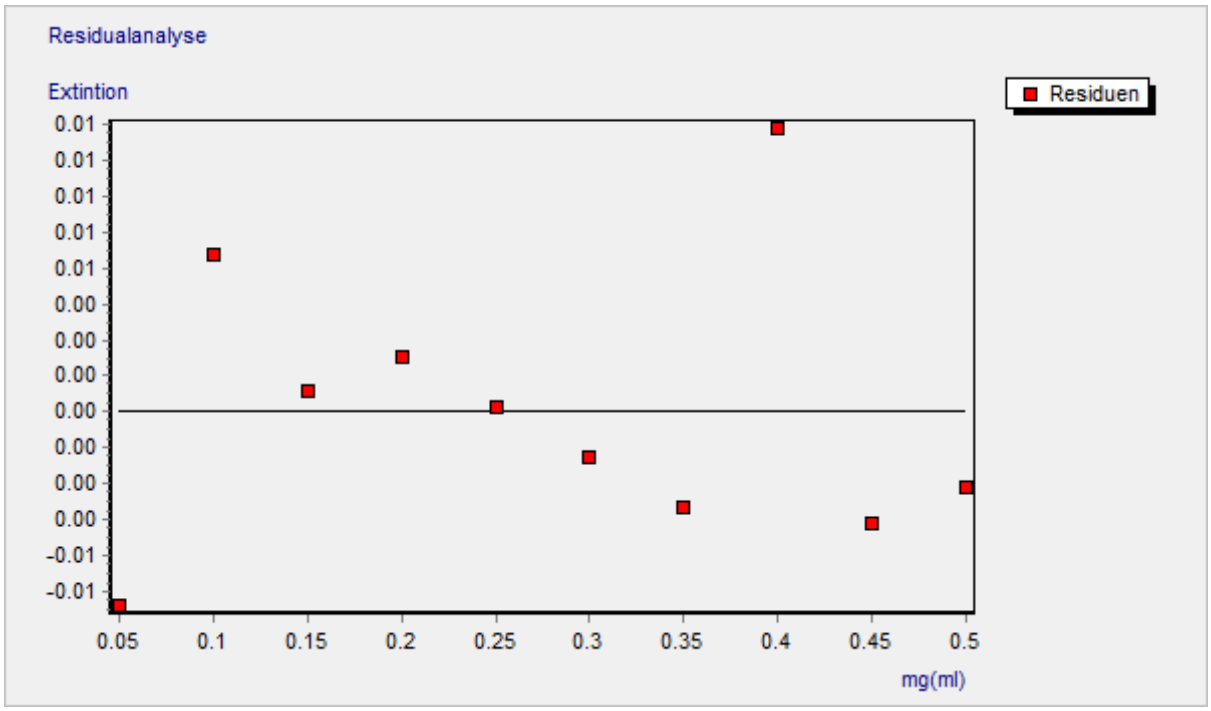
Grafik / Diagrammtypen / Kalibrierung

Diagrammtypen bei der Kalibrierung

Kalibrierungsdiagramm



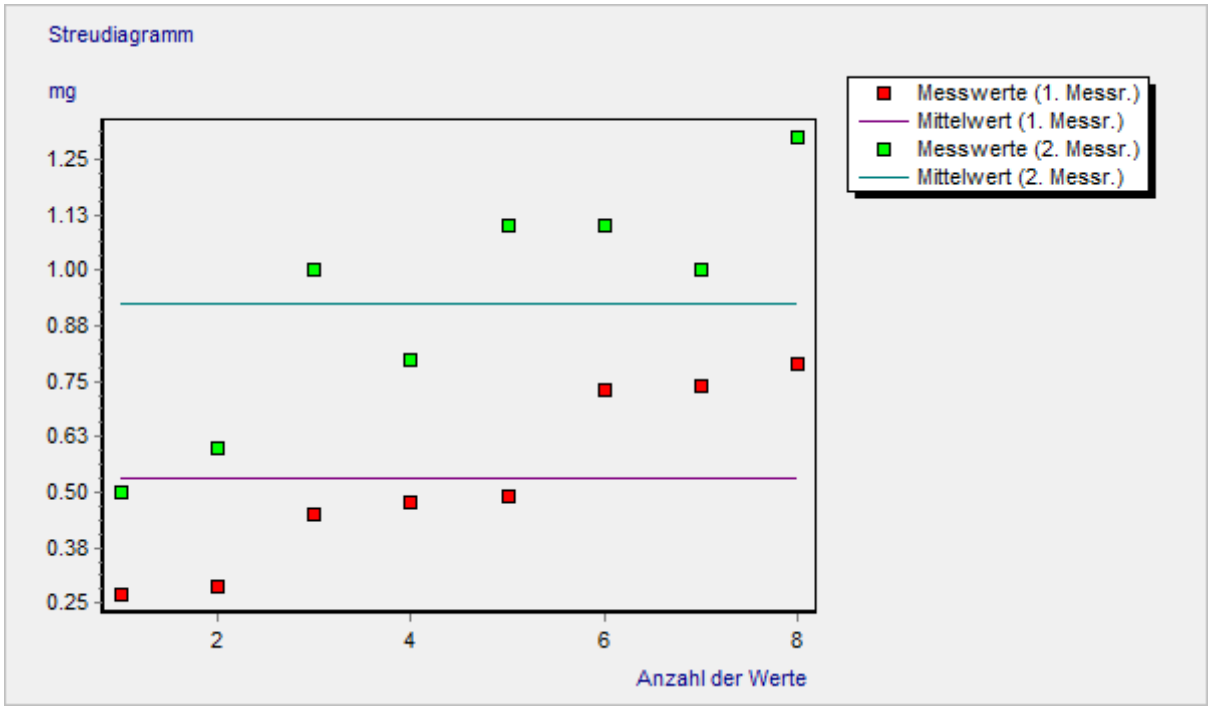
Residualanalyse



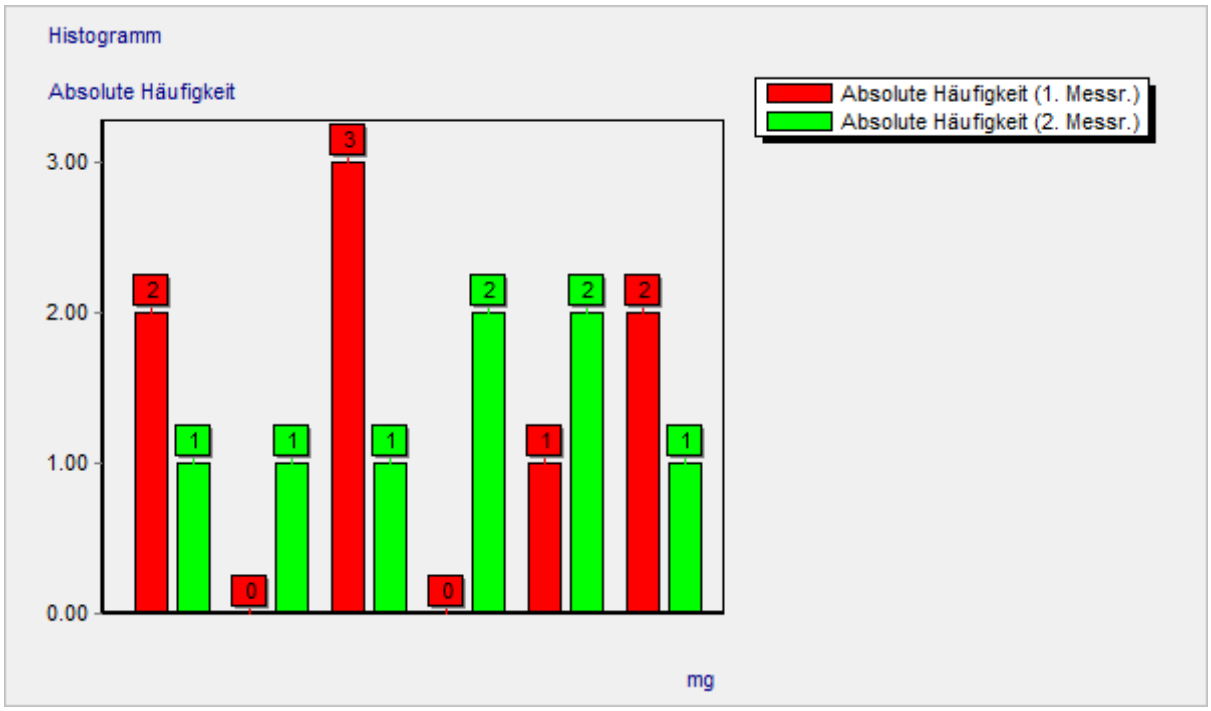
Grafik / Diagrammtypen / Messreihenvergleich

Diagrammtypen beim Messreihenvergleich

Streudiagramm

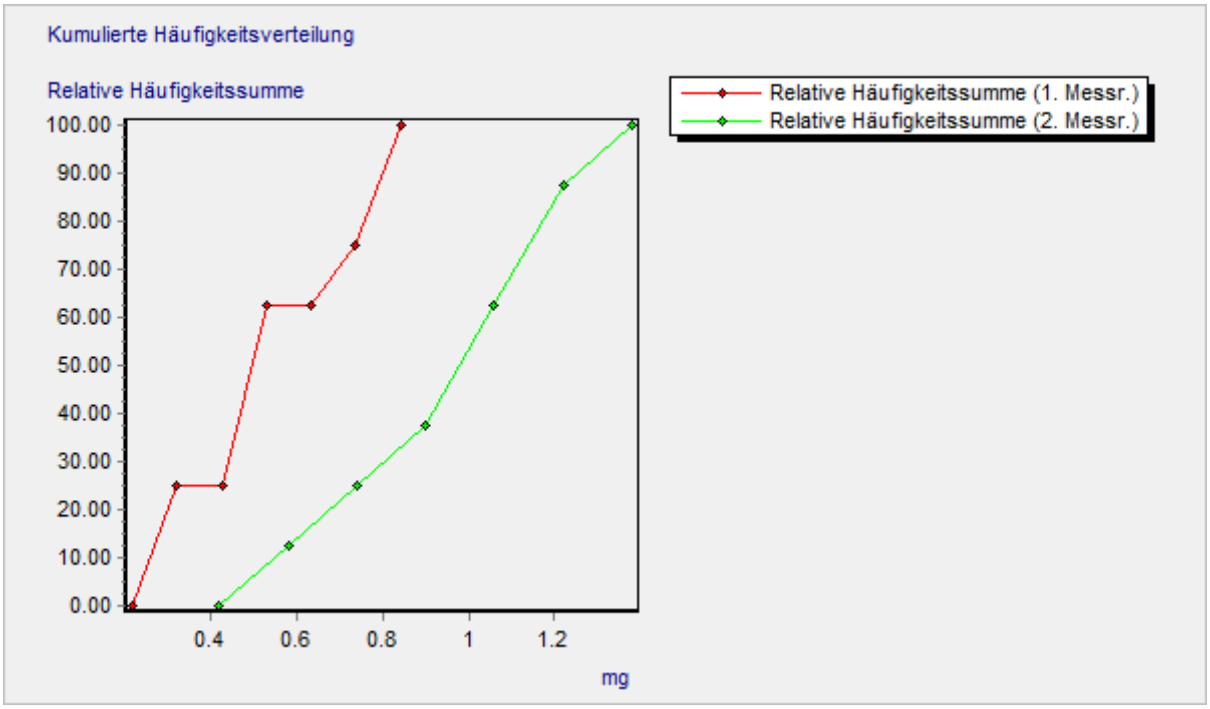


Histogramm

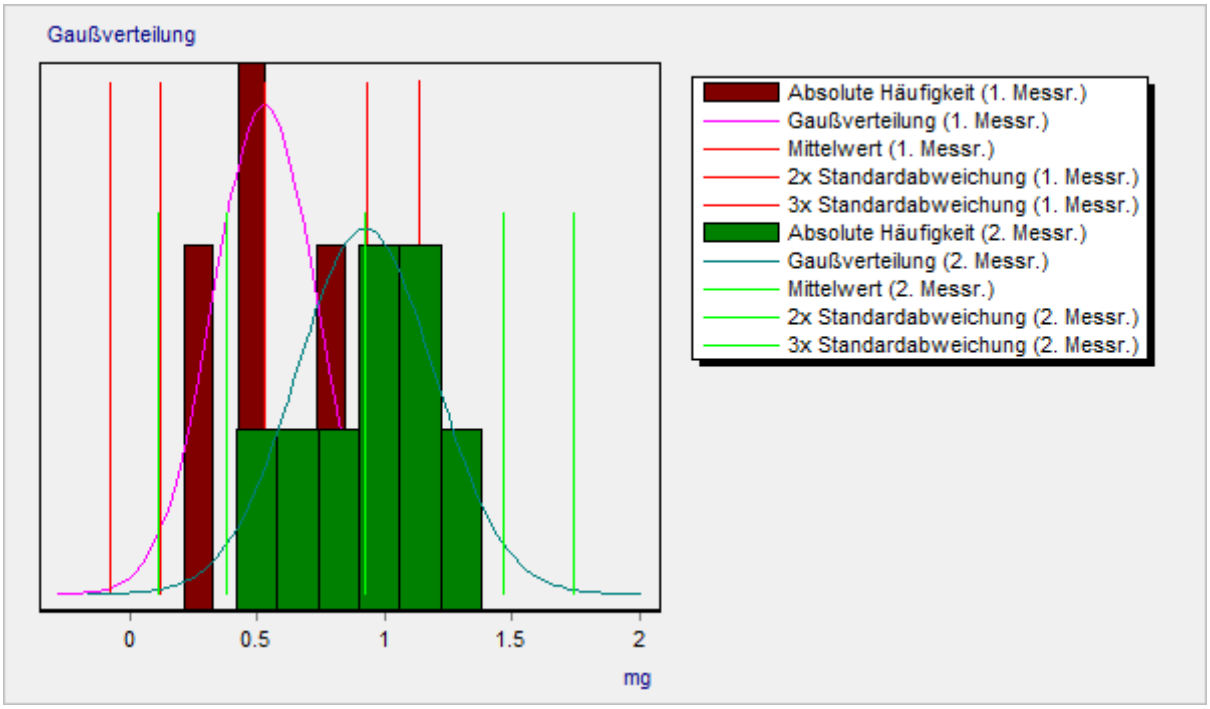


Grafik / Diagrammtypen / Messreihenvergleich

Kumulierte Häufigkeitsverteilung

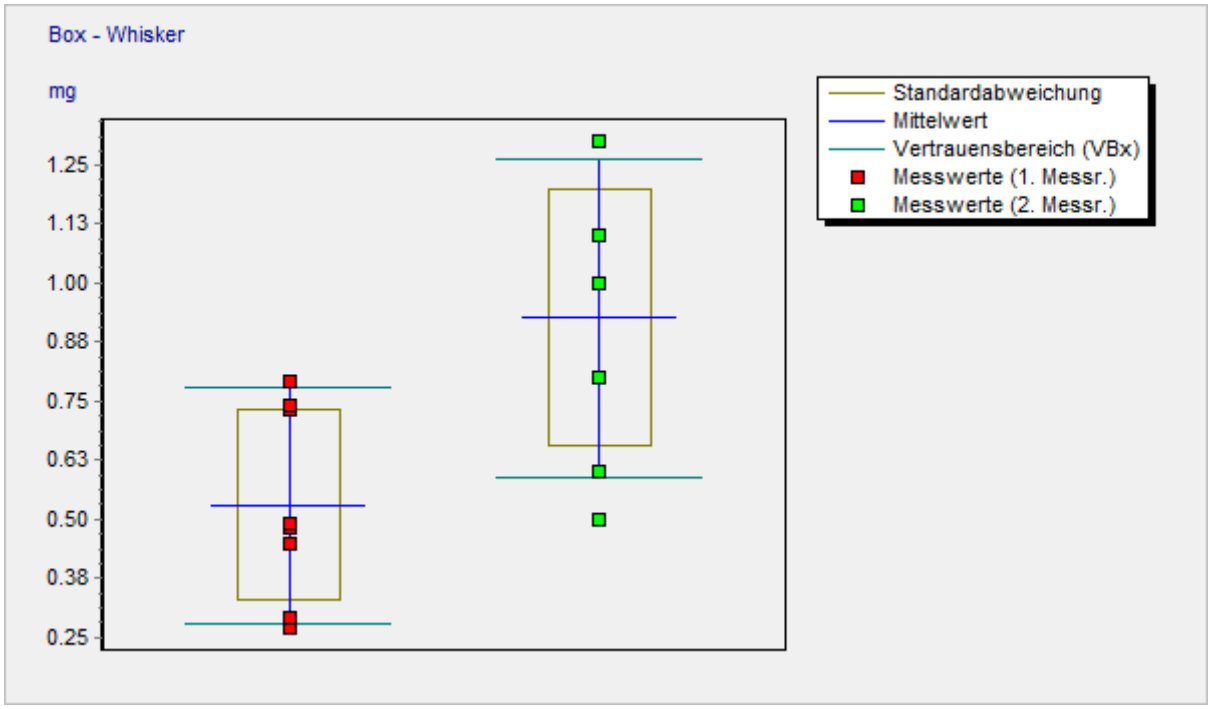


Gauß-Verteilung

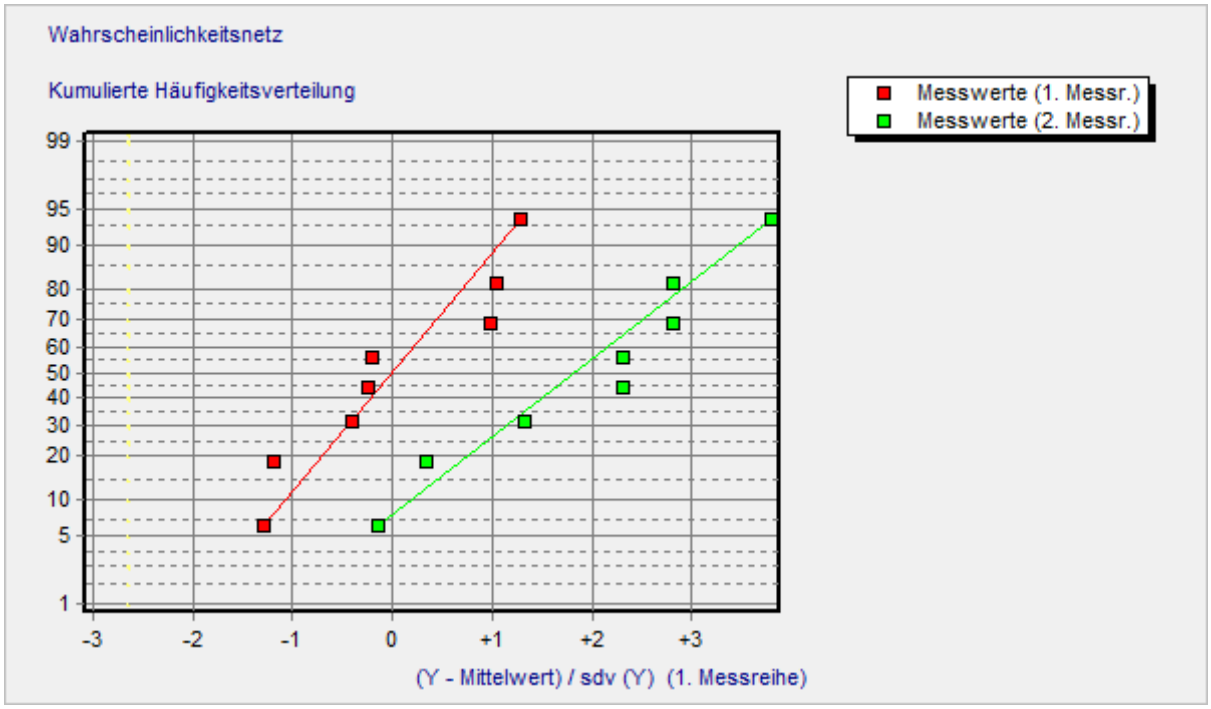


Grafik / Diagrammtypen / Messreihenvergleich

Box-Whisker

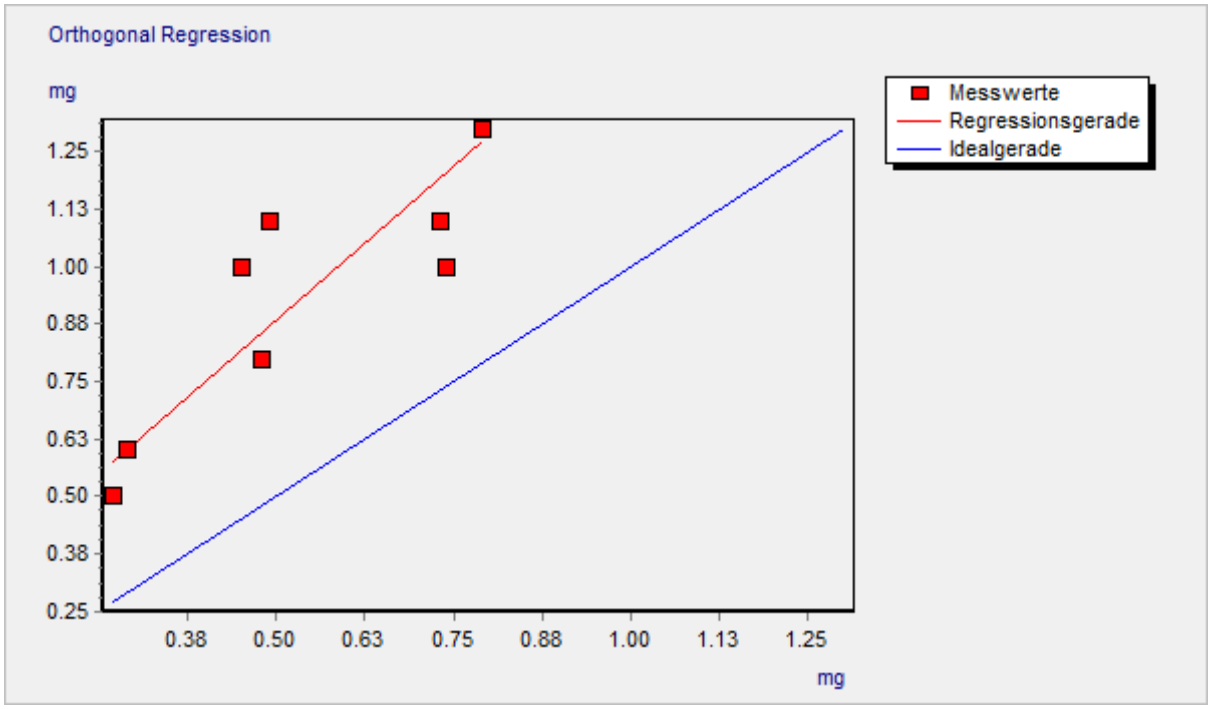


Wahrscheinlichkeitsnetz



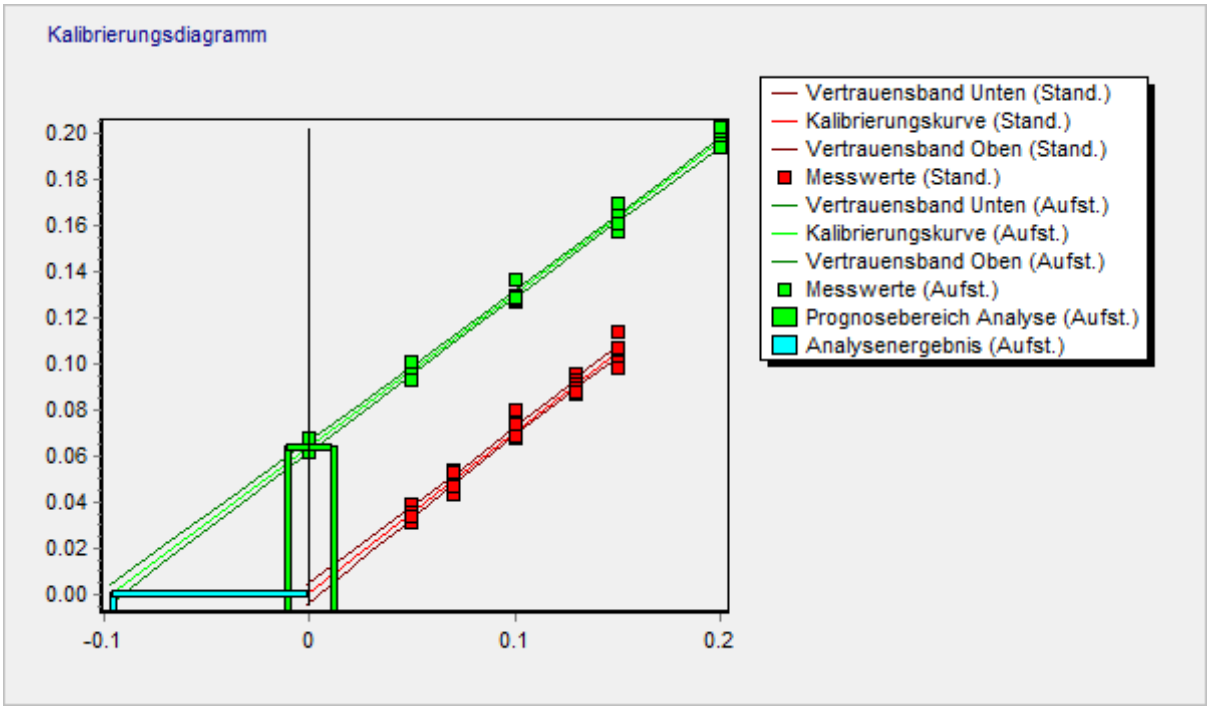
Grafik / Diagrammtypen / Messreihenvergleich

Orthogonal Regression

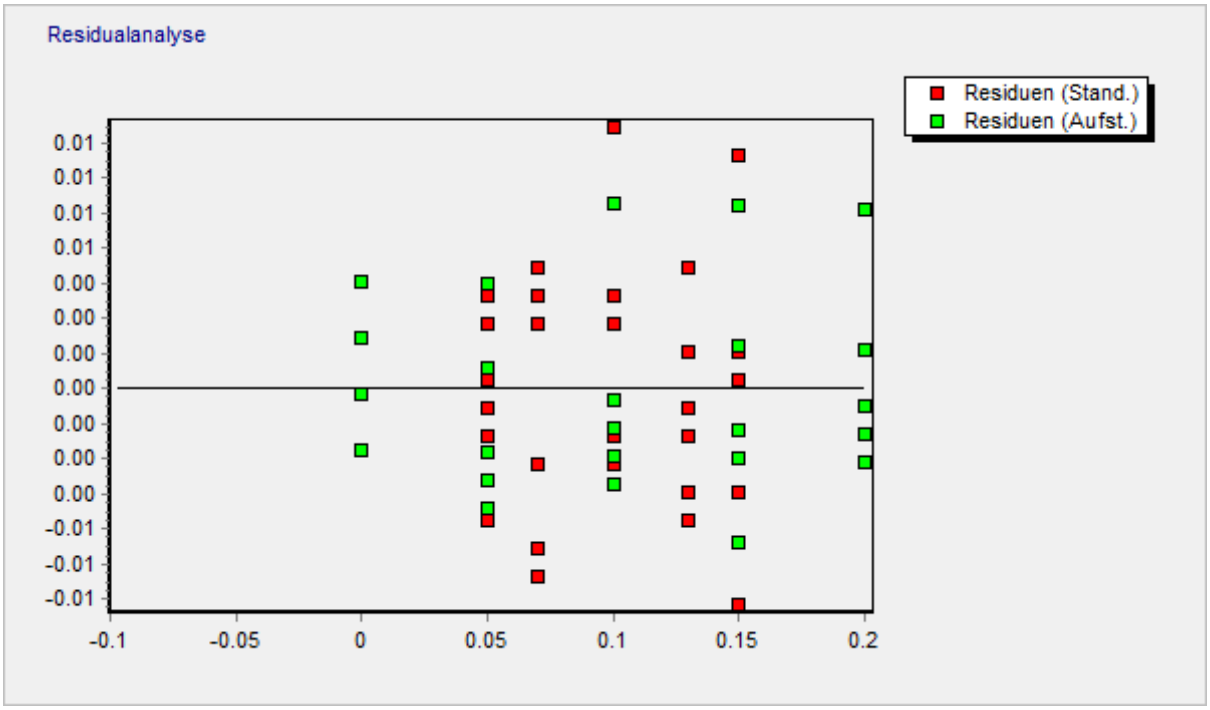


Diagrammtypen bei der Standardaddition

Kalibrierungsdiagramm

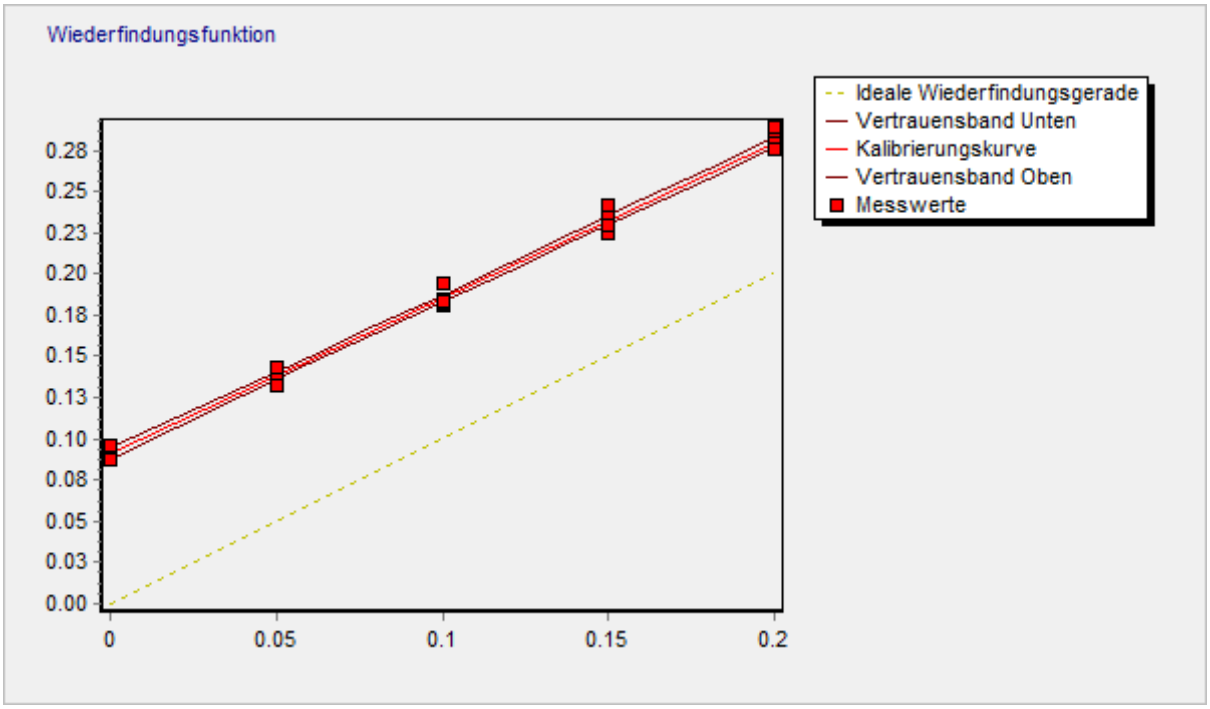


Residualanalyse



Grafik / Diagrammtypen / Standardaddition

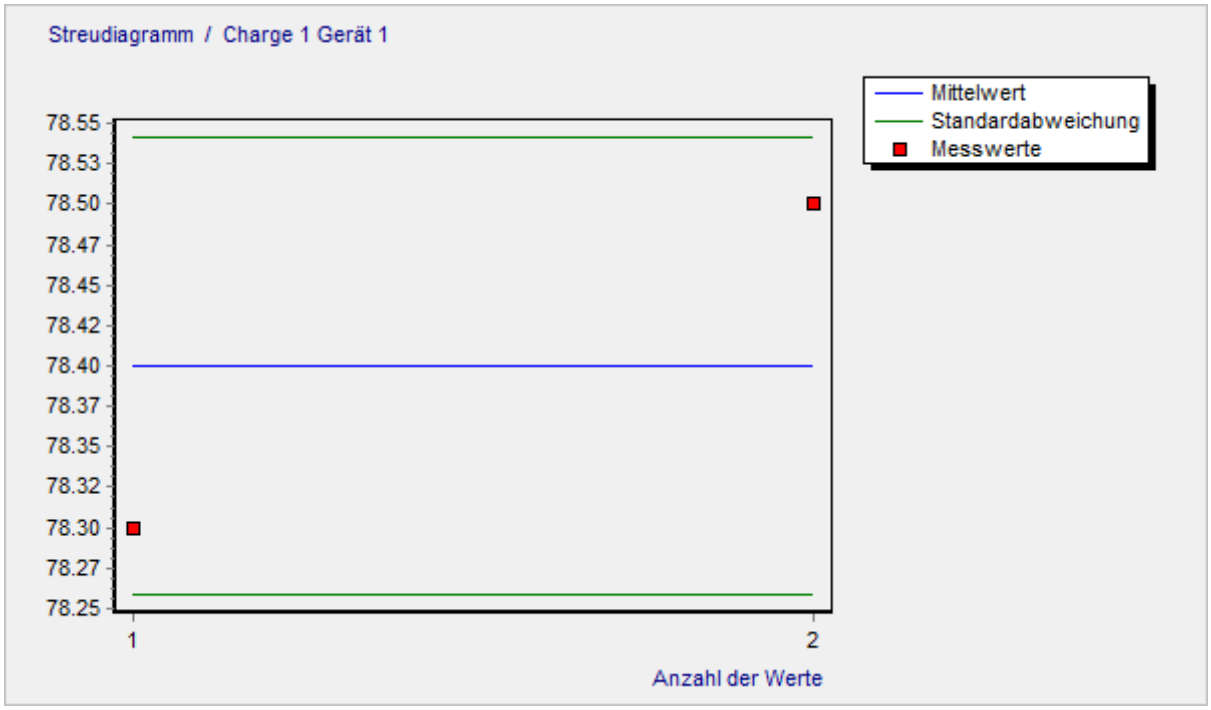
Wiederfindungsfunktion



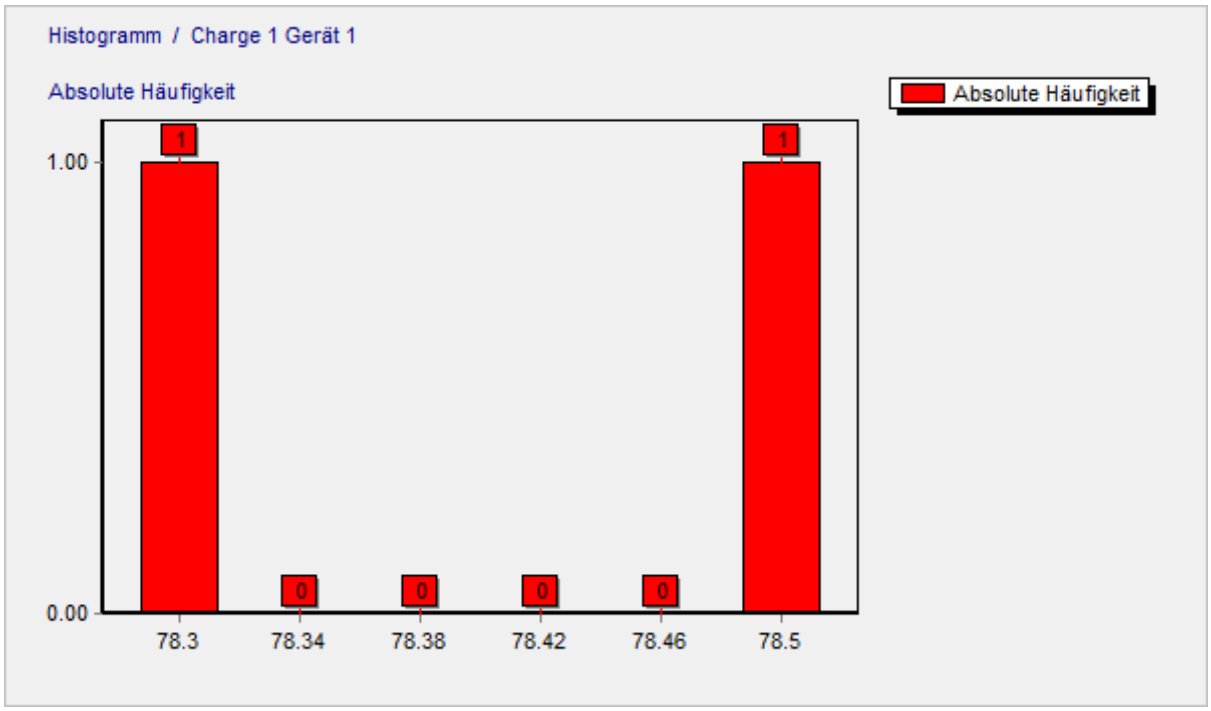
Grafik / Diagrammtypen / Varianzanalyse

Diagrammtypen bei der Varianzanalyse

Streudiagramm

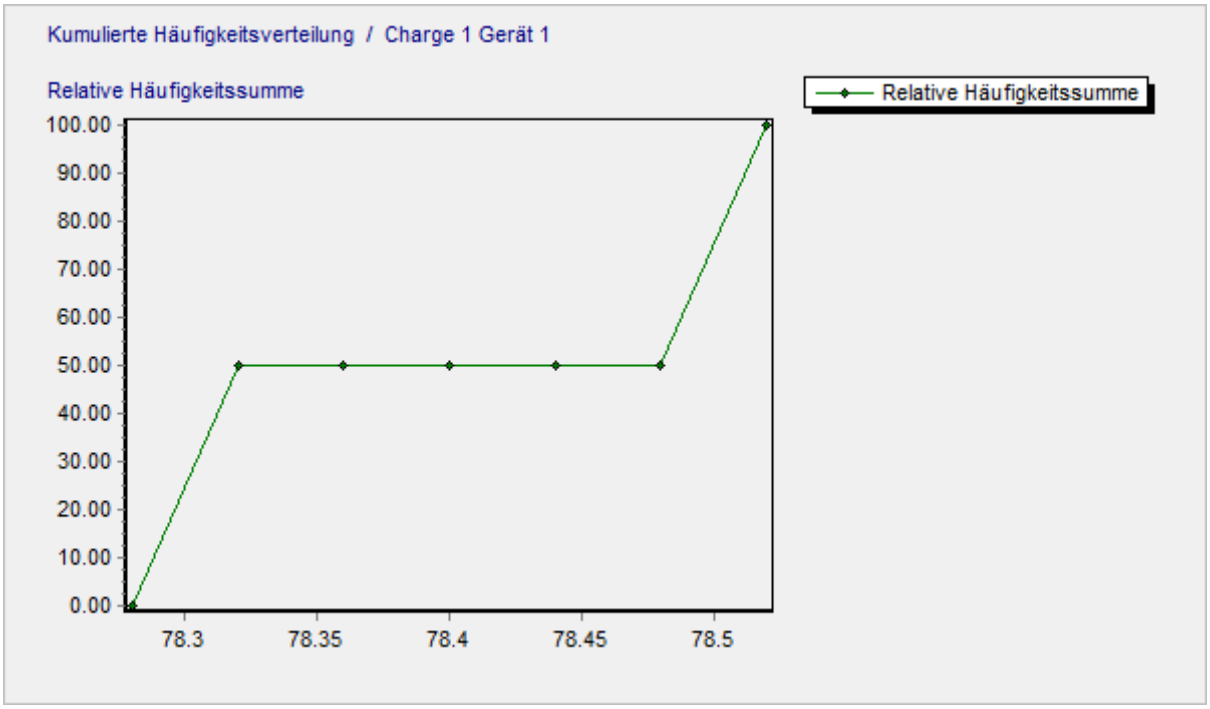


Histogramm

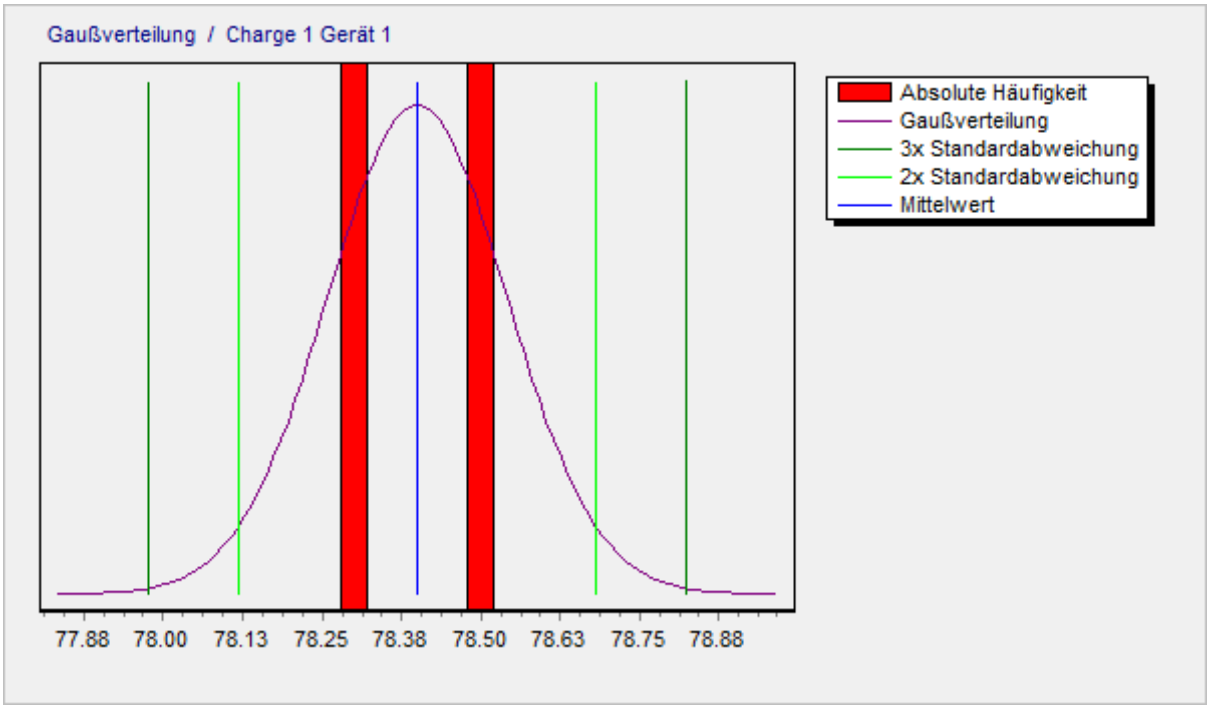


Grafik / Diagrammtypen / Varianzanalyse

Kumulierte Häufigkeitsverteilung

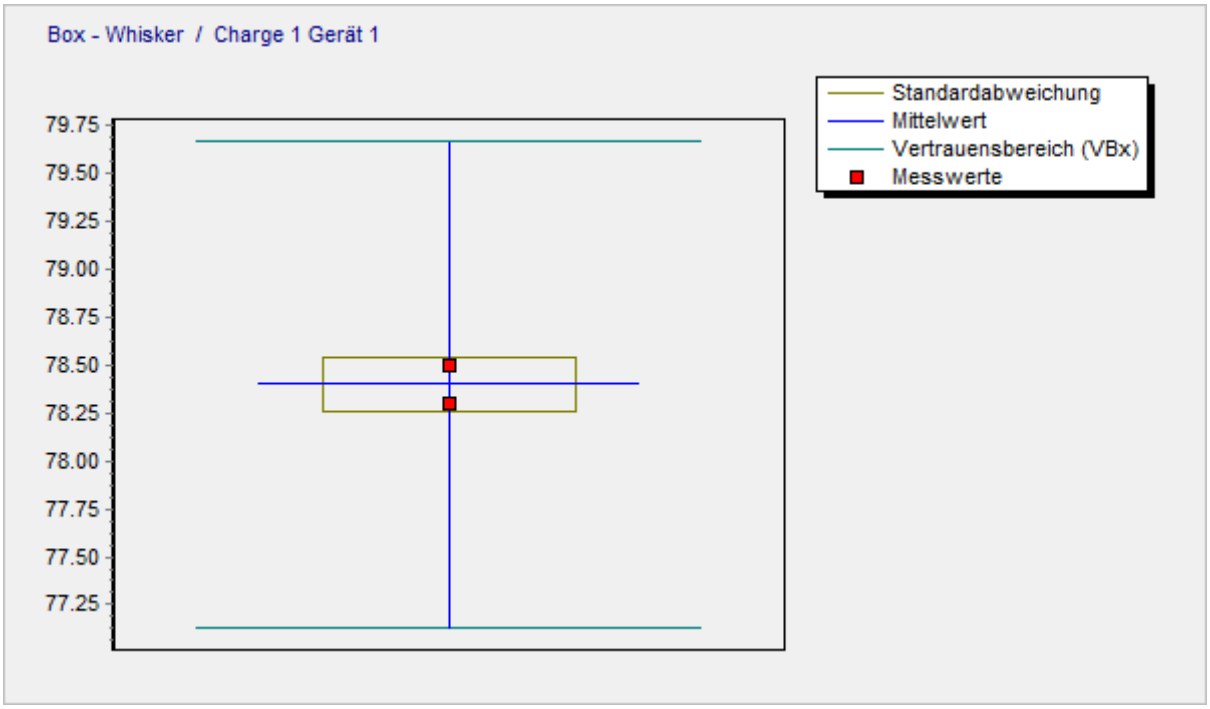


Gauß-Verteilung

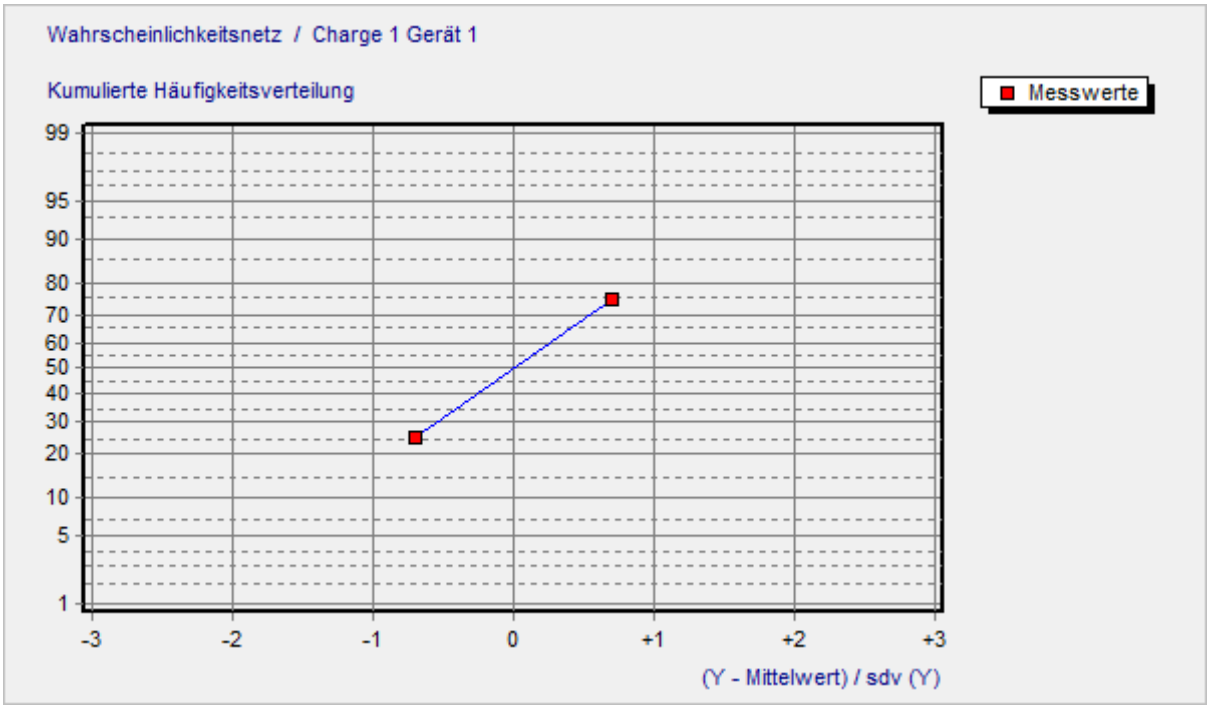


Grafik / Diagrammtypen / Varianzanalyse

Box-Whisker

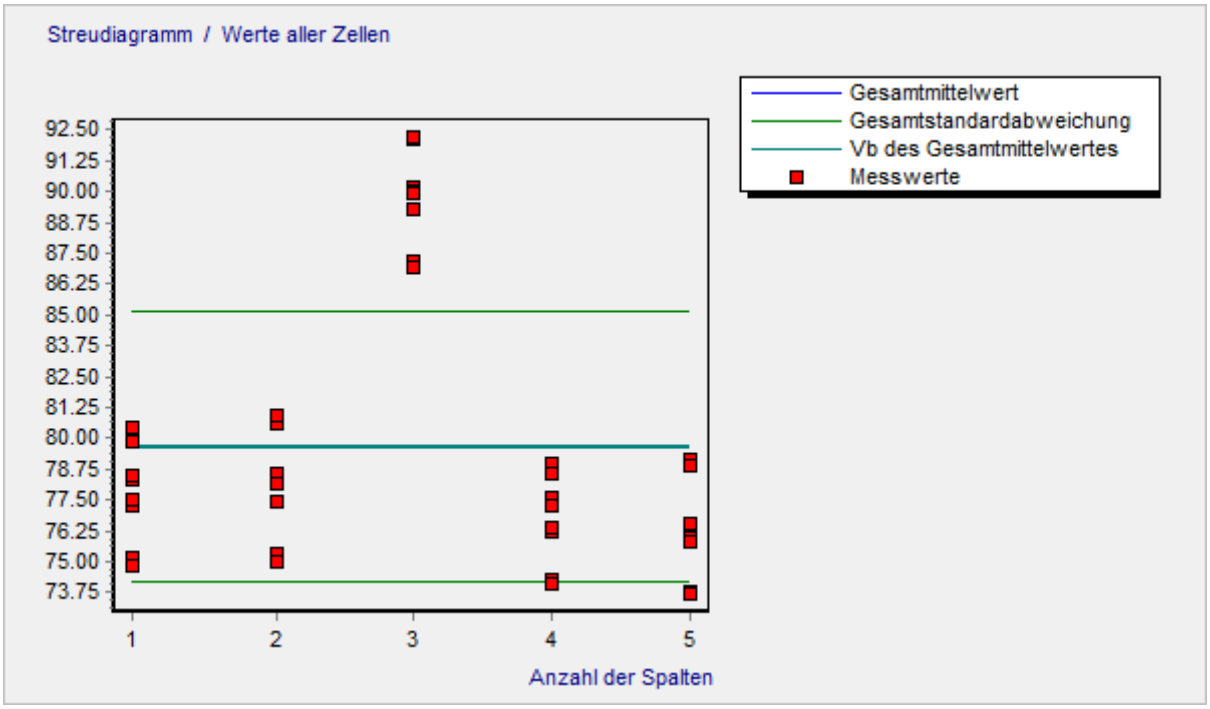


Wahrscheinlichkeitsnetz

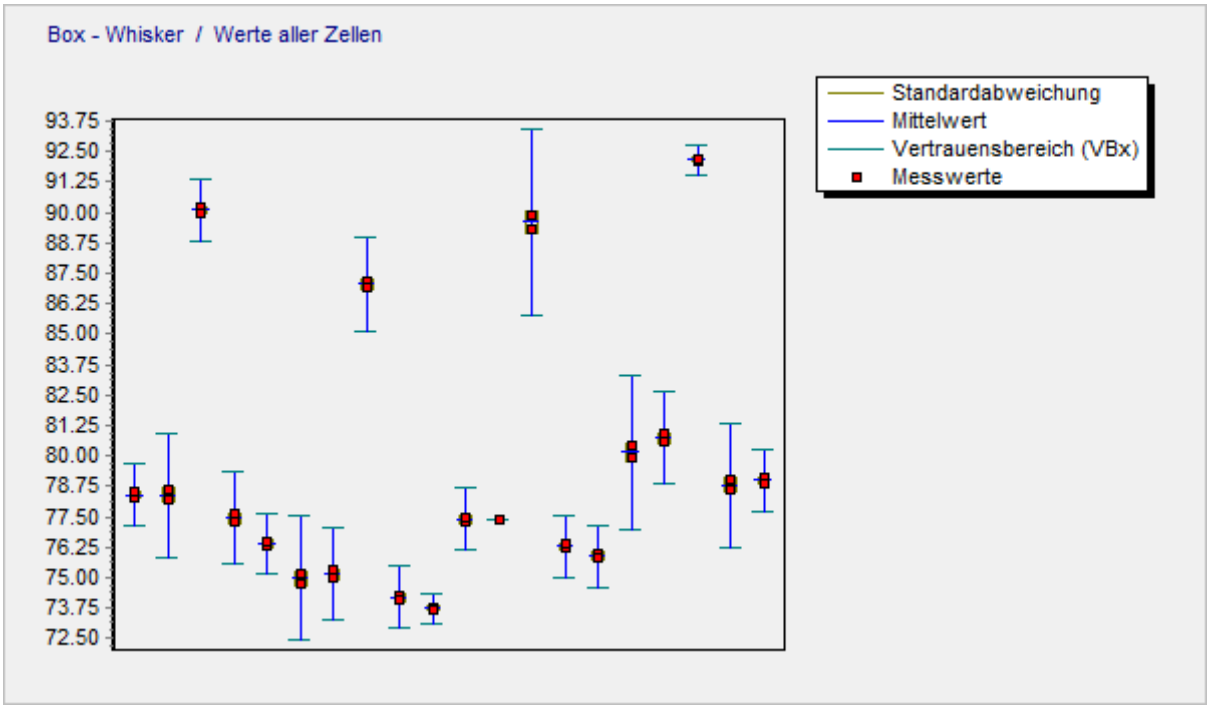


Grafik / Diagrammtypen / Varianzanalyse

Streudiagramm (Werte aller Zellen)



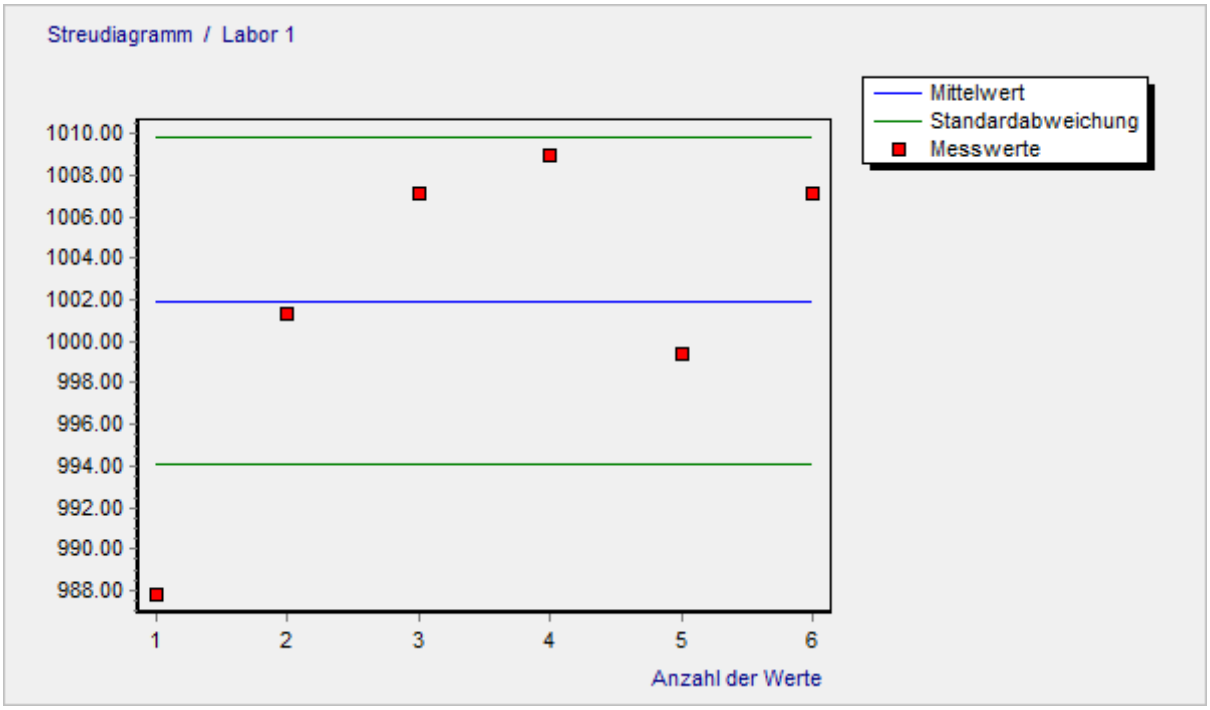
Box-Whisker (Werte aller Zellen)



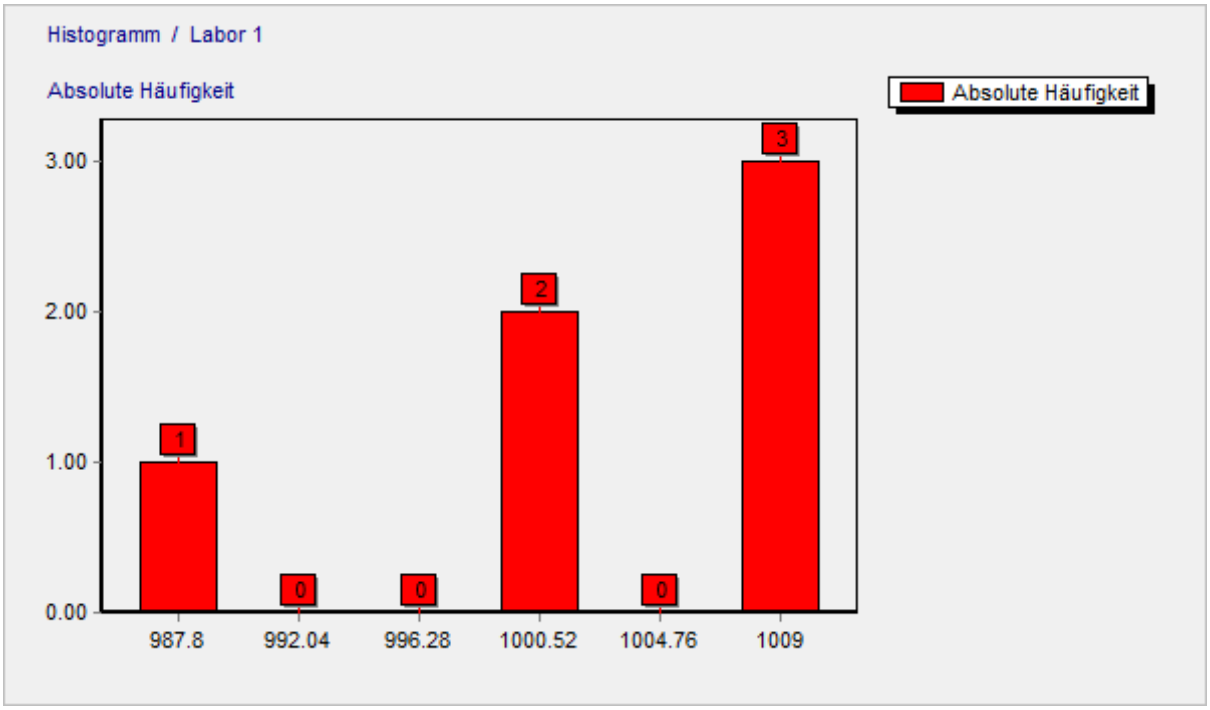
Grafik / Diagrammtypen / Ringversuch

Diagrammtypen beim Ringversuch

Streudiagramm



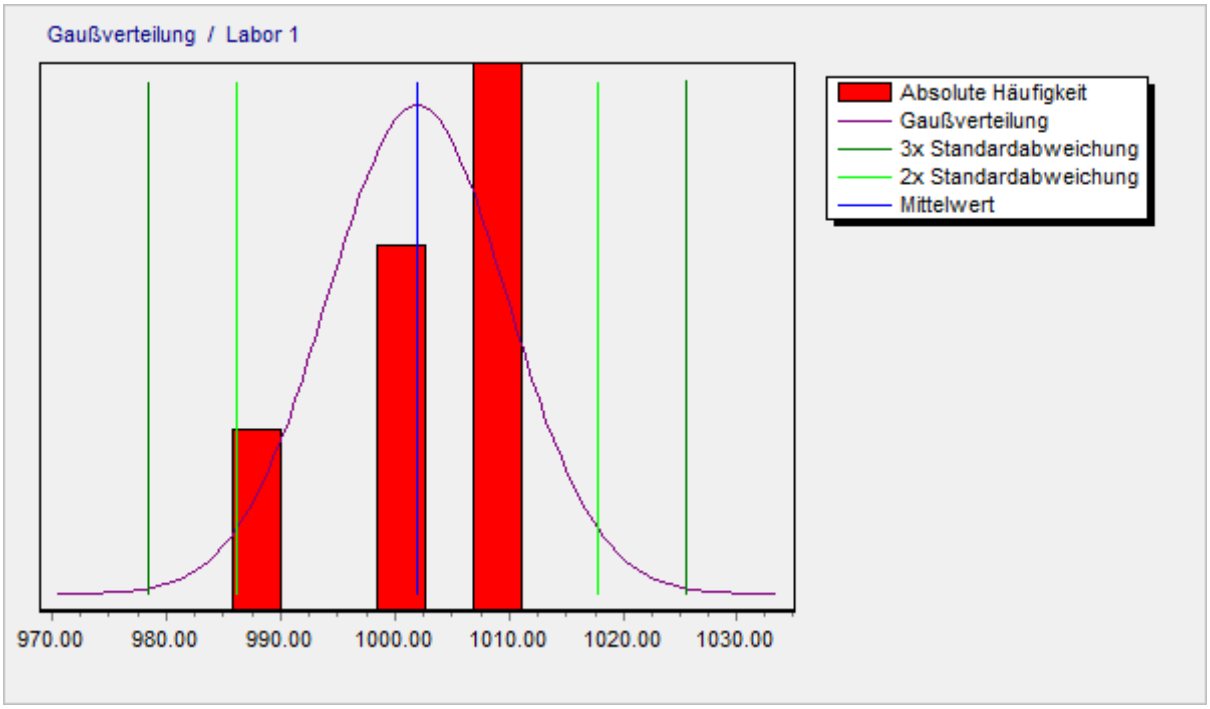
Histogramm



Grafik / Diagrammtypen / Ringversuch

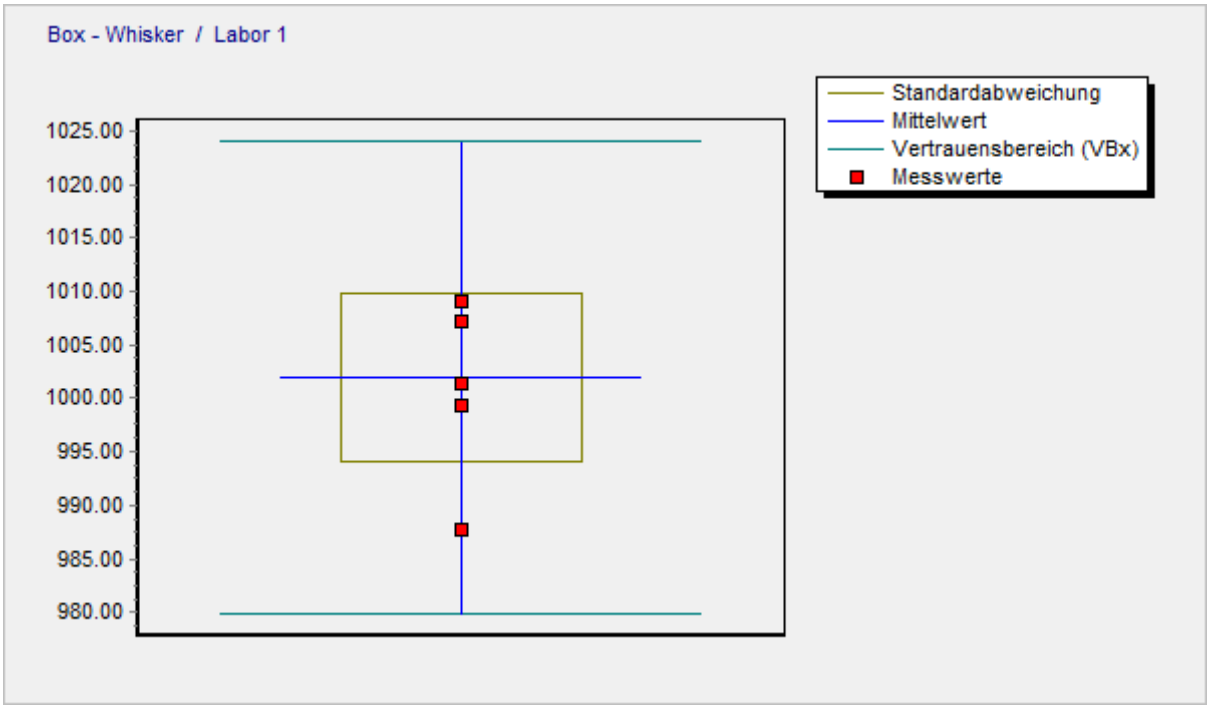
Kumulierte Häufigkeitsverteilung

Gauß-Verteilung

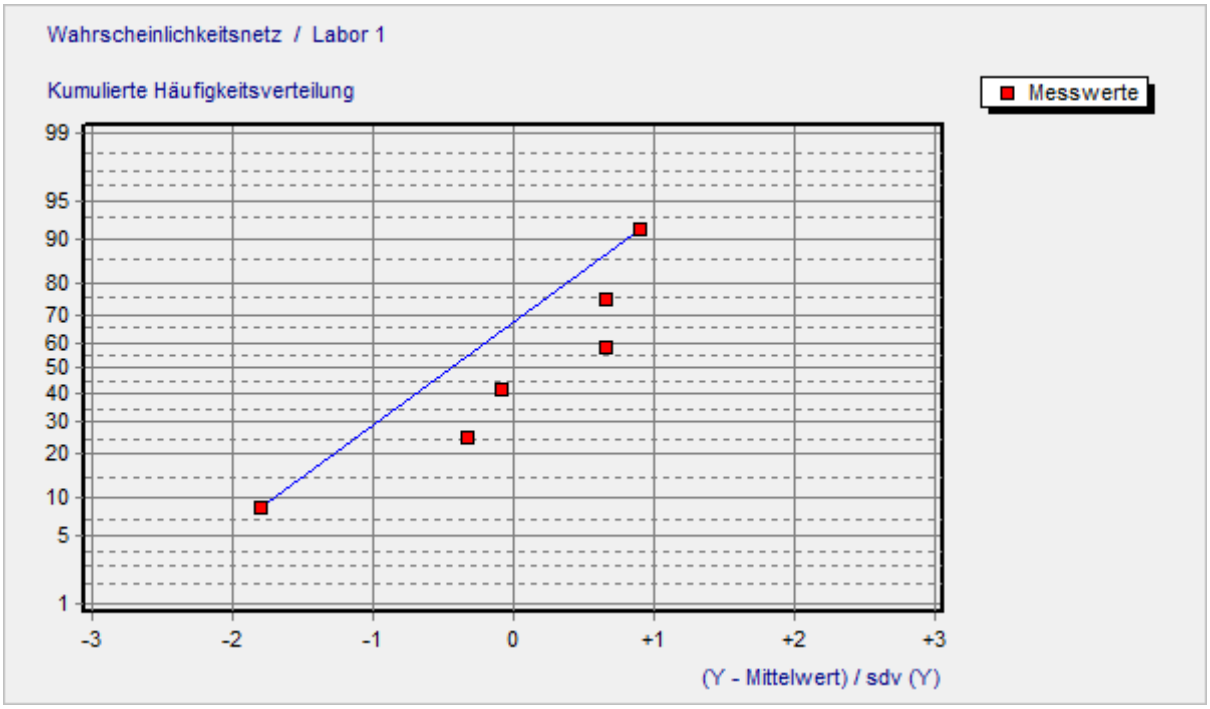


Grafik / Diagrammtypen / Ringversuch

Box-Whisker

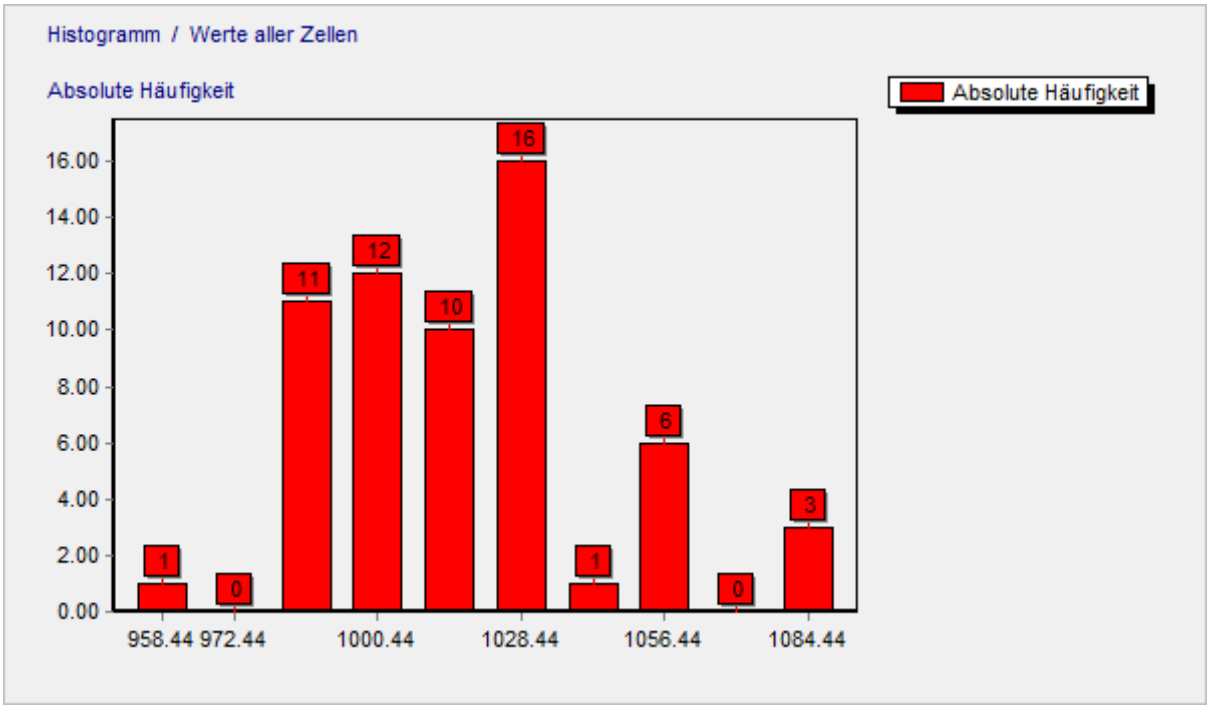


Wahrscheinlichkeitsnetz

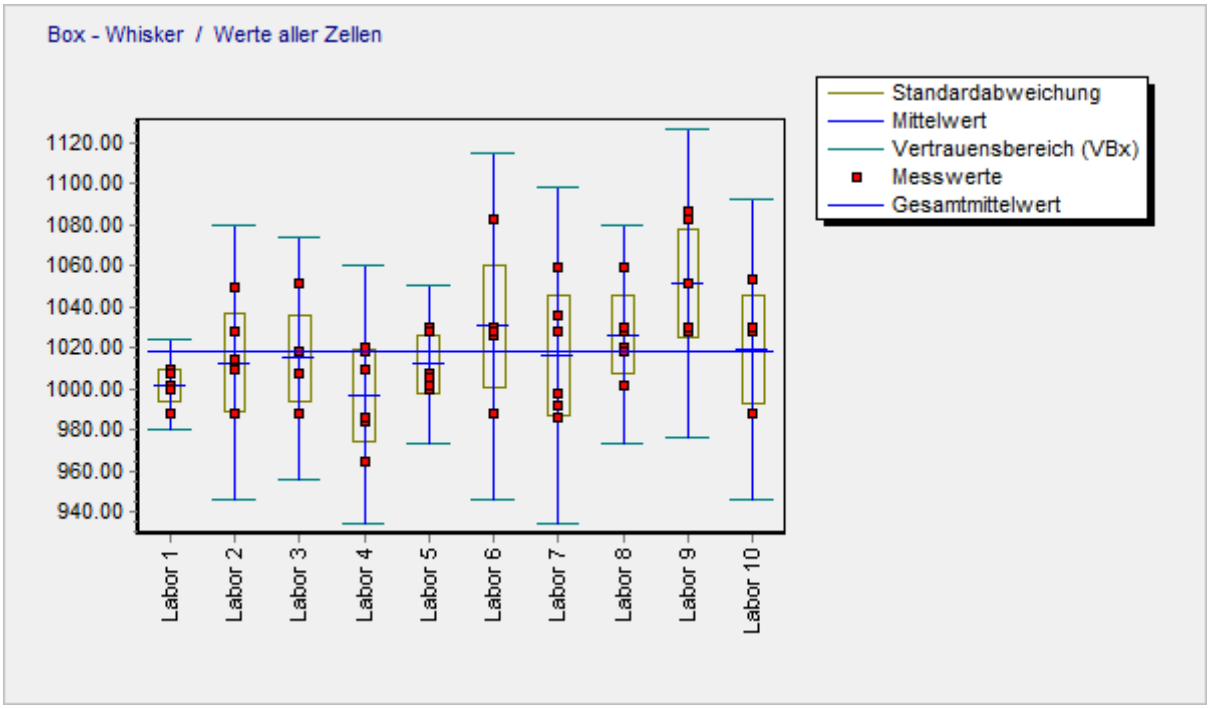


Grafik / Diagrammtypen / Ringversuch

Histogramm (Werte aller Zellen)



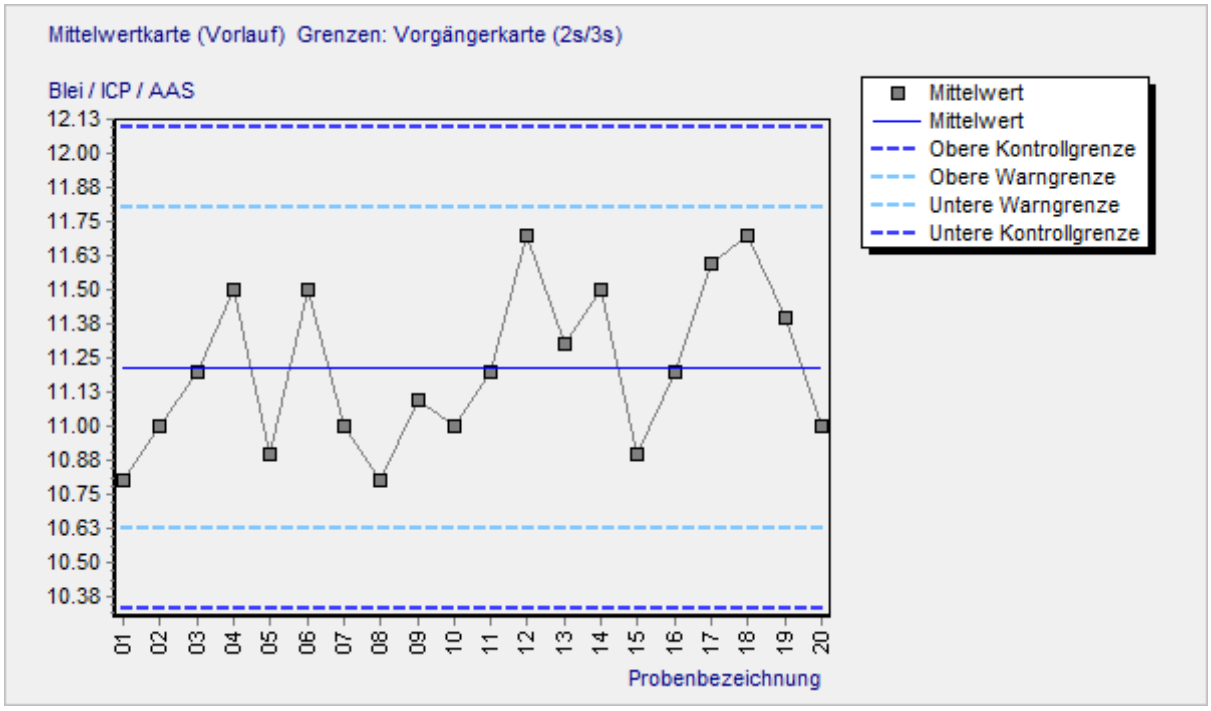
Box-Whisker (Werte aller Zellen)



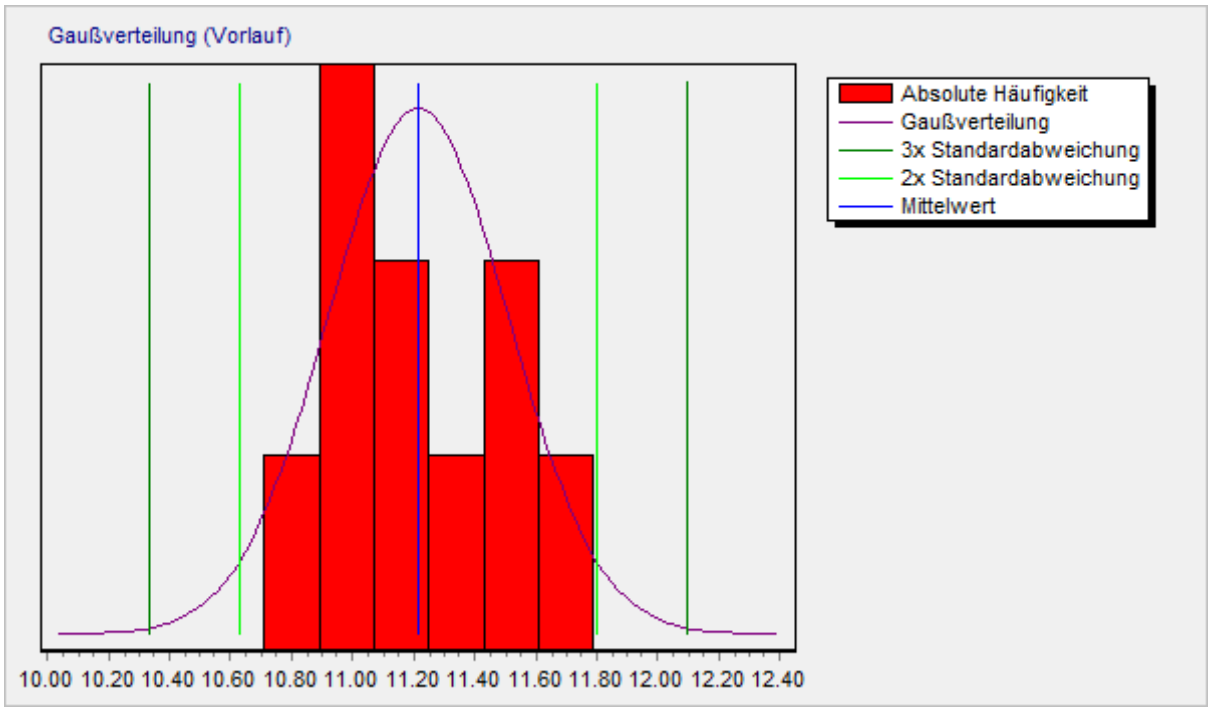
Grafik / Diagrammtypen / Raqs

Diagrammtypen bei Raqs

Regelkarte

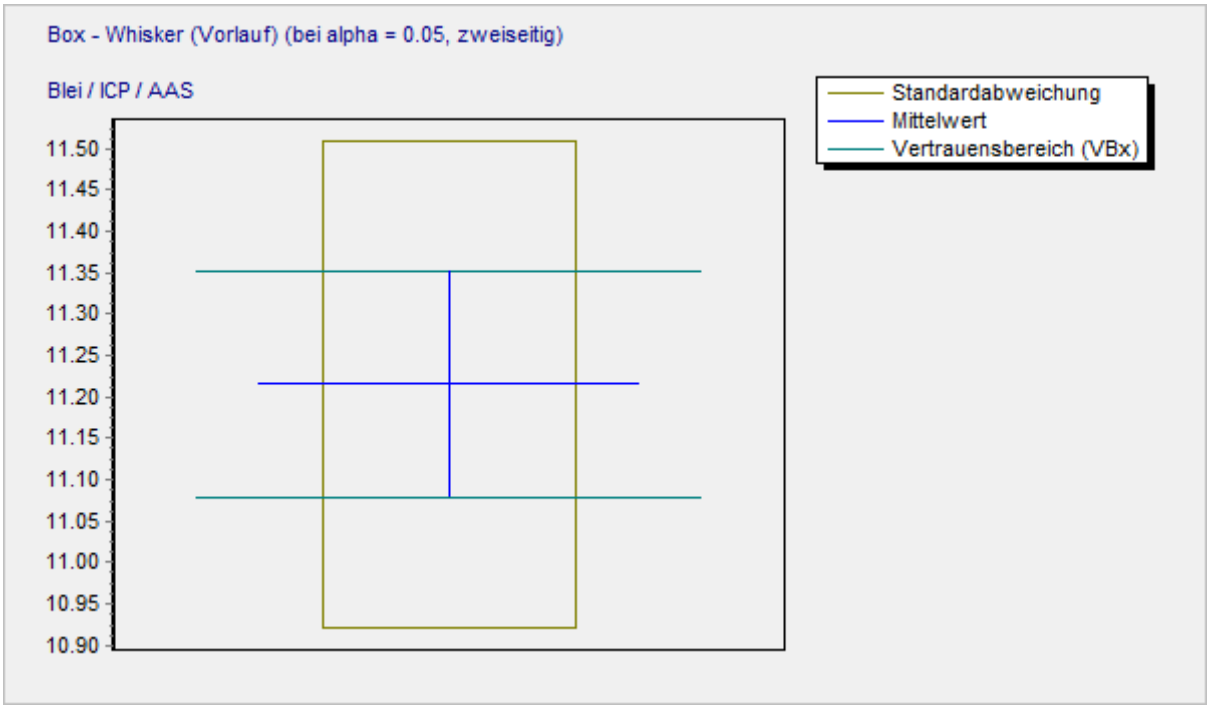


Gauß-Verteilung

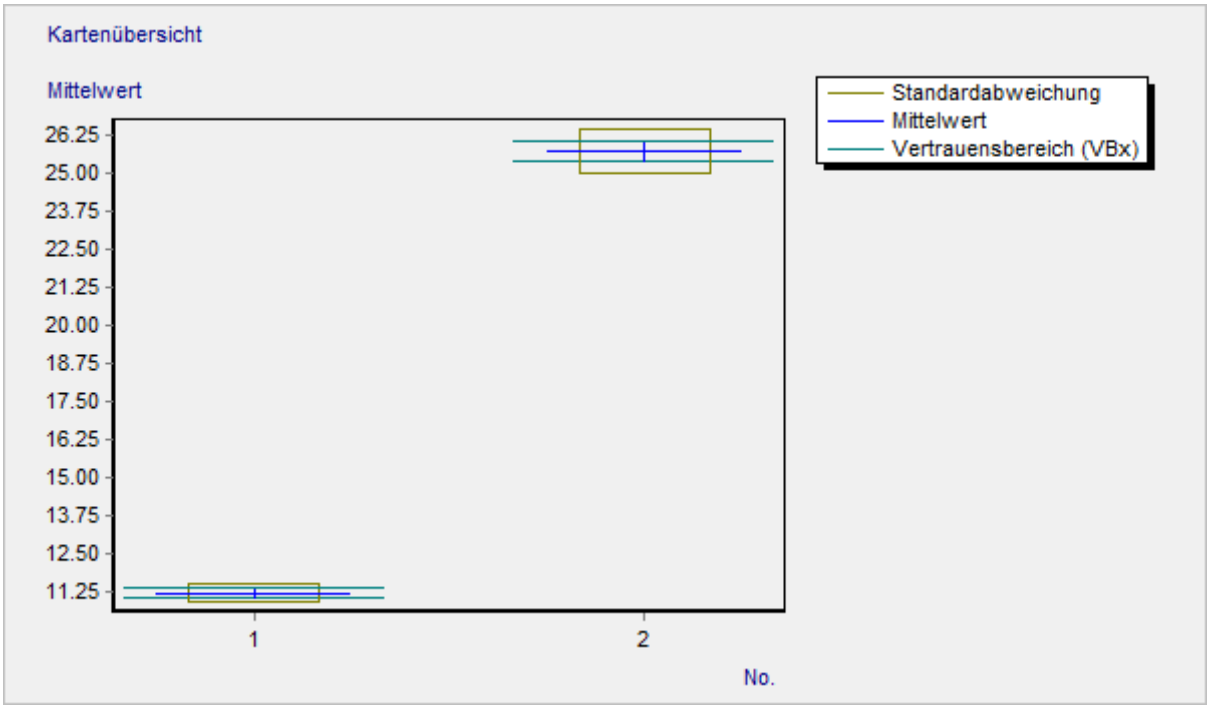


Grafik / Diagrammtypen / Raqs

Box-Whisker



Kartenübersicht



Optionen

Optionen - Einstellungen für Valoo

Im Dialogfenster 'Optionen' können Einstellungen für Valoo geändert werden.

Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Datei/Optionen', oder durch folgenden Button:

Nachfolgend werden die einzelnen Optionen und Einstellungen beschrieben.

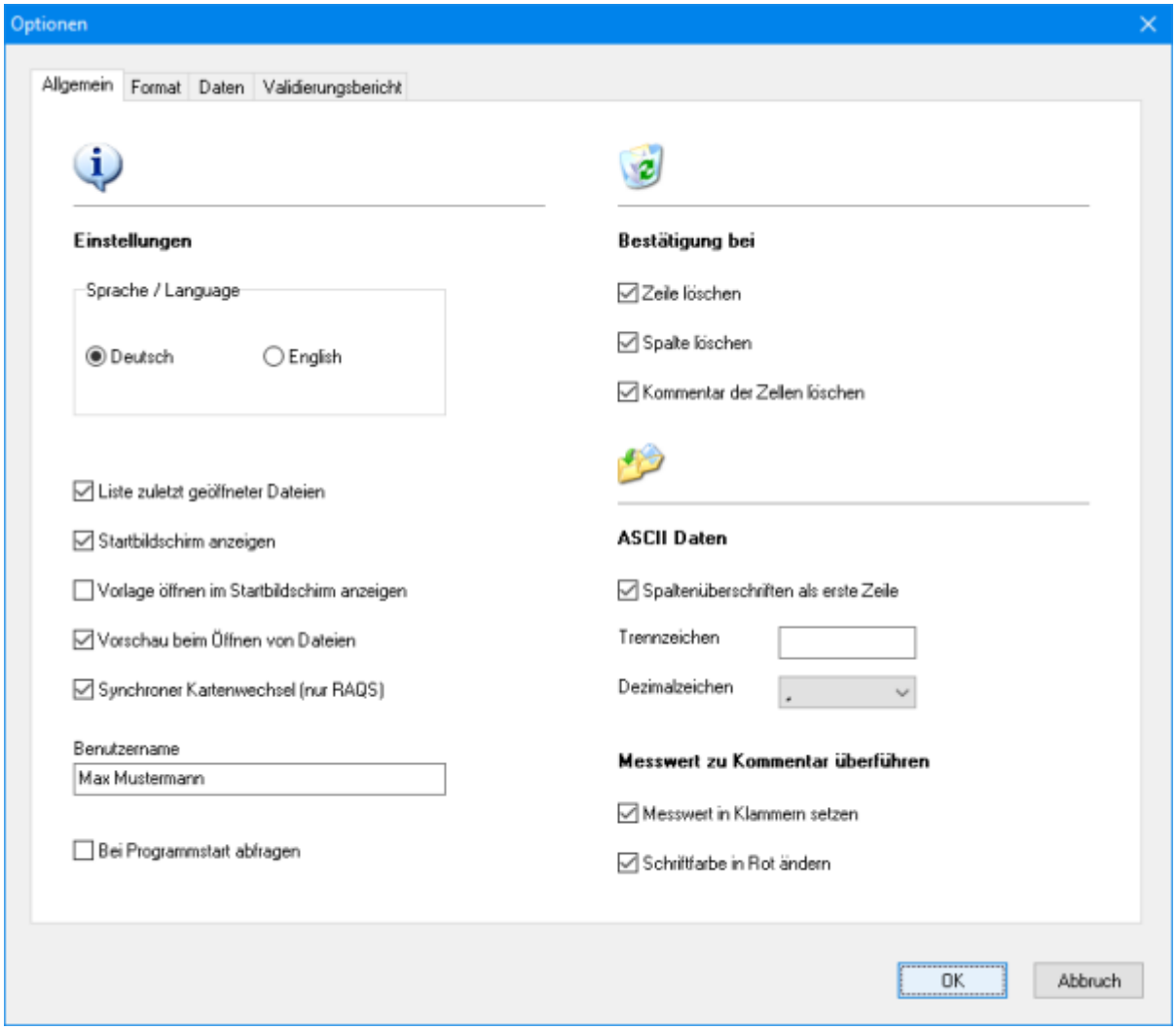
Diese Einstellungen werden in der Datei 'Valoo.ini' gespeichert.

Ist im Programmverzeichnis von Valoo (Ordner in dem die Datei 'Valoo.exe' ist) die Datei 'Valoo.ini' vorhanden wird diese verwendet.

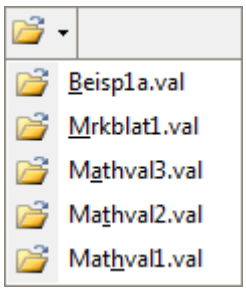
Ist dort keine vorhanden wird das 'Windows-Verzeichnis' benutzt.

Optionen / Allgemein

Optionen - Seite Allgemein



Liste zuletzt geöffneter Dateien: Zeigt die Namen der zuletzt geöffneten Dateien im Menü Datei an.



Startbildschirm anzeigen

Zeigt beim Start von Valoo einen Dialog an, in dem ausgewählt werden kann, ob ein neues Projekt erstellt wird, ein bereits bestehendes geöffnet oder das zuletzt bearbeitete Projekt geöffnet wird.

Optionen / Allgemein

Der Punkt **Vorlage öffnen im Startbildschirm anzeigen** kann Aus/Abgewählt werden.

Synchroner Kartenwechsel (nur Raqs)

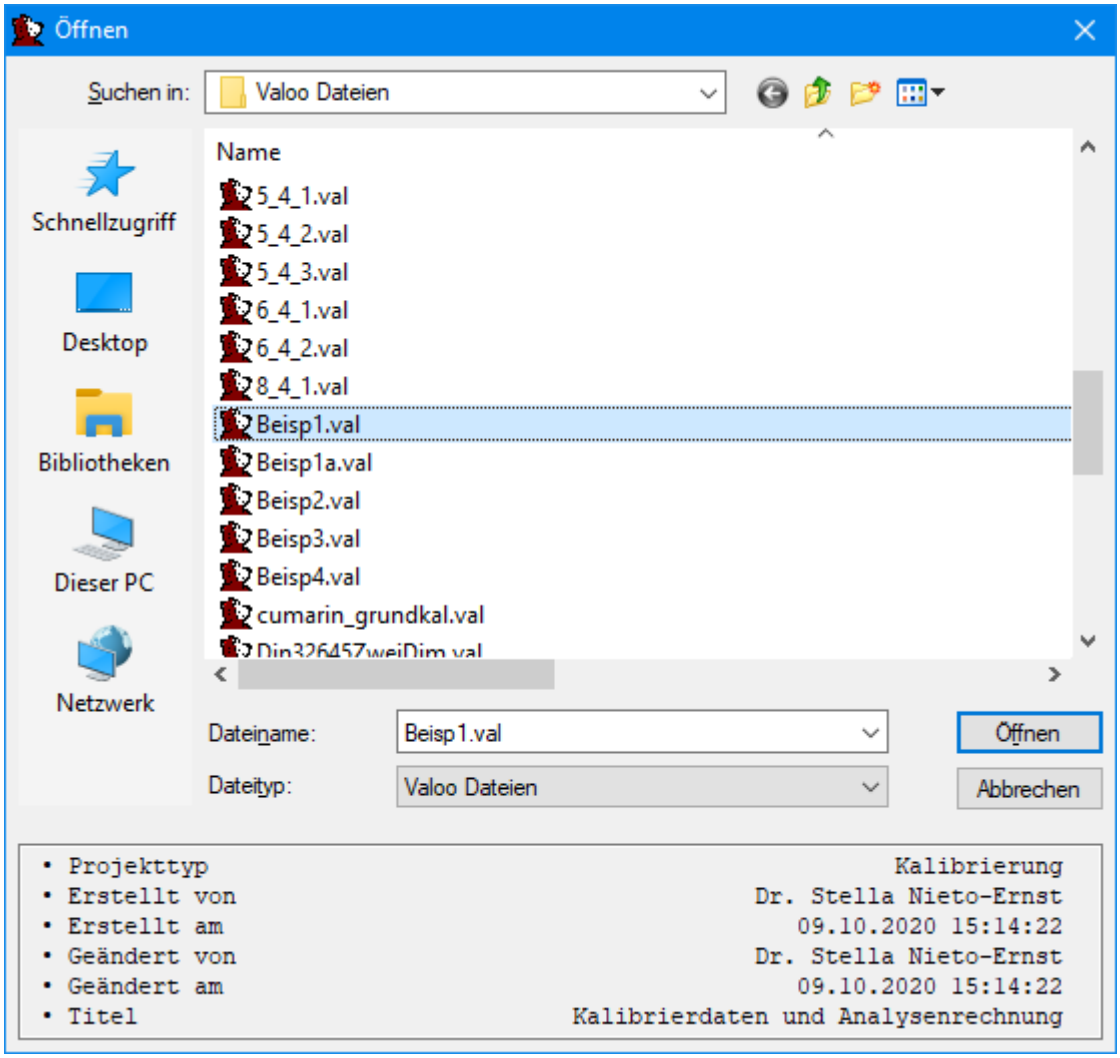
Bei Dateneingabe/Report/Grafik kann die Auswahl der Regelkarte getrennt erfolgen. Möchten Sie jedoch, dass bei einem Kartenwechsel bei allen Ansichten gewechselt wird wählen Sie diese Option.

Benutzername

Benutzername, der beim Speichern von Dateien, für die Vorschau beim Öffnen von Dateien und bei Änderungen der Werte benutzt wird. Wird nichts eingegeben wird 'Unbekannt' verwendet.
Falls gewünscht wird dies Bei Programmstart abgefragt, diese Eingabe ist jedoch nicht bindend.

Vorschau beim Öffnen von Dateien

Falls gewünscht wird beim Öffnen von Dateien eine Vorschau über Projekttyp, Projekttitel, Erstellungsdatum, Änderungsdatum und Benutzername an angezeigt.



Optionen / Allgemein

Sprache / Language

Auswahl der Sprache (Deutsch oder Englisch), die in Valoo benutzt wird.

Bestätigung

Bestätigung bei Zeile löschen

Aktiviert eine Sicherheitsabfrage vor dem Löschen von Zeilen innerhalb der Dateneingabe.

Bestätigung bei Spalte löschen

Aktiviert eine Sicherheitsabfrage vor dem Löschen von Spalten innerhalb der Dateneingabe.

Bestätigung bei Kommentar der Zellen löschen

Aktiviert eine Sicherheitsabfrage vor dem Löschen von Kommentaren innerhalb der Dateneingabe.

ASCII Daten

Spaltenüberschriften als erste Zeile

Bestimmt ob beim Export der Messdaten ins ASCII Datenformat (csv-Datei) die Spaltenüberschriften als erste Zeile eingefügt werden.

Trennzeichen

Geben Sie hier das Trennzeichen für die einzelnen Daten ein, das beim Export der Messdaten ins ASCII Datenformat benutzt wird.

Dezimaltrennzeichen

Wählen Sie hier das Dezimaltrennzeichen aus, das beim Export der Messdaten ins ASCII Datenformat benutzt wird.

Messwert zu Kommentar überführen

Falls ein Messwert nicht in die Berechnung einfließen soll, wird der Messwert gelöscht und dafür als Kommentar gespeichert.

Messwert im Kommentar in Klammern setzen

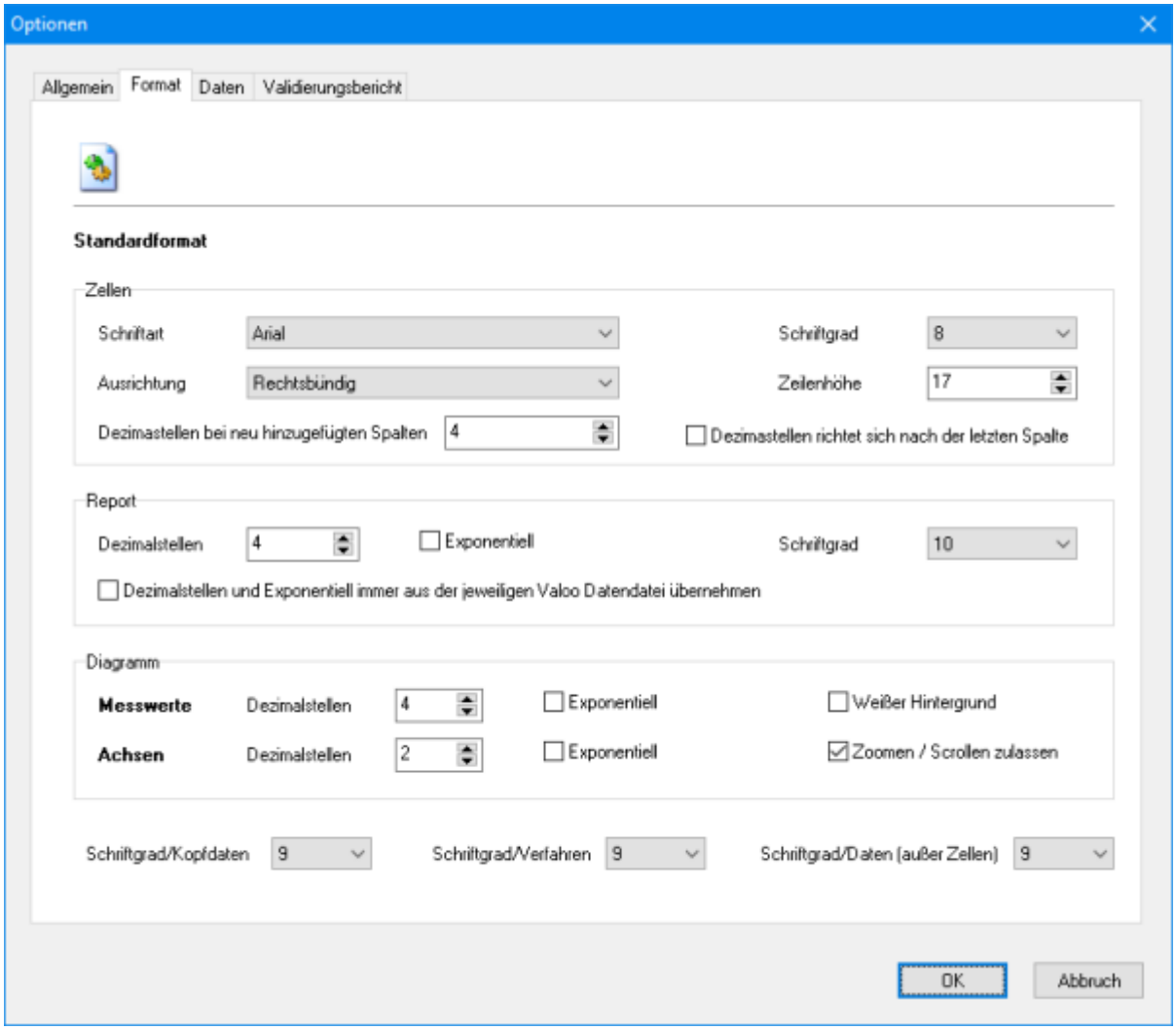
Bestimmt ob der im Kommentar dargestellte Messwert in Klammern dargestellt wird.

Schriftfarbe der Zelle in Rot ändern

Bestimmt ob die Schriftfarbe der Zelle in Rot geändert wird.

Optionen / Format

Optionen - Seite Format



Standardformat der Zellen

Schriftart-, Größe und Ausrichtung für Zellen, denen kein besonderes Format zugeordnet wurde.

Zeilenhöhe

Setzt die Höhe aller Zellen auf die ausgewählte Größe.

Dezimalstellen bei neu hinzugefügten Spalten

Vorgabe für die Anzahl der Nachkommastellen bei neu hinzugefügten Spalten.

Dezimalstellen richtet sich nach der letzten Spalte

Falls die Option ausgewählt ist, richtet sich die Anzahl der Dezimalstellen nach der letzten Spalte.

Optionen / Format

Report Dezimalstellen / Exponentiell

Anzahl der Nachkommastellen mit der die Werte im Report angezeigt werden. Bei Auswahl von 'Exponentiell' erfolgt die Darstellung der Werte in exponentieller Schreibweise.

Dezimalstellen und Exponentiell immer aus der jeweiligen Valoo Datendatei übernehmen

Falls diese Option ausgewählt ist, wird die Anzahl der Nachkommastellen und ob die Werte im Report in exponentieller Schreibweise dargestellt werden, beim Öffnen einer Valoo Datendatei aus der jeweiligen Valoo Datendatei übernommen.

Ist diese Option ausgewählt wird ermöglicht, das alle Benutzer der Valoo Datendatei die gleiche Darstellung im Report haben.

Wollen Sie jedoch im Report immer die gleiche (bei Optionen eingestellte) Darstellung, unabhängig von der verwendeten Valoo Datendatei, wählen Sie diese Option nicht aus.

Report Schriftgrad

Hier kann die Standard-Schriftgröße für den Report festgelegt werden.

Diagramm Dezimalstellen / Exponentiell

Anzahl der Nachkommastellen mit der die Werte bzw. Achsenbeschriftung im Diagramm angezeigt werden. Bei Auswahl von 'Exponentiell' erfolgt die Darstellung in exponentieller Schreibweise.

Weißer Hintergrund

Zeigt bei den Diagrammen einen weißen Hintergrund an.

Zoomen / Scrollen zulassen

Erlaubt Vergrößern und Verschieben innerhalb der Diagramme.

Schriftgrad / Kopfdaten

Hier kann die Standard-Schriftgröße für die Eingaben bei den Kopfdaten festgelegt werden.

Schriftgrad / Verfahren

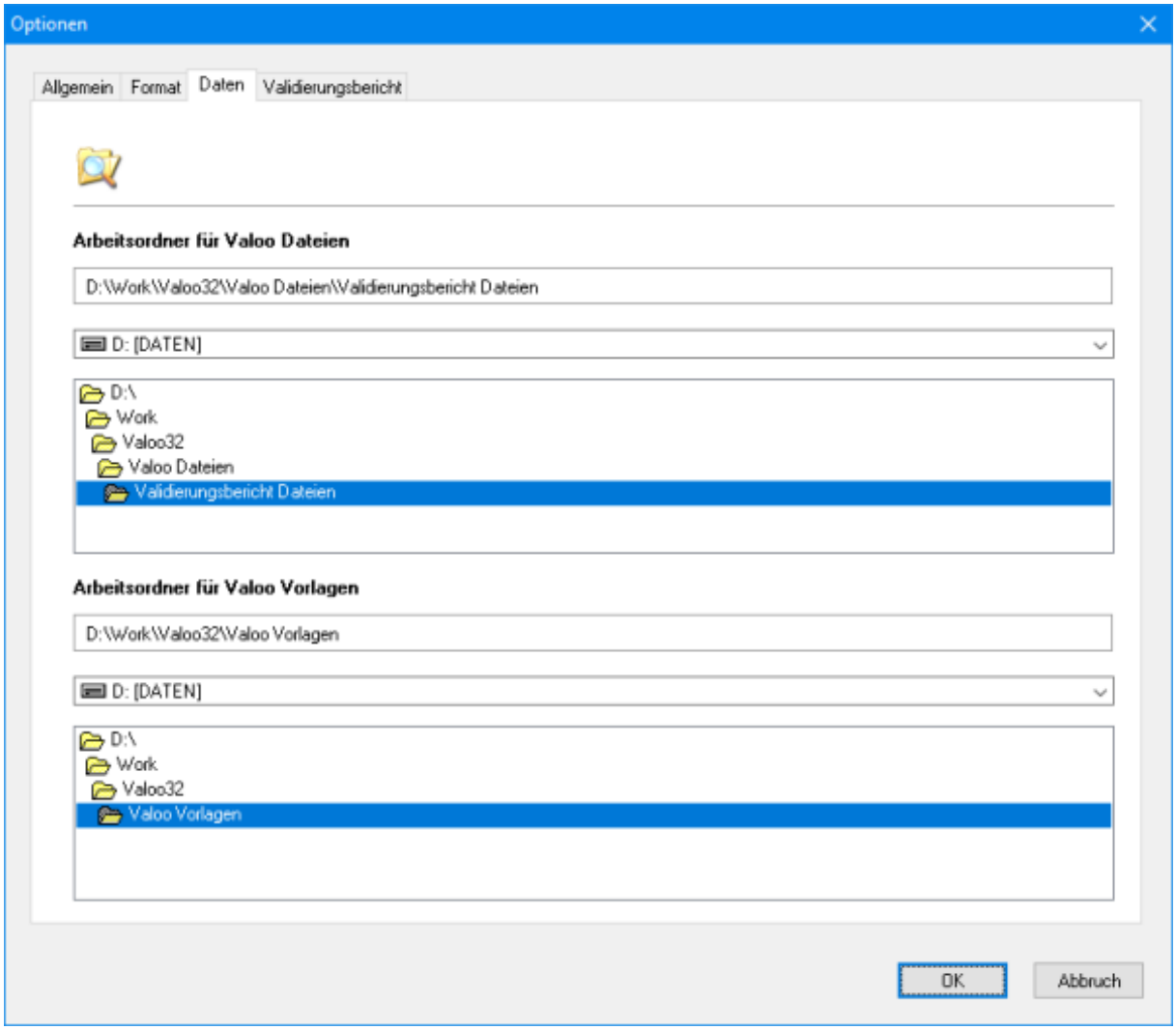
Hier kann die Standard-Schriftgröße für die Auswerteverfahren festgelegt werden.

Schriftgrad / Daten (außer Zellen)

Hier kann die Standard-Schriftgröße für die Eingaben bei den Daten festgelegt werden.
Das Standardformat der Zellen kann separat festgelegt werden.

Optionen / Daten

Optionen - Seite Daten



Arbeitsordner für Valoo Dateien

Hier können Sie ein Laufwerk und einen Ordner auswählen in dem die Valoo Datendateien standardmäßig gespeichert werden.

Dieser Arbeitsordner wird auch als Standardordner beim Öffnen von Valoo Datendateien verwendet.

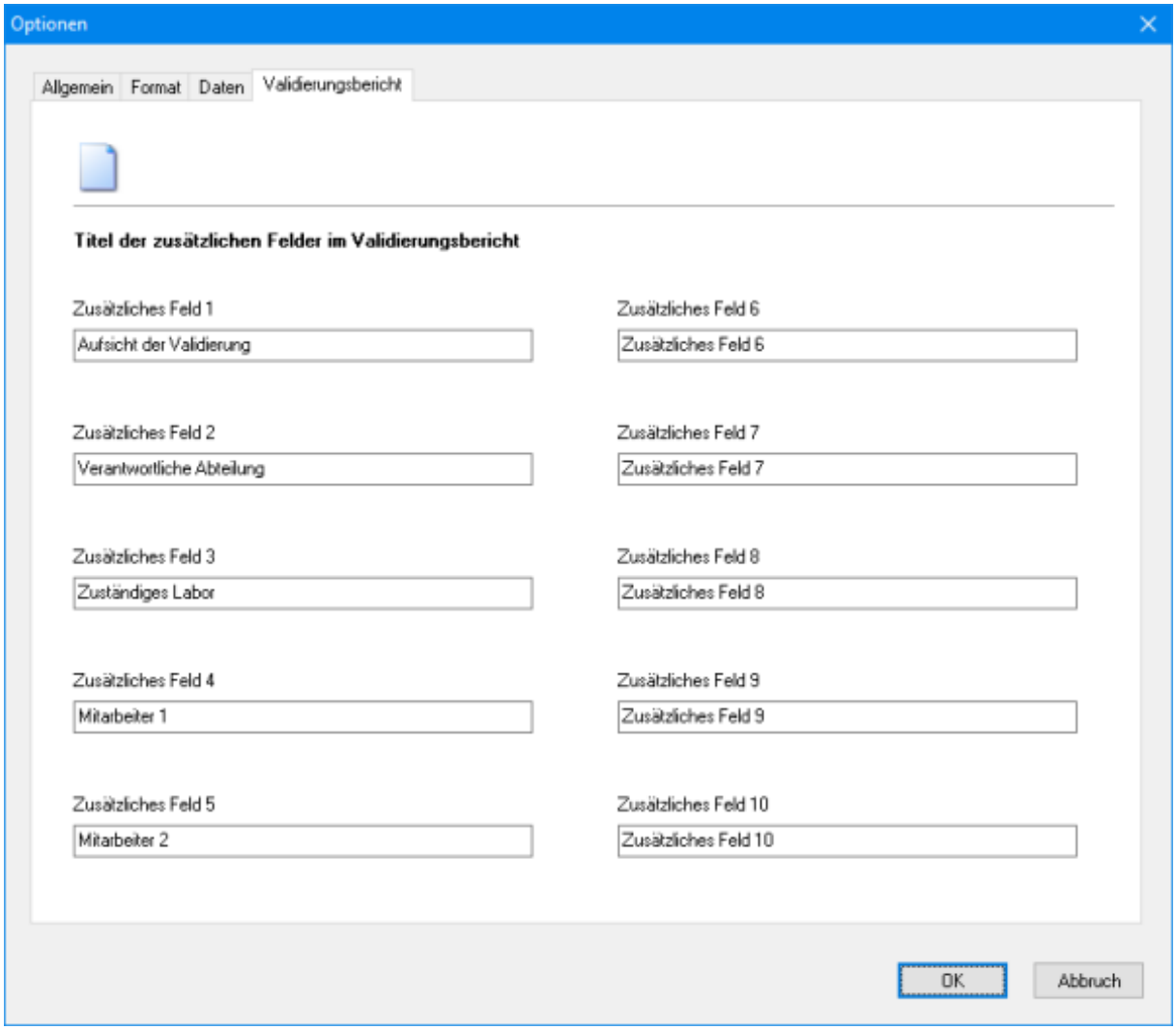
Arbeitsordner für Valoo Vorlagen

Hier können Sie ein Laufwerk und einen Ordner auswählen in dem die Valoo Vorlagen standardmäßig gespeichert werden.

Dieser Arbeitsordner wird auch als Standardordner beim Öffnen von Valoo Vorlagen verwendet.

Optionen / Validierungsbericht

Optionen - Seite Validierungsbericht



Titel der zusätzlichen Felder im Validierungsbericht

Hier können die Überschriften der zusätzlichen Felder vom Validierungsbericht angegeben werden.

Drucken

Drucken - Einstellungen für die Druckausgabe

Im Dialogfenster 'Drucken' können Einstellungen für den Druckvorgang in Valoo geändert werden.

Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Datei/Drucken', oder durch folgenden Button:

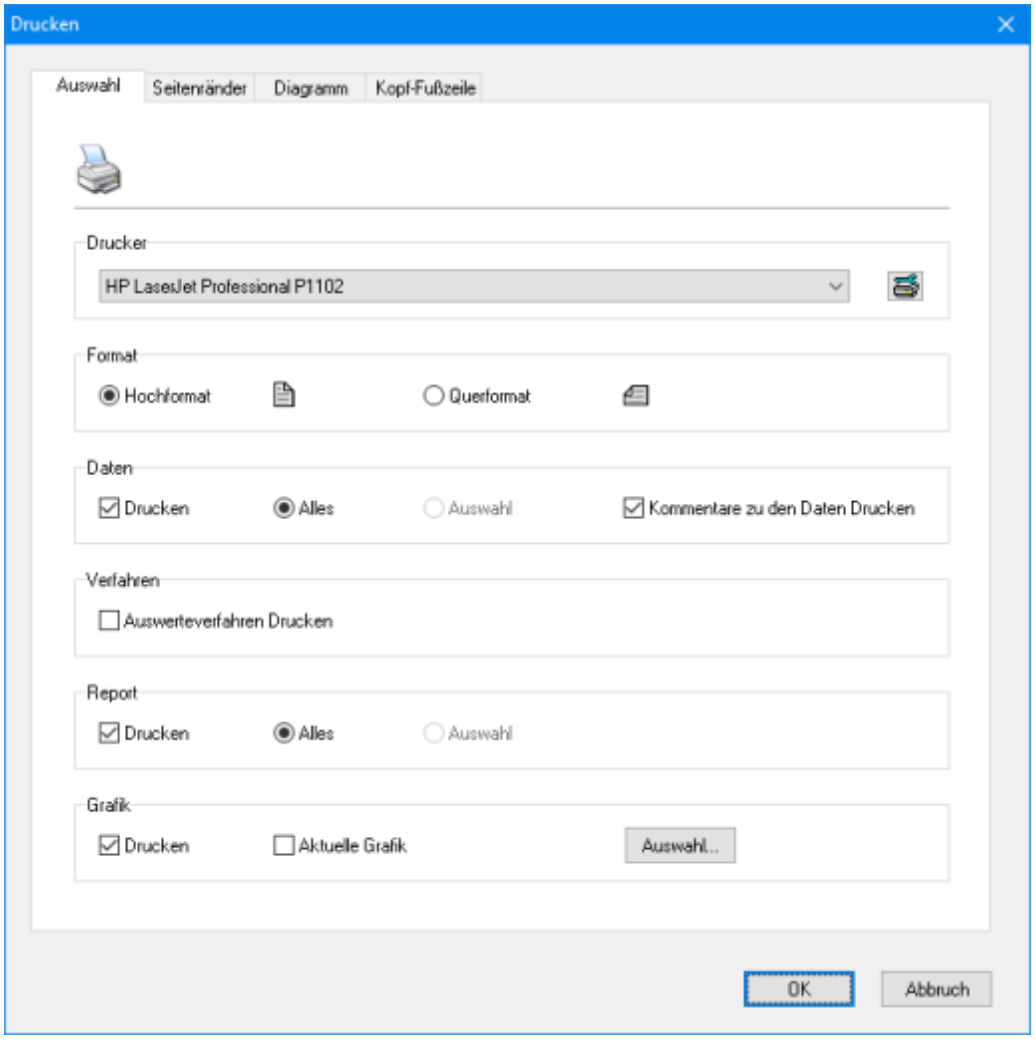
Es können folgende Daten ausgedruckt werden

- Die Messdaten
- Kommentare zu den Daten
- Die Auswerteverfahren
- Der Report
- Die Diagramme

Nachfolgend werden die einzelnen Optionen und Einstellungen beschrieben.

Drucken / Auswahl

Drucken - Auswahl der Druckdaten



Drucker

Auswahl des Druckers auf dem der Ausdruck erfolgt.

Dieser wird solange als Standarddrucker eingesetzt, bis Sie Valoo beenden oder einen anderen Drucker auswählen.

Hier können auch Druckoptionen für den ausgewählten Drucker geändert werden.

Format

Der Ausdruck erfolgt entweder im Hochformat oder im Querformat.

Drucken / Auswahl

Daten / Drucken

Wählen Sie aus ob die Rohdaten (Messwerte) gedruckt werden.

Daten / Alles

Bestimmt das alle im aktuellen Projekt vorhandenen Rohdaten ausgedruckt werden.

Daten / Auswahl

Bestimmt das nur ausgewählte Rohdaten des aktuellen Projekts ausgedruckt werden.

Diese Daten müssen vorher in der Tabelle oder den Tabellen markiert werden.

Daten / Kommentare zu den Daten Drucken

Wählen Sie aus ob die Kommentare zu den Daten ebenfalls ausgedruckt werden sollen.

Verfahren

Wählen Sie aus ob eine Liste der verwendeten Auswerteverfahren ausgedruckt werden sollen.

Report / Drucken

Bestimmt ob der Report des aktuellen Projekts gedruckt wird.

Report / Alles

Bestimmt ob der gesamte Report gedruckt wird.

Report / Auswahl

Nur der ausgewählter Bereich des Reports im aktuellen Projekt wird gedruckt.

Dieser Bereich muss vorher im Report markiert werden.

Drucken / Auswahl

Grafik / Drucken

Wählen Sie aus ob die Diagramme ausgedruckt werden sollen

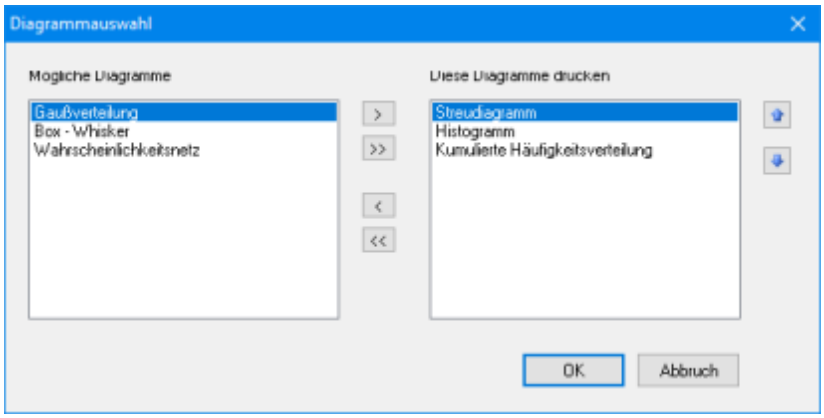
Grafik / Aktuelle Grafik

Nur das aktuell in Valoo auf Seite Grafik angezeigte Diagramm wird gedruckt.

Grafik / Auswahl

Ein Dialogfenster wird angezeigt, in dem Sie Auswahl und Reihenfolge der Diagramme, die gedruckt werden sollen festlegen können.

Diagrammauswahl



Mögliche Diagramme

Zeigt eine Liste aller Diagramme, die gedruckt werden können.

Diese Diagramme Drucken

Auswahl der Diagramme, die in dieser Reihenfolge gedruckt werden sollen.

Diagramme Hinzufügen

Ausgewählte bzw. alle Diagramme zur Liste der zum Drucken ausgewählten Diagramme hinzufügen.

Diagramme Entfernen

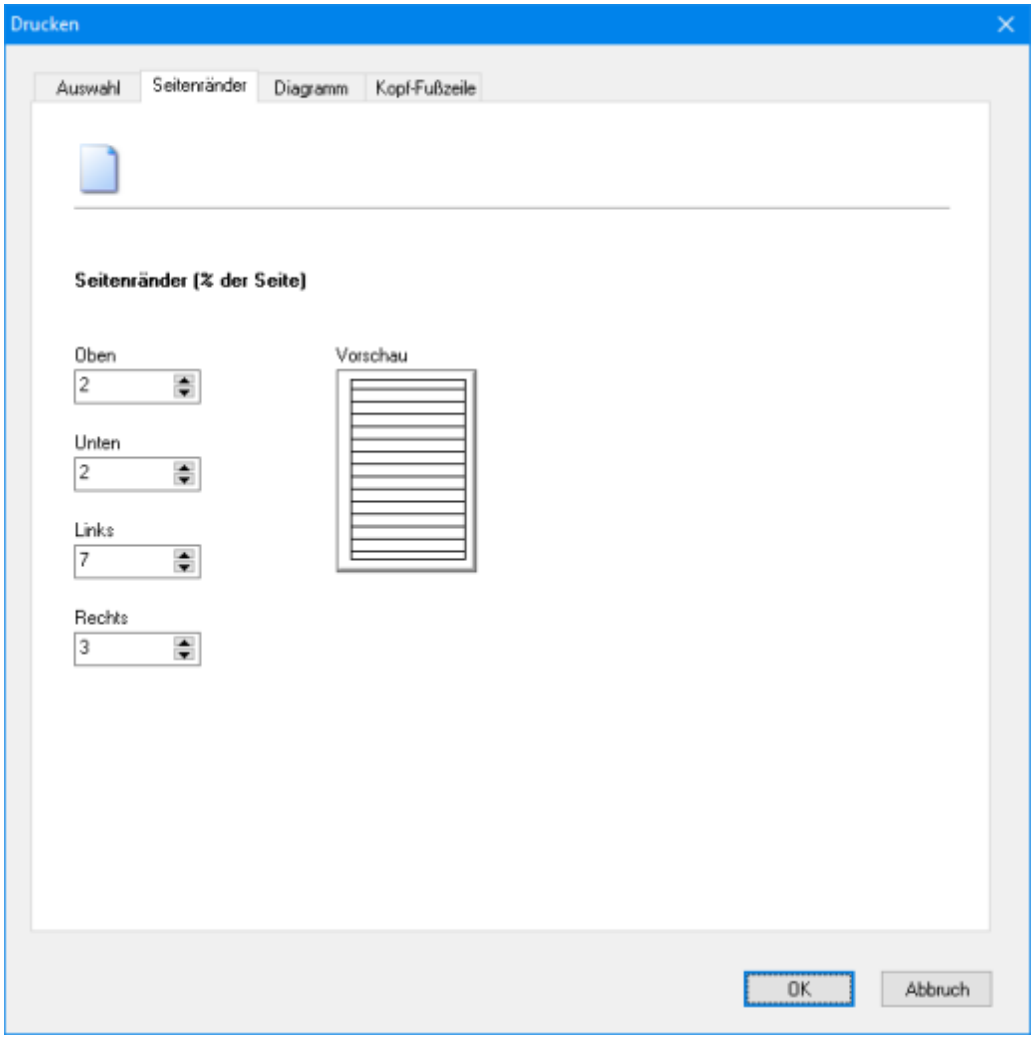
Ausgewählte bzw. alle Diagramme aus der Liste der zum Drucken ausgewählten Diagramme löschen.

Reihenfolge der Diagramme

Das ausgewählte Diagramm um eine Position nach oben bzw. unten verschoben werden.

Drucken / Seitenränder

Drucken - Festlegung der Seitenränder



Oben / Unten

Abstand (% der Seite) zwischen dem oberen bzw. unterem Papierrand und dem oberen bzw. unterem Rand der ersten bzw. letzten Zeile.

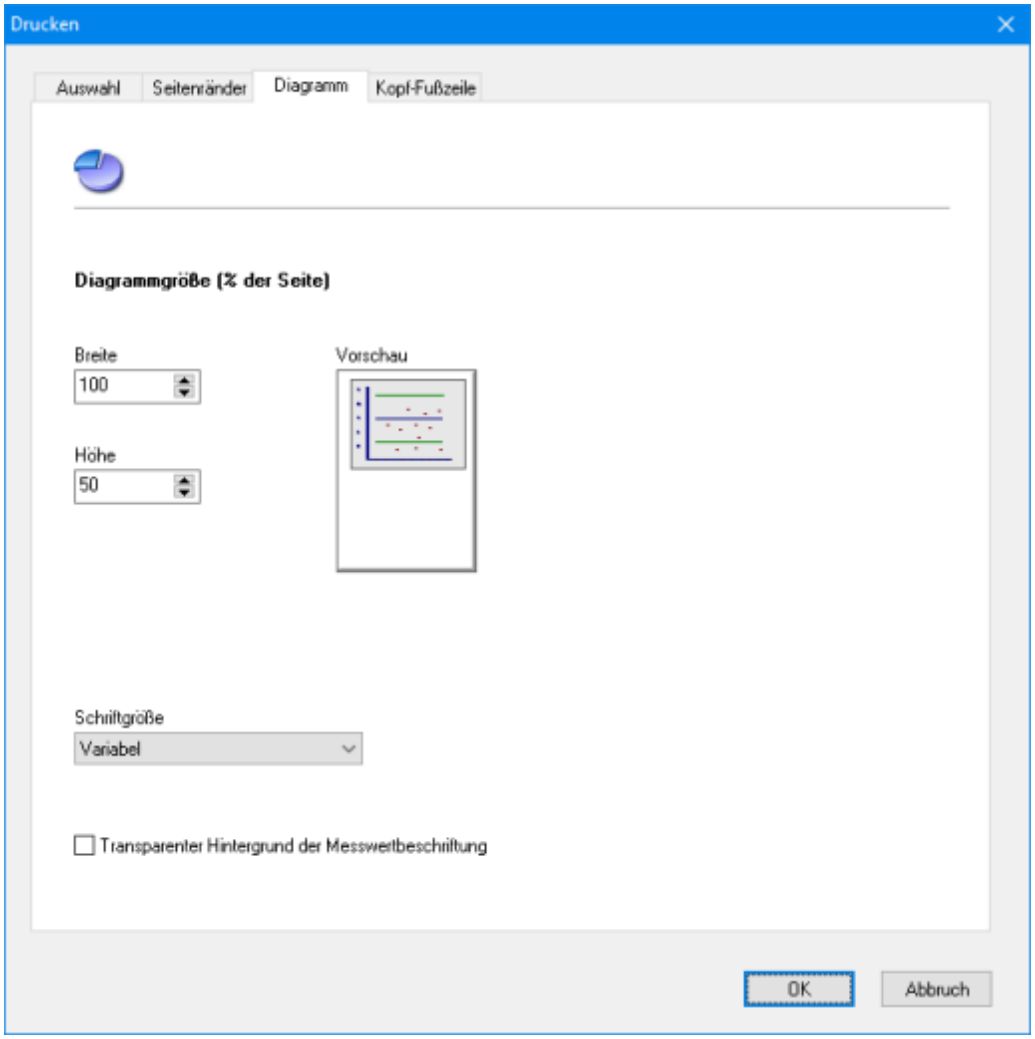
Links / Rechts

Abstand (% der Seite) zwischen dem linken bzw. rechtem Papierrand und dem linken bzw. rechtem Rand der Zeilen.

Vorschau

Zeigt das Erscheinungsbild der Seite mit den ausgewählten Seitenabständen an.

Drucken - Festlegung der Diagrammgröße



Breite / Höhe

Einstellung der Breite bzw. Höhe (% der Seitengröße) die beim Drucken der Diagramme benutzt wird.

Schriftgröße

Festlegung der Schriftgröße für die Beschriftungen innerhalb der Diagramme.

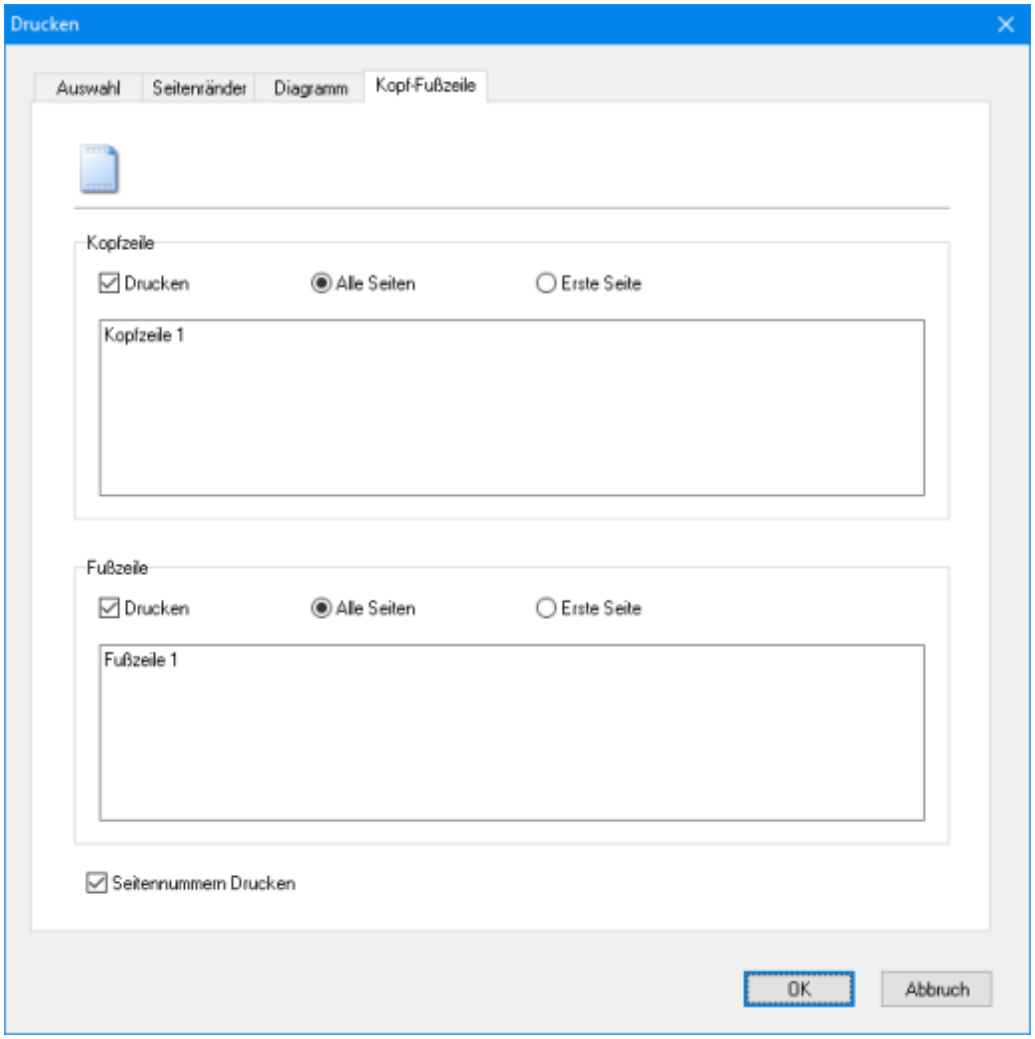
Vorschau

Zeigt das Erscheinungsbild der Diagramme mit den ausgewählten Optionen (Breite/Höhe) an.

Transparenter Hintergrund der Messwertbeschriftung

Beschriftung der Messwerte mit transparentem Hintergrund. Zur besseren Lesbarkeit beim Drucken.

Drucken - Kopf-Fußzeilen drucken



Drucken

Bestimmt ob Kopfzeilen bzw. Fußzeilen gedruckt werden.

Alle Seiten

Bestimmt ob die Kopfzeilen bzw. Fußzeilen auf jeder Seite gedruckt werden.

Erste Seite

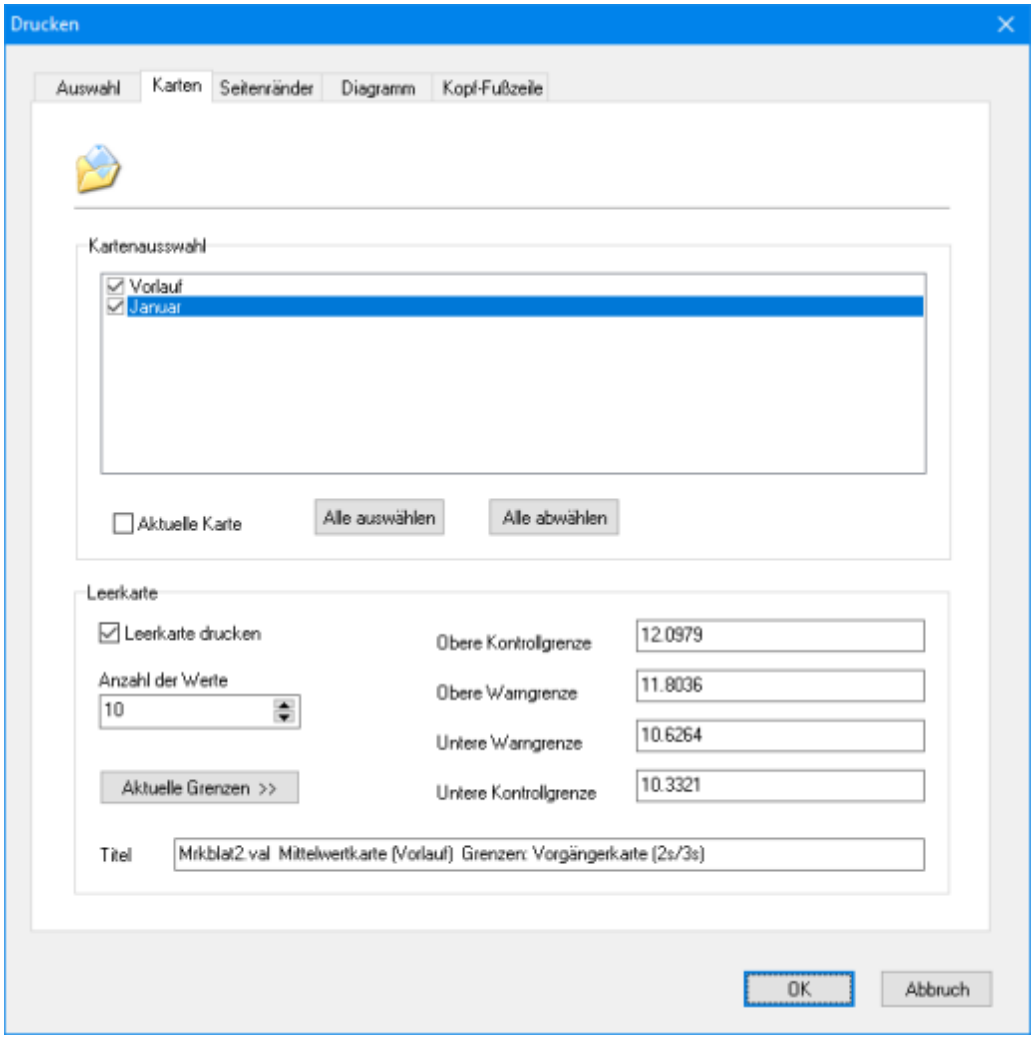
Bestimmt ob die Kopfzeilen bzw. Fußzeilen nur auf der ersten Seite gedruckt werden.

Seitennummern Drucken

Bestimmt ob die Seitennummern mit ausgedruckt werden.

Drucken / Karten

Drucken - Auswahl der Karten (Nur Raqs)



Kartenauswahl

Wählen Sie hier aus welche Karten gedruckt werden.

Die Auswahl der zu druckenden Daten geschieht auf der Seite 'Auswahl', und hier wählen Sie aus, auf welche Regelkarten diese Auswahl angewendet wird.

Kartenauswahl / Aktuelle Karte

Wählen Sie hier ob nur die aktuell ausgewählte Karte des Projekts gedruckt wird.

Alle auswählen / Alle Abwählen

Alle möglichen Karten werden zum Drucken ausgewählt, bzw. alle Karten werden abgewählt.

Drucken / Karten

Leerkarte

Eine Leerkarte ist eine Regelkarte, die keine Werte enthält, in die jedoch die Grenzwerte eingezeichnet sind. Sie dient dem Eingeben von Messwerten, z.B. dort, wo die Werte anfallen, jedoch kein PC zur Verfügung steht.
In diesem und ähnlichen Fällen kann eine leere Regelkarte ausgedruckt werden, in welche die Werte eingetragen werden.

Leerkarte / Leerkarte Drucken

Wählen Sie diese Option, wenn Sie eine Leerkarte ausdrucken möchten.

Leerkarte / Anzahl der Werte

Anzahl der Werte, die in die Leerkarte eingetragen werden.

Leerkarte / Kartengrenzen

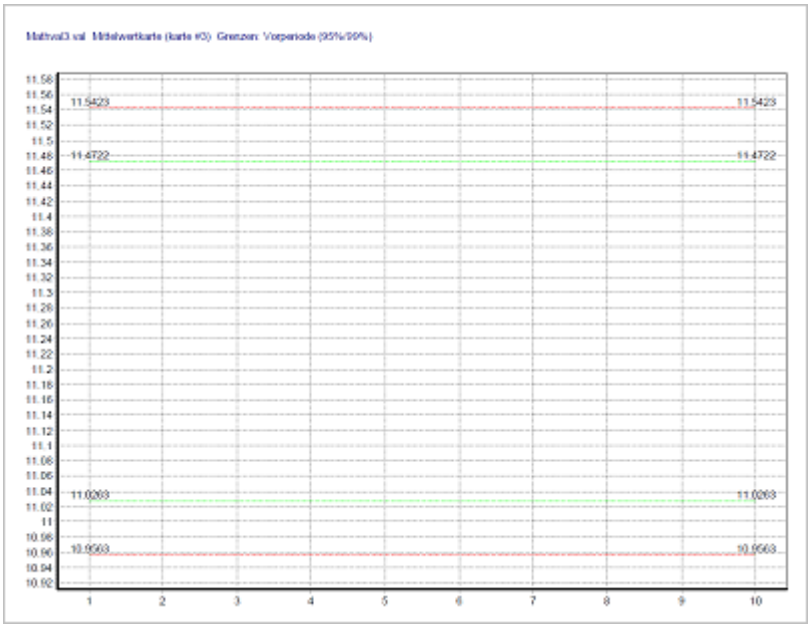
Geben Sie hier die Kontroll- und Warngrenzen für die Leerkarte ein.

Leerkarte / Aktuelle Grenzen

Die Kartengrenzen aus der aktuellen Karte werden für die Leerkarte übernommen.

Leerkarte / Titel

Geben Sie hier einen beliebigen Text ein, der als Titel für die Leerkarte gedruckt wird.
Vorgegeben ist der Dateiname des Projekts, Kartentyp, Kartennummer und Art der Grenzen.



Validierungsbericht

Validierungsbericht - Erstellung und Ausgabe eines Validierungsberichts

Am Ende des Reports kann in Valoo ein Validierungsbericht ausgegeben werden.

Dieser dient dazu allgemeine Informationen wie z. B. Validierungsmethode, Validierungszeitraum, Verantwortlicher Mitarbeiter usw. zu dem jeweiligen Statistikprojekt auszugeben.

Außerdem können für die wichtigsten Methoden/Berechnungen Validierungsziele eingegeben werden, welche dann den Validierungsergebnissen (von Valoo berechneten Werten) gegenübergestellt werden.

Je nach Projekttyp können unterschiedliche Validierungsziele eingegeben werden.

Die allgemeinen Informationen und Validierungsziele werden mit dem jeweiligen Projekt (Valoo-Datei) gespeichert. In jedem Projekt kann individuell angegeben werden ob ein Validierungsbericht am Ende des Reports ausgegeben werden soll oder nicht.

Die Auflistung von Validierungszielen und Validierungsergebnissen aus dem Validierungsbericht kann in die Zwischenablage kopiert werden um sie anschließend in anderen Anwendungen einzufügen.

Der Validierungsbericht steht für die Statistikprojekte Messreihen, Kalibrierung, Messreihenvergleich, Standardaddition, Varianzanalyse, Ringversuch und RAQS zur Verfügung.

Im Dialogfenster 'Validierung/Verifizierung' können die Daten für einen Validierungsbericht eingegeben werden.

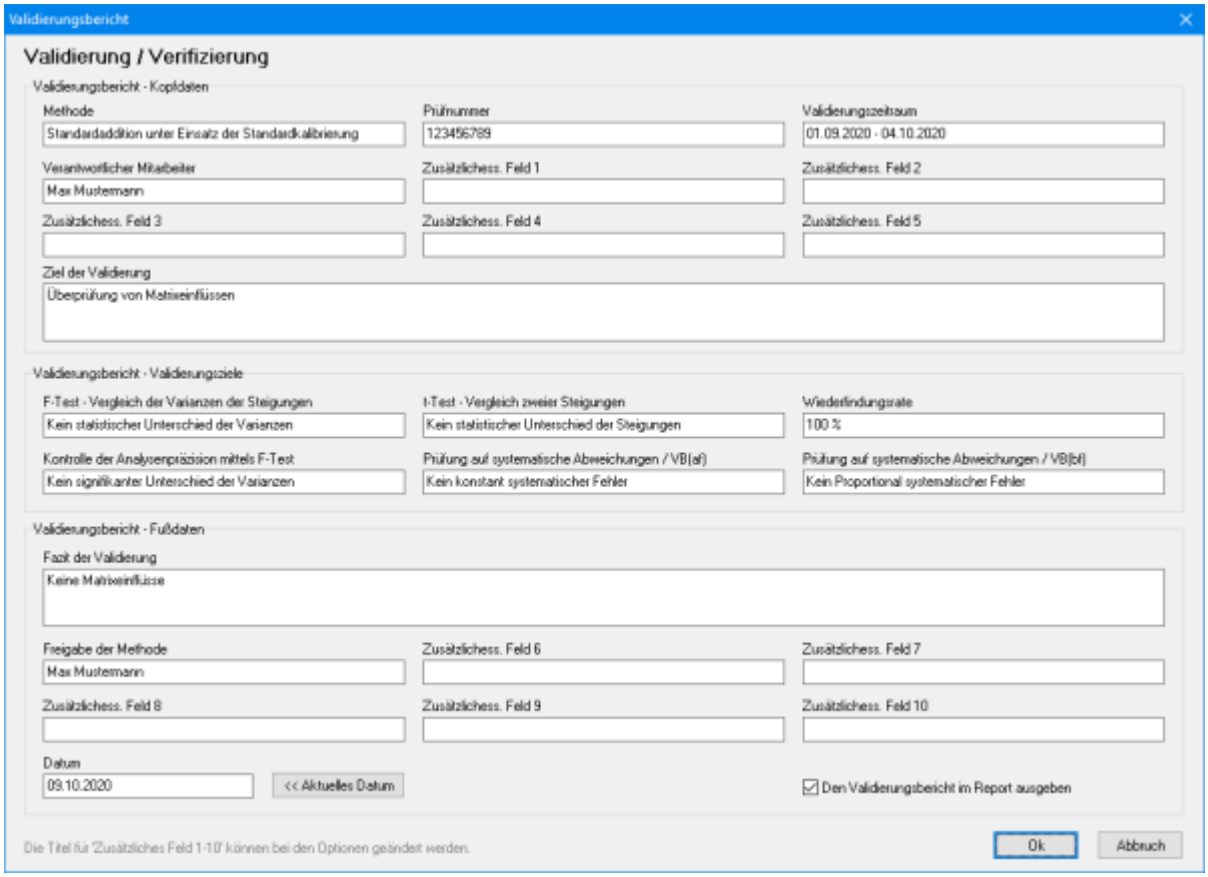
Aufruf durch Auswahl des Menüpunktes 'Datei/Validierungsbericht', oder durch folgenden Button:

Die Validierungsziele und Ergebnisse können durch Auswahl des Menüpunktes 'Bearbeiten/Validierungsziel - Ergebnis kopieren' für weitere Verwendung in die Zwischenablage kopiert werden, oder durch folgenden Button:

Nachfolgend werden die einzelnen Punkte beschrieben.

Validierungsbericht / Eingabe der Daten

Validierungsbericht - Dialogfenster Validierung / Verifizierung



Validierungsbericht - Kopfdaten

Geben Sie hier allgemeine Informationen zum Validierungsbericht ein. Dieser Bereich wird im Report vor den Validierungszielen und Validierungsergebnissen ausgegeben.

Validierungsbericht - Validierungsziele

Geben Sie hier die Validierungsziele ein. Die eingegebenen Werte werden im Report den Validierungsergebnissen gegenübergestellt. Je nach Projekttyp können unterschiedliche Validierungsziele eingegeben werden.

Validierungsbericht - Fußdaten

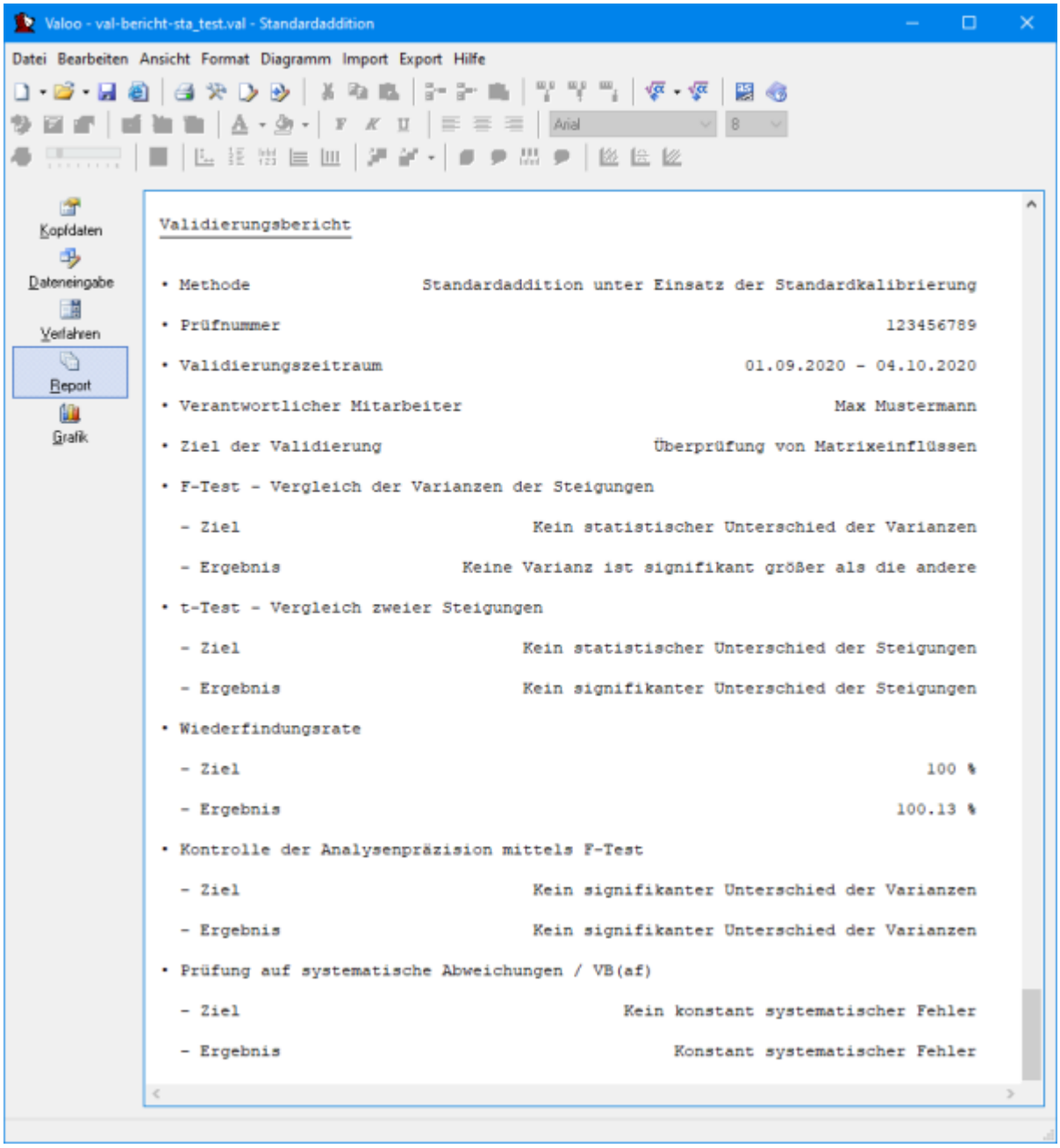
Geben Sie hier allgemeine Informationen zum Validierungsbericht ein. Dieser Bereich wird im Report nach den Validierungszielen und Validierungsergebnissen ausgegeben.

Hinweis

Die Titel für 'Zusätzliches Feld 1-10' können ihren Wüschen entsprechend angepasst werden. Diese Einstellung kann bei den allgemeinen Optionen von Valoo (Datei/Optionen) geändert werden.

Validierungsbericht / Ausgabe im Report

Validierungsbericht - Validierungsbericht im Report ausgeben



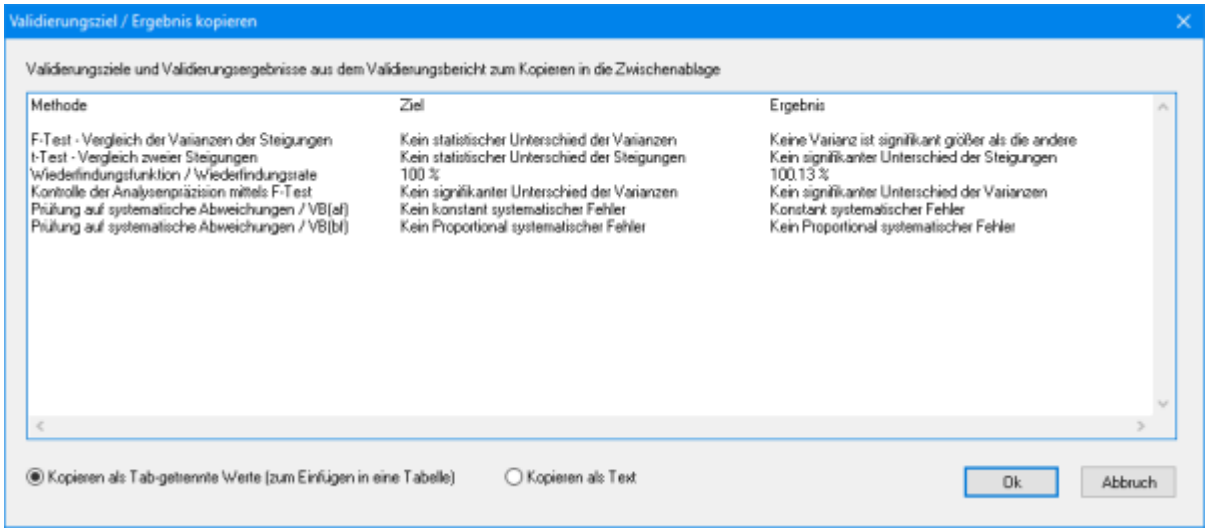
Am Ende des Reports wird (falls ausgewählt) der Validierungsbericht ausgegeben.
Es werden die allgemeinen Informationen ausgegeben und die eingegebenen Validierungsziele werden den Validierungsergebnissen gegenübergestellt.

Hinweis

Wird zu einer bestimmten Methode/Berechnung kein Validierungsziel eingegeben und diese Methode/Berechnung auch bei den Auswerteverfahren nicht ausgewählt, wird nichts ausgegeben.

Validierungsbericht / Ziele - Ergebnisse kopieren

Validierungsbericht - Validierungsziele - Ergebnisse in die Zwischenablage kopieren



Falls die Auflistung von Validierungszielen und Validierungsergebnissen aus dem Validierungsbericht in anderen Dokumenten zur Verfügung gestellt werden soll, können die Daten in die Zwischenablage kopiert werden um sie anschließend in anderen Anwendungen einzufügen.

Wählen Sie aus in welchem Format die Daten kopiert werden sollen und klicken Sie dann auf OK.

Kopieren als Tab-getrennte Werte (zum Einfügen in eine Tabelle)

Um Auflistung von Validierungszielen und Validierungsergebnissen als Tab-getrennte Werte zu kopieren, wählen Sie diese Option.

Dieses Format eignet sich besonders dazu um die Daten in ein Excel Dokument oder eine Word-Tabelle einzufügen.

Kopieren als Text

Um Auflistung von Validierungszielen und Validierungsergebnissen als einfachen Text zu kopieren, wählen Sie diese Option.

Hinweis

Um nur einen Teil des Textes zu kopieren markieren Sie den gewünschten Teil und klicken dann auf OK. Ist kein Text markiert, wird der gesamte Text kopiert.

Import

Daten Importieren

Import einer LabStat Datei

Daten aus einer LabStat Datei können in Valoo importiert werden. LabStat ist das Vorgänger-Programm von Valoo. Wählen Sie dazu im Dateiauswahldialog die gewünschte Datei aus.

Import einer Raqs Datei

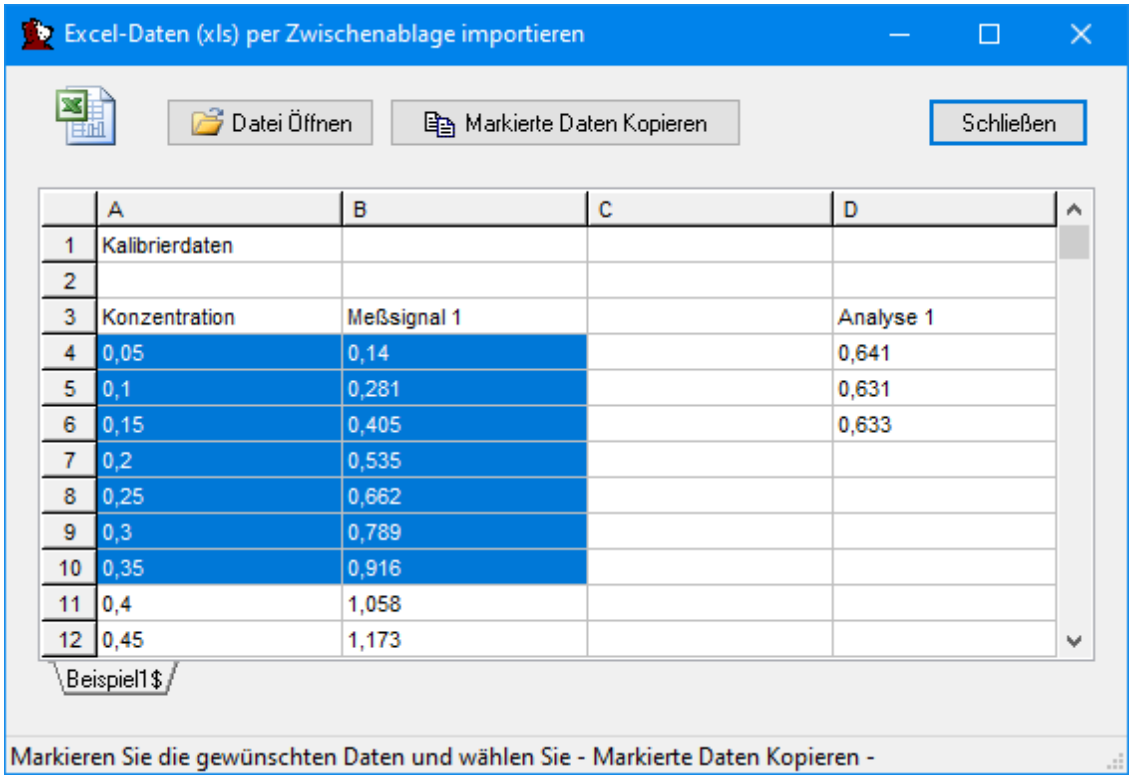
Daten aus einer Raqs Datei können in Valoo importiert werden. Raqs war ein einzelnes Programm, bevor es in Valoo integriert wurde. Wählen Sie dazu im Dateiauswahldialog die Datei aus.

Excel- / Access- / Text (csv) Daten per Zwischenablage importieren

Es gibt Möglichkeit des Imports per Zwischenablage von Daten aus Excel-, Access und Text (csv) - Dateien. Nach Aufruf des Menüpunktes 'Import/Excel-Daten per Zwischenablage importieren' erschein ein Fenster in dem Sie die gewünschte Datei öffnen können.

Markieren Sie die benötigten Daten und wählen Sie 'Markierte Daten Kopieren'.
In Valoo können die Daten dann über die Zwischenablage an gewünschter Stelle eingefügt werden.

Das Fenster mit den zu importierenden Daten kann dabei geöffnet bleiben bis alle gewünschten Daten kopiert sind. Dieses gilt für Excel-Access und Text (csv) Dateien.



	A	B	C	D
1	Kalibrierdaten			
2				
3	Konzentration	Meßsignal 1		Analyse 1
4	0,05	0,14		0,641
5	0,1	0,281		0,631
6	0,15	0,405		0,633
7	0,2	0,535		
8	0,25	0,662		
9	0,3	0,789		
10	0,35	0,916		
11	0,4	1,058		
12	0,45	1,173		

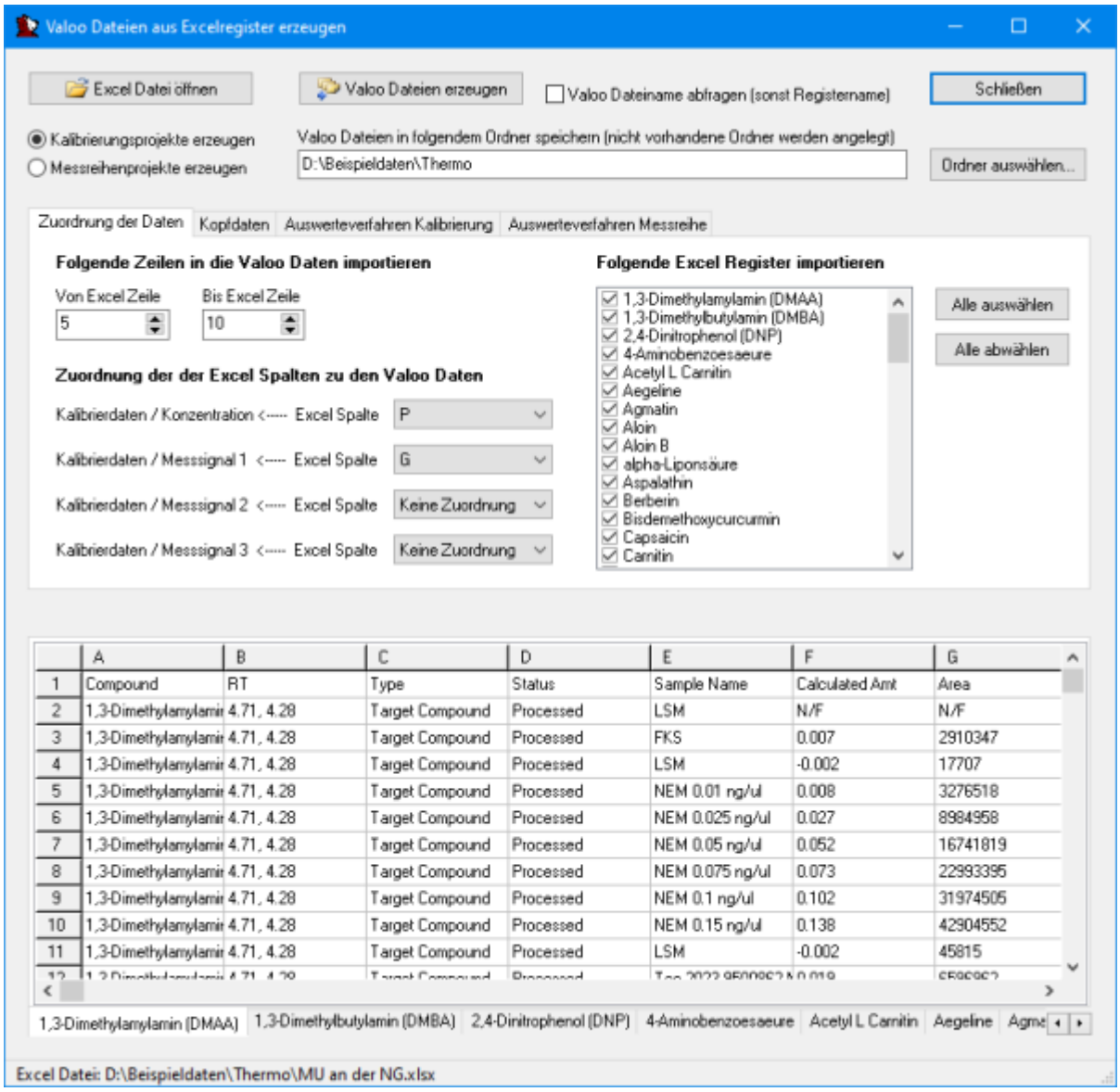
Import

Valoo Dateien aus Excelregister erzeugen

Aus den Daten einer Excel Datei können automatisch Valoo Projekte erzeugt werden.
Für jedes vorhandene Register der Excel Datei wird ein eigenes Valoo Projekt erzeugt.

Es können Kalibrierungsprojekte oder Messreihenprojekte erzeugt werden.

Bei Messreihenprojekten können die Messreihendaten übernommen werden.
Bei Kalibrierungsprojekten können die Kalibrierdaten wie Konzentration, Messsignal 1, Messsignal 2 und Messsignal 3 übernommen werden.



Import

Excel Datei öffnen

Auswahl der Excel Datei deren Daten importiert werden soll.
Die Daten der geöffneten Excel Datei werden dann unten angezeigt.

Kalibrierungsprojekte erzeugen / Messreihenprojekte erzeugen

Wählen Sie aus, ob aus den Excel Daten Valoo Kalibrierungsprojekte oder Valoo Messreihenprojekte erzeugen werden sollen.

Valoo Dateiname abfragen (sonst Registername)

Markieren falls der Name der Valoo Datei nicht aus dem Namen des Excel Registers übernommen werden soll. Dann wird bei jeder erzeugten Valoo Datei der gewünschte Dateiname abgefragt.

Ordner auswählen

Die erzeugten Valoo Dateien werden im ausgewählten Ordner gespeichert, nicht vorhandene Ordner (bei Eingabe im Ordnerpfad) werden automatisch angelegt.

Folgende Zeilen in die Valoo Daten importieren

Auswahl der Excel Zeilen, deren Daten in die Valoo Dateien importiert werden sollen.

Folgende Excel Register importieren

Auswahl der Excel Register, aus deren Daten eine Valoo Datei erzeugt werden soll.

Zuordnung der der Excel Spalten zu den Valoo Daten

Auswählen welche Excel Spalten in welche Valoo Spalten übernommen werden sollen. Wählen Sie für die möglichen Valoo Spalten den Buchstaben aus, der unten in den Excel Daten angezeigt wird.

Kopfdaten

Hier können Vorgaben für die Kopfdaten in der erzeugten Valoo Datei angegeben werden.
Die Titel für die Valoo Kopfdaten können automatisch aus den Excel Registern übernommen werden.

Auswerteverfahren Kalibrierung / Auswerteverfahren Messreihe

Hier können Vorgaben für die Auswerteverfahren in der erzeugten Valoo Datei angegeben werden.

Valoo Dateien erzeugen

Die Valoo Dateien werden mit den ausgewählten Optionen erzeugt und gespeichert.

Import

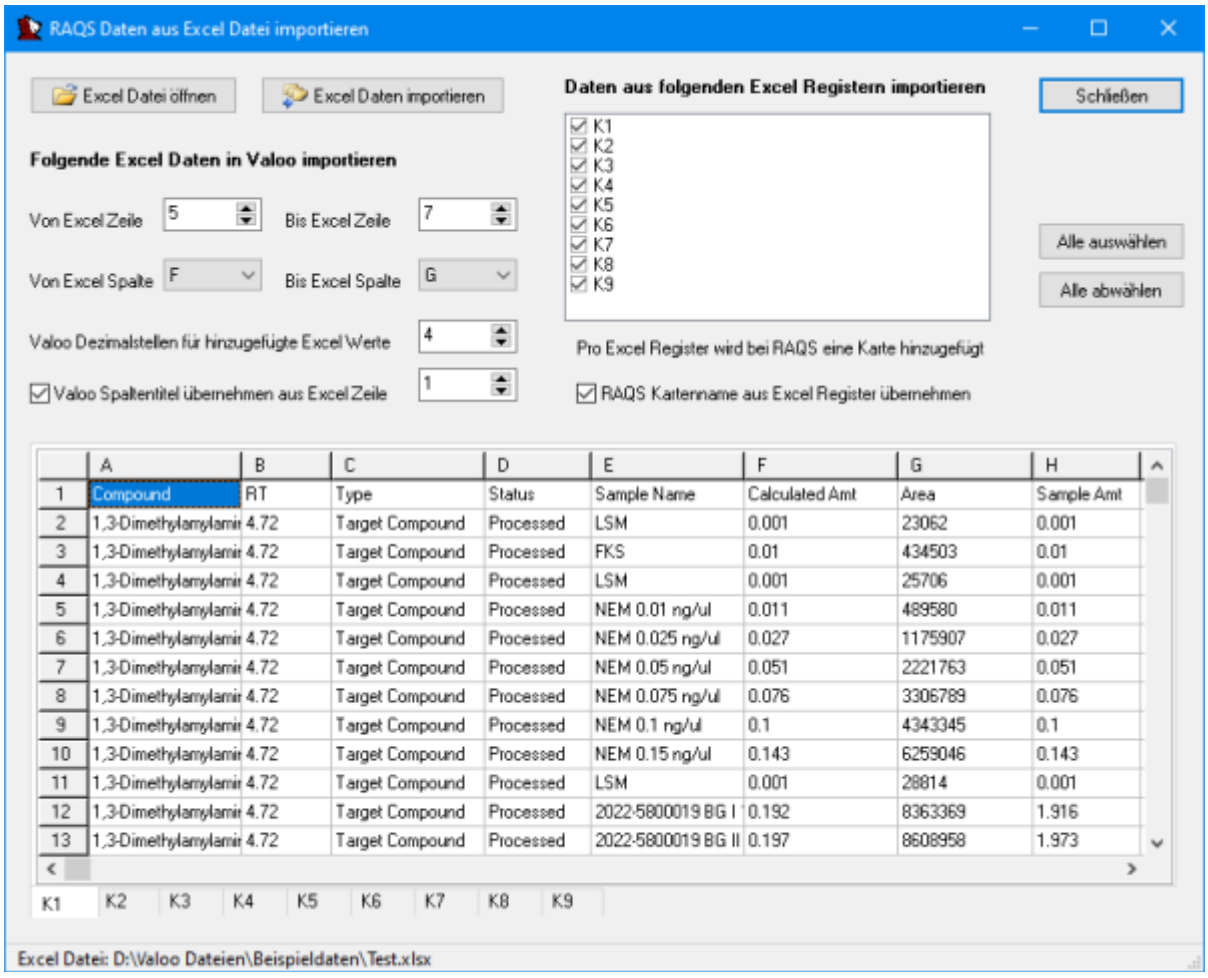
Raqs Daten aus Excel Datei importieren

Raqs Messwert Daten können aus den Daten einer Excel Datei übernommen werden.

Wählen Sie dazu in Valoo im neu angelegten oder bereits vorhandenen Raqs Projekt die Seite Dateneingabe aus. Danach im Import Menü den Punkt Raqs Daten aus Excel Datei importieren.

Für jedes vorhandene und ausgewählte Register der Excel Datei wird eine Karte in Raqs hinzugefügt.

Die bereits vorhandenen Raqs Karten/Daten bleiben erhalten und die Daten aus der Excel Datei werden am Ende als zusätzliche Karten hinzugefügt.



	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Compound	RT	Type	Status	Sample Name	Calculated Amt	Area	Sample Amt
2	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	LSM	0.001	23062	0.001
3	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	FKS	0.01	434503	0.01
4	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	LSM	0.001	25706	0.001
5	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	NEM 0.01 ng/ul	0.011	489580	0.011
6	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	NEM 0.025 ng/ul	0.027	1175907	0.027
7	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	NEM 0.05 ng/ul	0.051	2221763	0.051
8	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	NEM 0.075 ng/ul	0.076	3306789	0.076
9	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	NEM 0.1 ng/ul	0.1	4343345	0.1
10	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	NEM 0.15 ng/ul	0.143	6259046	0.143
11	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	LSM	0.001	28814	0.001
12	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	2022-5800019 BG I	0.192	8363369	1.916
13	1,3-Dimethylamylamir	4.72	Target Compound	Processed	2022-5800019 BG II	0.197	8608958	1.973

Import

Excel Datei öffnen

Auswahl der Excel Datei deren Daten in das Raqs Projekt importiert werden soll.
Die Daten der geöffneten Excel Datei werden dann unten angezeigt.

Folgende Excel Daten in Valoo importieren

Auswahl der Excel Zeilen und Spalten, deren Daten in Raqs importiert werden sollen.

Valoo Dezimalstellen für hinzugefügte Excel Werte

Auswahl der Dezimalstellen in Valoo für die Werte die in Raqs importiert werden sollen.

Valoo Spaltentitel übernehmen aus Excel Zeile

Falls diese Option ausgewählt ist, werden die Spaltentitel der Raqs Daten aus der angegebenen Excel Zeilennummer für die jeweilige Spalte in Raqs übernommen.

RAQS Kartenname aus Excel Register übernehmen

Falls ausgewählt werden die Raqs Kartennamen aus dem jeweiligen Excel Register übernommen.

Daten aus folgenden Excel Registern importieren

Auswahl der Excel Register aus denen Daten in Raqs übernommen werden sollen.
Für jedes ausgewählte Register der Excel Datei wird eine Karte in Raqs angehängt und die ausgewählten Daten hinzugefügt.

Excel Daten importieren

Die ausgewählten Excel Register und Daten werden in Raqs importiert.

Import

Daten für die Kalibrierung aus Excel Datei importieren

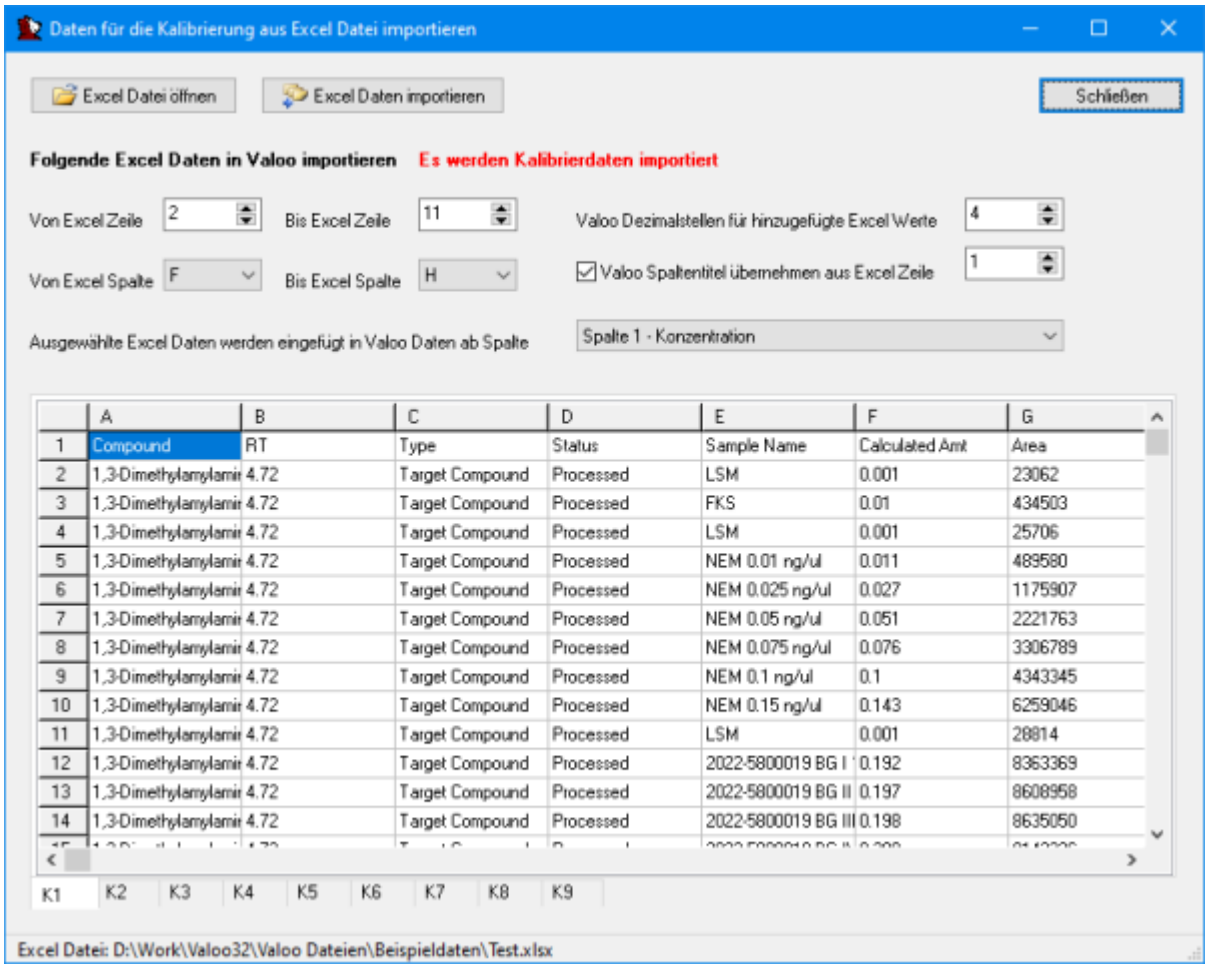
Messwert Daten für die Kalibrierung können aus den Daten einer Excel Datei übernommen werden.

Wählen Sie dazu zunächst in Valoo im neu angelegten oder bereits vorhandenen Kalibrierungs Projekt die Seite Dateneingabe aus.

Danach im Import Menü den Punkt ‘Daten für die Kalibrierung aus Excel Datei importieren‘.

Ist vor dem Aufruf von ‘Daten für die Kalibrierung aus Excel Datei importieren‘ die Eingabe für die Kalibrierdaten ausgewählt werden Kalibrierdaten importiert

Ist vor dem Aufruf von ‘Daten für die Kalibrierung aus Excel Datei importieren‘ die Eingabe für die Analysedaten ausgewählt werden Analysedaten importiert



Import

Excel Datei öffnen

Auswahl der Excel Datei deren Daten in das Kalibrierungs Projekt importiert werden soll.
Die Daten der geöffneten Excel Datei werden dann unten angezeigt.

Folgende Excel Daten in Valoo importieren

Auswahl der Excel Zeilen und Spalten, deren Daten für die Kalibrierung importiert werden sollen.

Valoo Dezimalstellen für hinzugefügte Excel Werte

Auswahl der Dezimalstellen in Valoo für die Werte die für die Kalibrierung importiert werden sollen.

Dies betrifft nur zusätzliche Spalten, die automatisch hinzugefügt werden, falls dieses nötig ist.
Die Einstellung für bereits vorhandene Spalten bleibt erhalten.

Valoo Spaltentitel übernehmen aus Excel Zeile

Falls diese Option ausgewählt ist, werden die Spaltentitel der Kalibrierung aus der angegebenen Excel Zeilennummer für die jeweilige Spalte übernommen.

Ausgewählte Excel Daten werden eingefügt in Valoo Daten ab Spalte

Wählen Sie aus der Listen der vorhandenen Valoo Spalten aus ab welcher Spaltennummer bzw. Spaltentitel die Exceldaten eingefügt werden sollen.

So können Excel Daten in bereits vorhandenen Valoo Daten an bestimmter Position eingefügt werden.
Oder am Ende hinzugefügt werden, nachdem man vorher in Valoo eine Spalte am Ende hinzugefügt hatte und ab dieser Spalte die Excel Daten importiert.

Excel Daten importieren

Die ausgewählten Kalibierdaten bzw. Analysedaten werden importiert.

Sind in Valoo bereits Daten vorhanden, die durch den Import überschrieben würden, wird darauf hingewiesen und der Vorgang kann abgebrochen werden.

Export

Daten exportieren

Die Daten (Messwerte) können in folgende Dateiformate exportiert werden

- Excel Tabelle
- Html Dokument
- dBase Datei
- ASCII Daten
- Textdatei

Der Report kann in folgende Dateiformate exportiert werden

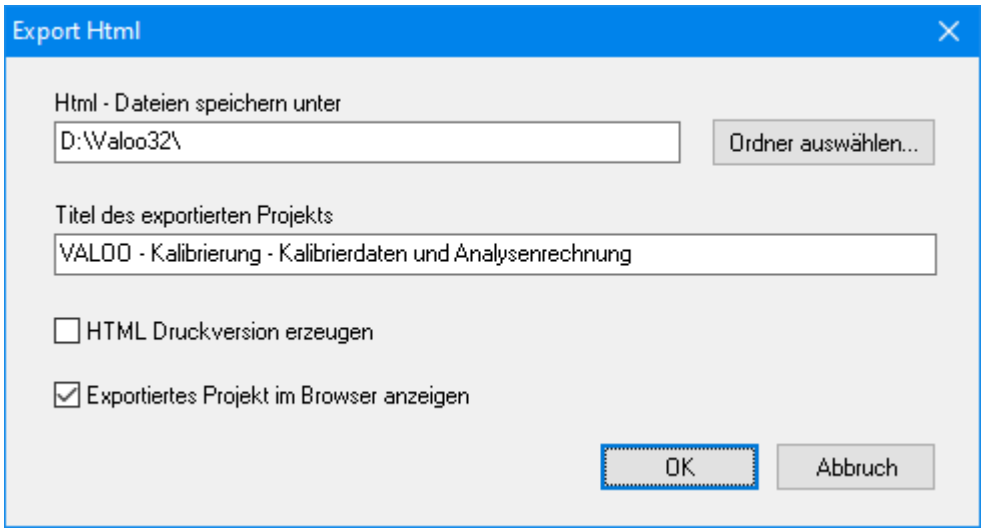
- Html Dokument
- Word Dokument
- Textdatei

Die Diagramme können in folgende Dateiformate exportiert werden

- Bitmap Datei
- Windows Meta Datei

Projekt als Html Datei exportieren

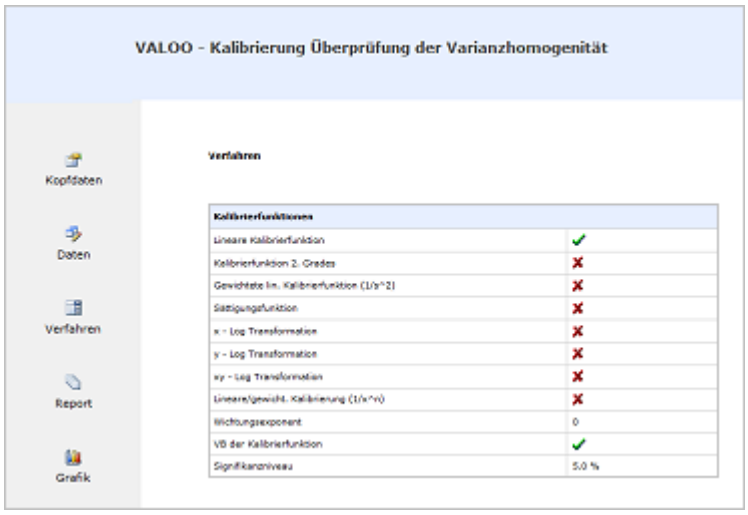
Ihr gesamtes Projekt kann als Html Dokument exportiert werden. Dazu werden alle Daten aus: Kopfdaten, Dateneingabe, Verfahren, Report und Grafik als Html Projekt gespeichert.
Damit kann Ihr Projekt auch Benutzen zugänglich gemacht werden, die nicht über 'Valoo' verfügen.

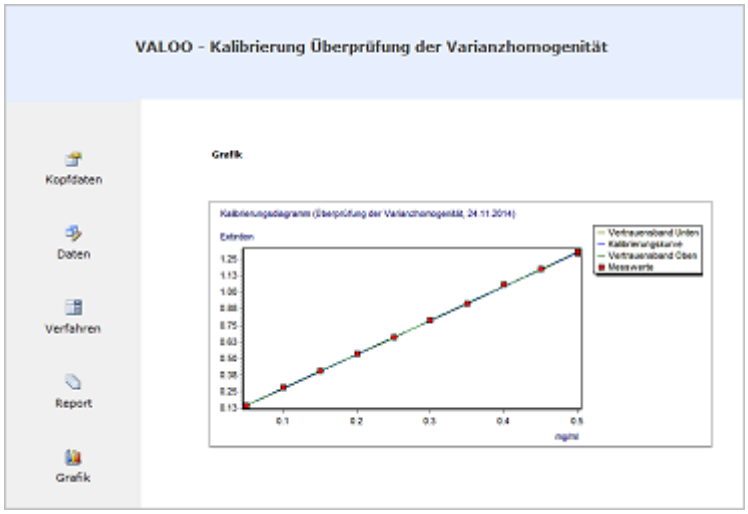


Sie können den Ordner auswählen in dem die Html Dateien gespeichert werden.
Der eingegebene Titel erscheint als Überschrift im Html Dokument.
Falls gewünscht wird das exportierte Projekt anschließend im Webbrowser geöffnet.

Export

Projekt als Html Datei exportieren - Beispiel





Export

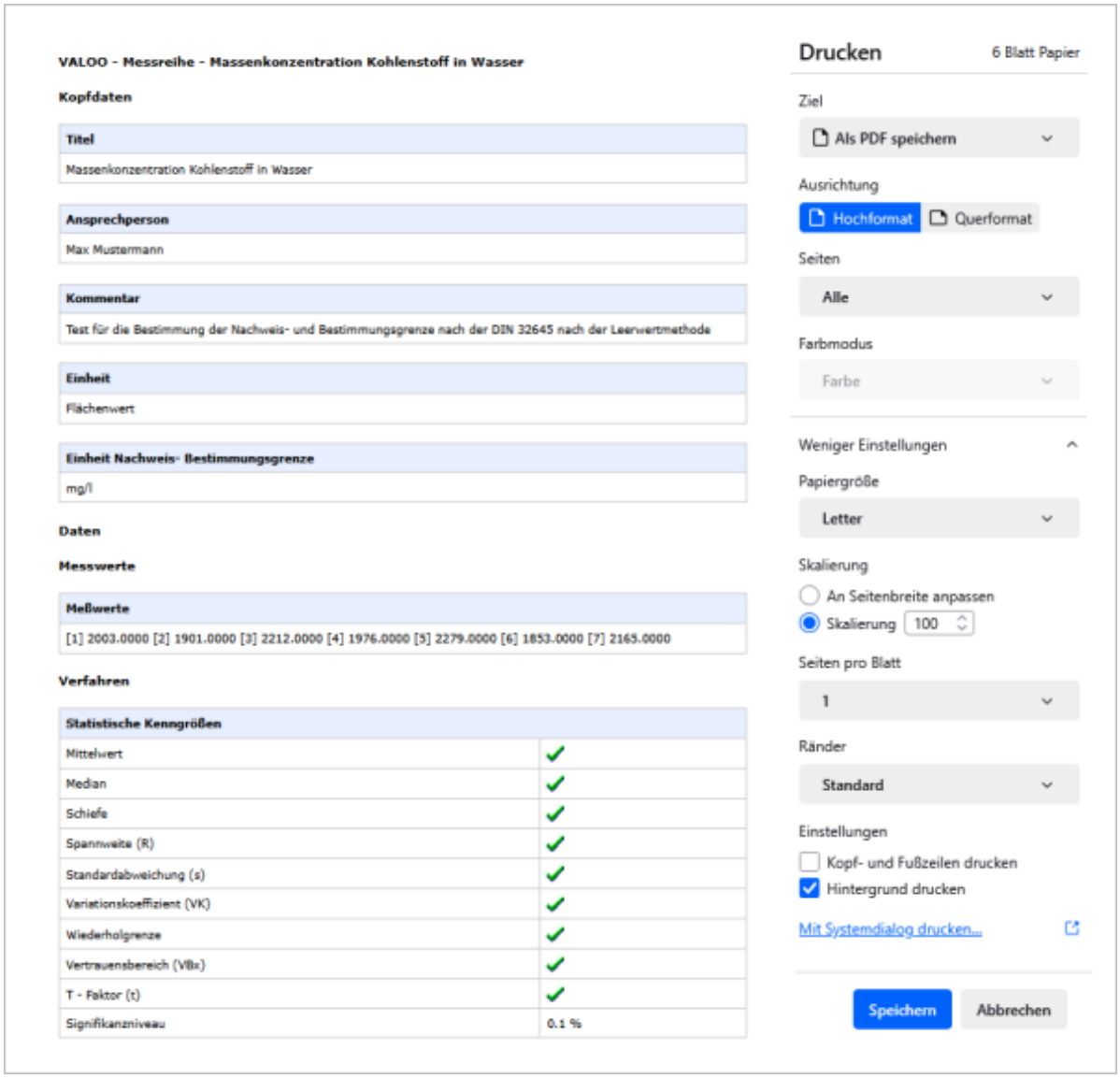
Projekt als Html Datei exportieren - HTML Druckversion erzeugen

Ist die Option HTML Druckversion erzeugen ausgewählt, dann wird das Projekt in einer kompakteren HTML Druckversion exportiert.

Das Dokument besteht nur aus einer einzelnen HTML Datei ohne Links zu anderen HTML Dateien.

Damit lässt sich ein Ausdrucken der HTML Datei vereinfachen, z.B. auch zum Drucken als PDF Datei.

Projekt als Html Datei exportieren - HTML Druckversion erzeugen - Beispiel



VALOO - Messreihe - Massenkonzentration Kohlenstoff in Wasser

Kopfdaten

Titel
Massenkonzentration Kohlenstoff in Wasser

Ansprechperson
Max Mustermann

Kommentar
Test für die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach der DIN 32645 nach der Leerwertmethode

Einheit
Flächenwert

Einheit Nachweis- Bestimmungsgrenze
mg/l

Daten

Messwerte

Meßwerte
[1] 2003.0000 [2] 1901.0000 [3] 2212.0000 [4] 1976.0000 [5] 2279.0000 [6] 1853.0000 [7] 2165.0000

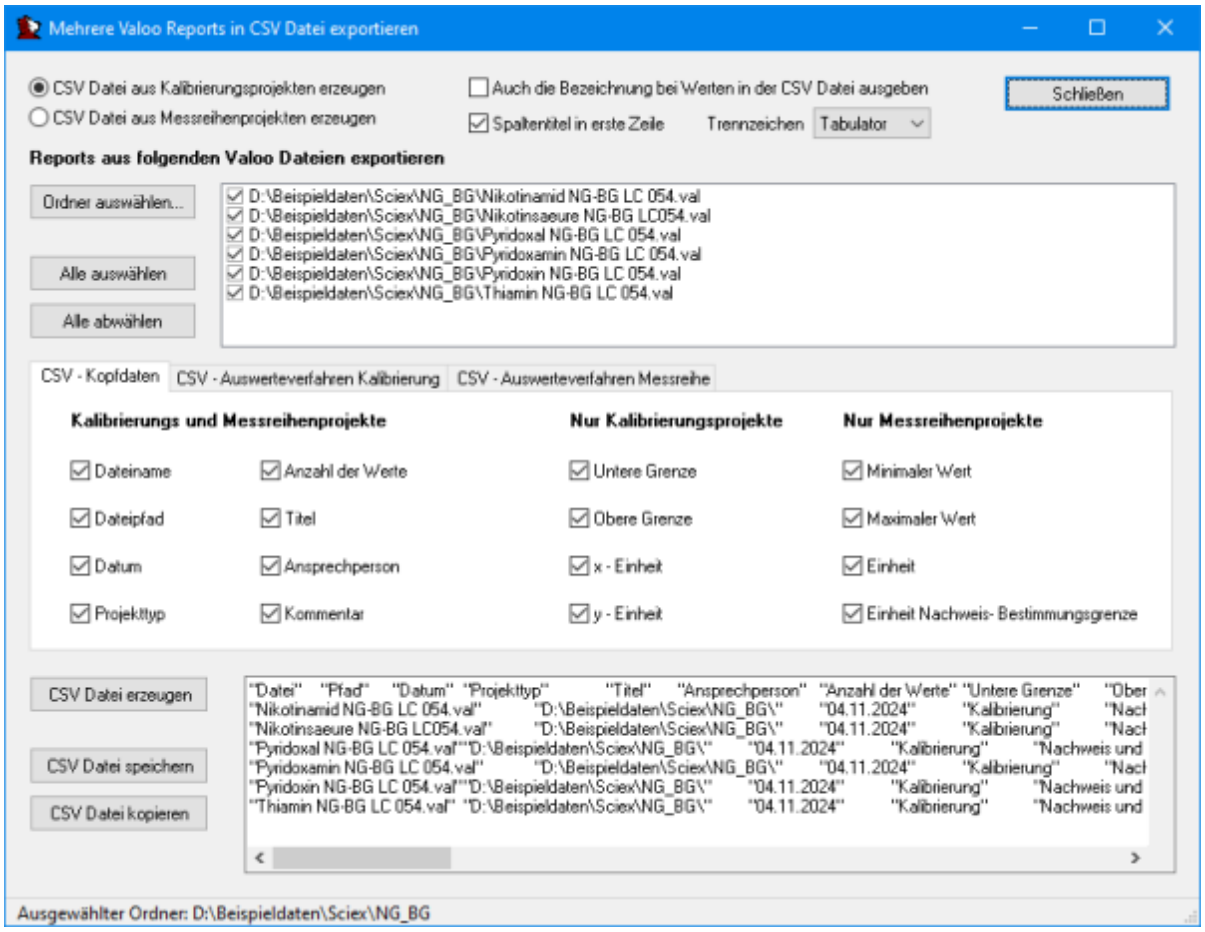
Verfahren

Statistische Kenngrößen	
Mittelwert	✓
Median	✓
Schiefe	✓
Spannweite (R)	✓
Standardabweichung (s)	✓
Variationskoeffizient (VK)	✓
Wiederholgrenze	✓
Vertrauensbereich (VBx)	✓
T - Faktor (t)	✓
Signifikanzniveau	0.1 %

Export

Mehrere Valoo Reports in CSV Datei exportieren

Valoo Report-Ergebnisse aus mehreren Projekten können zusammengefasst und als CSV Datei exportiert werden. Diese kann dann z.B. mit Excel geöffnet werden. Es können Report-Ergebnisse aus Valoo Kalibrierungsprojekten oder Messreihenprojekten in eine CSV Datei exportiert werden.



CSV Datei aus Kalibrierungsprojekten erzeugen / CSV Datei aus Messreihenprojekten erzeugen

Wählen Sie aus ob Report-Ergebnisse aus Valoo Kalibrierungsprojekten oder aus Valoo Messreihenprojekten in die CSV Datei exportiert werden sollen. Passt eine vorhandene Valoo Datei nicht zum ausgewählten Projekttyp, wird ein Hinweis in der CSV Datei angezeigt.

Auch die Bezeichnung bei Werten in der CSV Datei ausgeben

In den CSV Daten können nur die Werte, oder Bezeichnung und Werte ausgegeben werden.
Beispiel: **4.7064 µg/100g** oder **Bestimmungsgrenze: 4.7064 µg/100g**

Spaltentitel in erste Zeile

Auswahl ob die Spaltentitel (Valoo Report-Ergebnisse) am Anfang der CSV Datei ausgegeben werden.

Export

Trennzeichen

Auswahl ob Tabulator, Semikolon, oder Komma als Trennzeichen für die CSV Datei verwendet wird.

Reports aus folgenden Valoo Dateien exportieren

Ordner öffnen in dem die Valoo Dateien gespeichert sind, deren Report-Ergebnisse in die CSV Datei exportiert werden sollen. Einzelne Dateien des Ordners können dann noch aus/abgewählt werden.

CSV - Kopfdaten

Auswahl der Kopfdaten die in die CSV Datei exportiert werden sollen.
Verschiedene Kopfdaten sind für Kalibrierprojekte oder Messreihenprojekt oder beides relevant.

CSV - Auswerteverfahren Kalibrierung / CSV - Auswerteverfahren Messreihe

Auswahl der Auswerteverfahren deren Ergebnisse in die CSV Datei exportiert werden sollen.
Die ausgewählten Auswerteverfahren müssen ebenfalls in der jeweiligen Valoo Datei ausgewählt sein! Ansonsten wird ein Hinweis in der CSV Datei ausgegeben.

CSV Datei erzeugen

Die CSV Datei wird mit den ausgewählten Optionen erzeugt und angezeigt.
Diese CSV Datei kann dann gespeichert oder in die Zwischenablage kopiert werden.

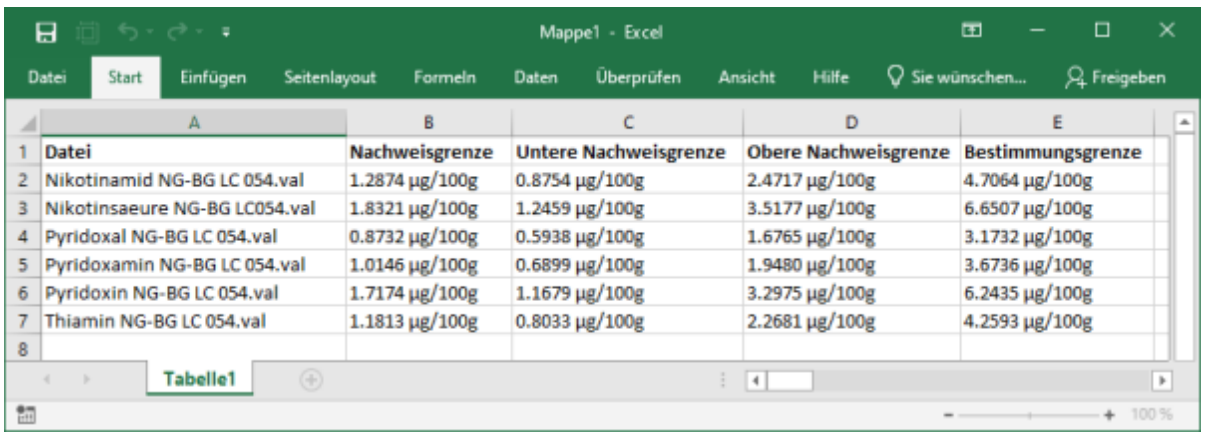
CSV Datei speichern

Die erzeugte CSV Datei wird im auszuwählenden Ordner gespeichert.

CSV Datei kopieren

Die erzeugte CSV Datei wird in die Zwischenablage kopiert, z.B. zum Einfügen in Excel.

Beispiel einer in Excel importierten, von Valoo erzeugten, CSV Datei



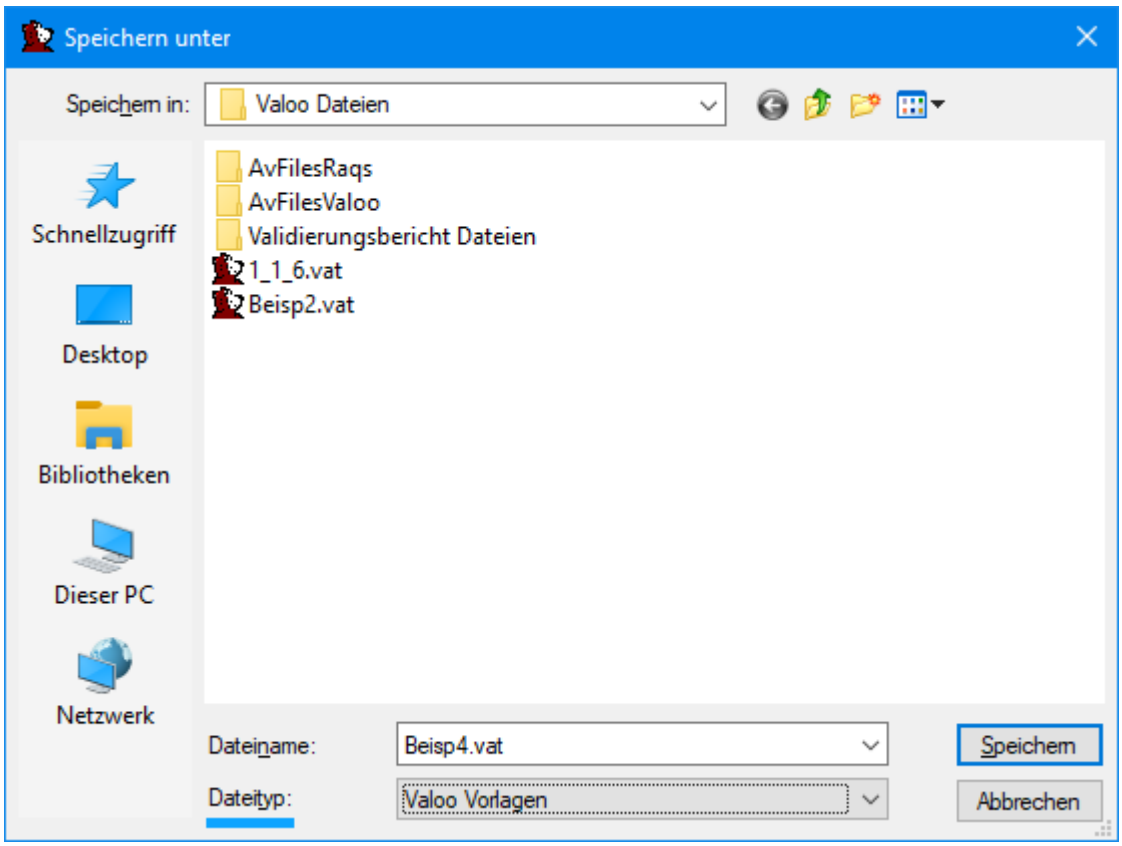
	A	B	C	D	E
1	**Datei**	**Nachweisgrenze**	**Untere Nachweisgrenze**	**Obere Nachweisgrenze**	**Bestimmungsgrenze**
2	Nikotinamid NG-BG LC 054.val	1.2874 µg/100g	0.8754 µg/100g	2.4717 µg/100g	4.7064 µg/100g
3	Nikotinsaeure NG-BG LC054.val	1.8321 µg/100g	1.2459 µg/100g	3.5177 µg/100g	6.6507 µg/100g
4	Pyridoxal NG-BG LC 054.val	0.8732 µg/100g	0.5938 µg/100g	1.6765 µg/100g	3.1732 µg/100g
5	Pyridoxamin NG-BG LC 054.val	1.0146 µg/100g	0.6899 µg/100g	1.9480 µg/100g	3.6736 µg/100g
6	Pyridoxin NG-BG LC 054.val	1.7174 µg/100g	1.1679 µg/100g	3.2975 µg/100g	6.2435 µg/100g
7	Thiamin NG-BG LC 054.val	1.1813 µg/100g	0.8033 µg/100g	2.2681 µg/100g	4.2593 µg/100g
8					

Vorlagen

Vorlagen erstellen

Um eine Vorlage zu erstellen, können Sie jedes Statistikprojekt als Vorlage speichern.

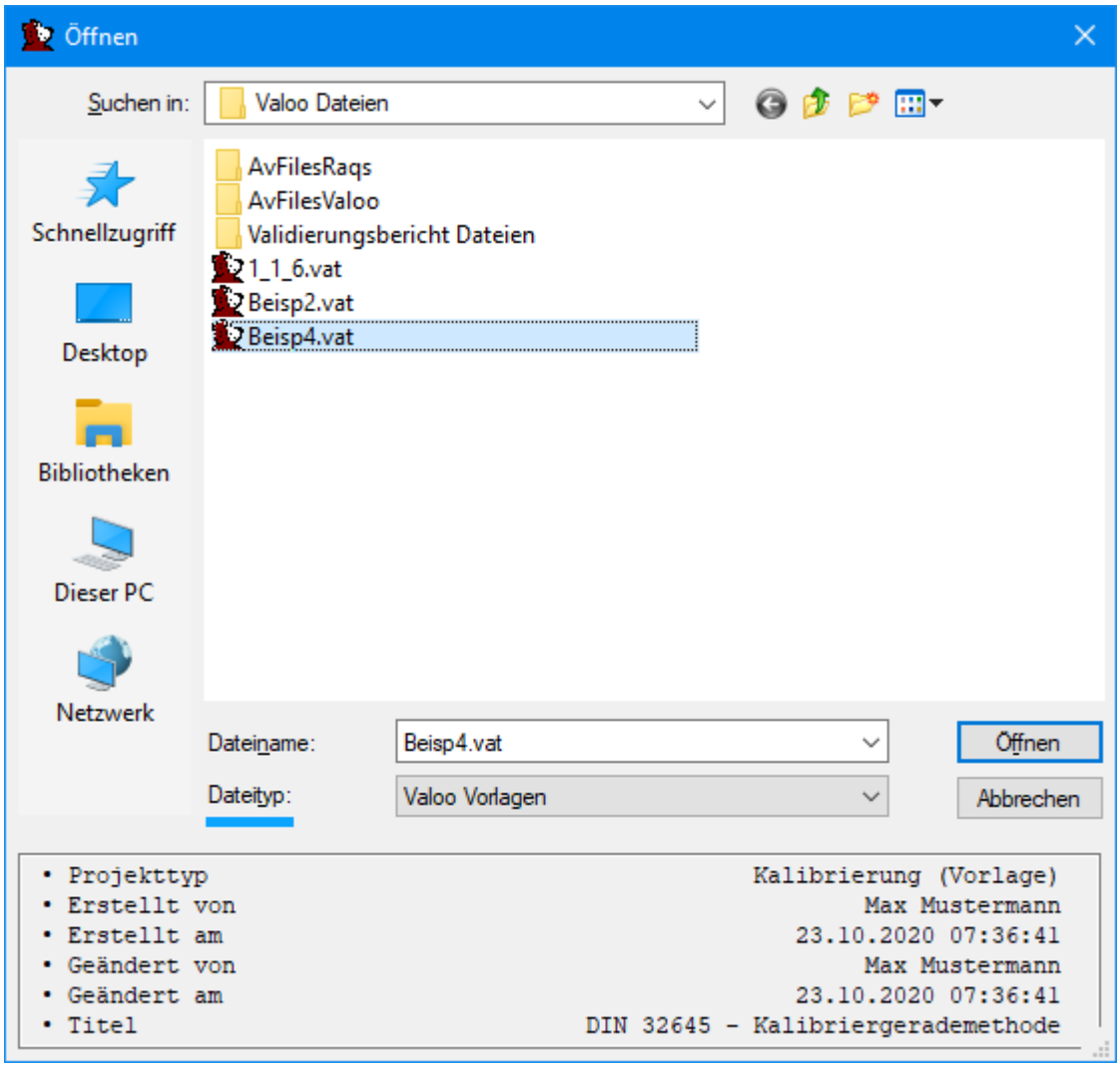
Nehmen Sie in Ihrem Statistikprojekt die gewünschten Einstellungen vor, und wählen Sie dann im Datei / Speichern unter Dialog als Dateityp Valoo Vorlagen aus.



Vorlagen

Vorlagen bearbeiten

Um eine bestehende Vorlage zu bearbeiten wählen Sie im Datei Öffnen Dialog als Dateityp Valoo Vorlagen aus.



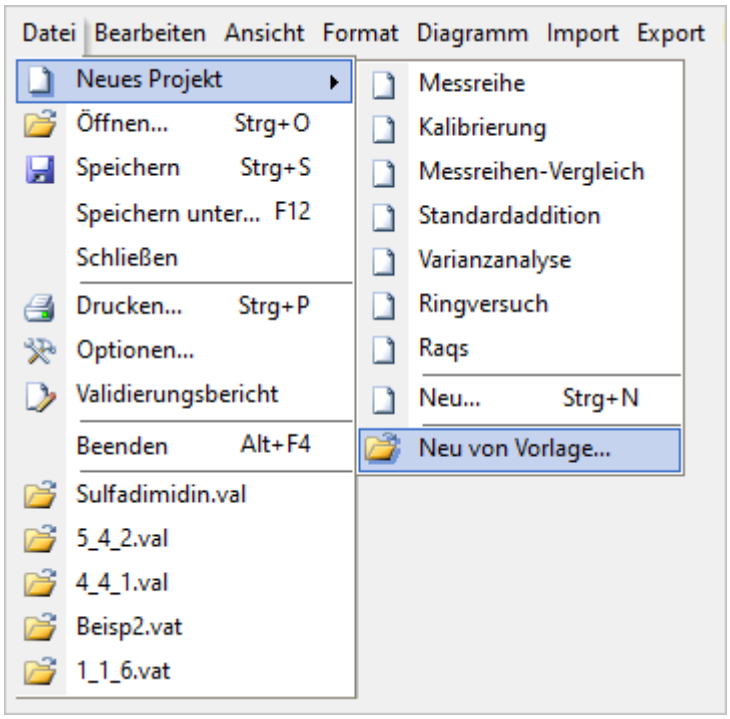
Nachdem Sie die Vorlage bearbeitet haben, können Sie diese speichern.

Um die Vorlage unter einem anderen Namen zu speichern wählen Sie Speichern unter.

Vorlagen

Ein neues Statistikprojekt von einer Vorlage erstellen

Um ein neues Statistikprojekt von einer Vorlage zu erstellen wählen Sie den Menüpunkt:
Datei / Neues Projekt / Neu von Vorlage.



Im anschließenden Öffnen Dialog wählen Sie die gewünschte Vorlage aus.

Statistikprojekte

Was ist ein Statistikprojekt?

Unter einem Statistikprojekt versteht Valoo Ihr statistisches Vorhaben.

Das beinhaltet

- Daten
- Die Kopfdaten
- Die Messdaten
- Was soll damit geschehen?
- Die Auswerteverfahren

Bei einer Sitzung mit Valoo, muß Valoo Ihre Daten erhalten und von Ihnen wissen, was damit geschehen soll.

Das Statistikprojekt kann in Dateien gespeichert werden.

Diese Dateien sind Valoo-spezifisch und können nur von Valoo wieder geöffnet werden.

Bei Valoo ist jeweils nur ein Statistikprojekt aktiv.

Sobald Sie ein weiteres Statistikprojekt öffnen oder anlegen wollen, schließt Valoo das gerade aktive Projekt.

Folgende Statistikprojekte können ausgewählt werden

- Statistikprojekt - Messreihen
- Statistikprojekt - Kalibrierung
- Statistikprojekt - Messreihenvergleich
- Statistikprojekt - Standardaddition
- Statistikprojekt - Varianzanalyse
- Statistikprojekt - Ringversuch
- Statistikprojekt - Raqs

Statistikprojekt Messreihe

Eine Messreihe ist in erster Linie ein Kollektiv von Messwerten, das sozusagen stellvertretend für alle Werte zur Verfügung steht.

Eine Messreihe wird hauptsächlich durch die Kennzahlen, den Mittelwert, die Standardabweichung und den Vertrauensbereich beschrieben.

Die Berechnung dieser Kennzahlen ist nur erlaubt, wenn zwei Voraussetzungen erfüllt sind

- Die Messwerte müssen normalverteilt sein.
- Die Messwerte dürfen keinen Trend aufweisen.

Die Durchführung der Ausreißertests ist sehr umstritten.

Valoo führt die Tests durch, mit dem Ergebnis muß der Analytiker fertig werden.

Weil der Mensch eine visuelle einer numerischen Beschreibung vorzieht, sind folgende Grafiken darstellbar:

- Streudiagramm
- Histogramm
- Kumulierte Häufigkeitsverteilung
- Gauß-Verteilung
- Box-Whisker
- Wahrscheinlichkeitsnetz

Statistikprojekt Kalibrierung

Bei einem Analysenverfahren führt die Anwendung des physikalischen Messprinzips nicht direkt zum Analysenergebnis.

Der erhaltene Messwert stellt lediglich ein physikalisches Ergebnis dar.

Dieses Ergebnis muß über die Verfahrenskenndaten der berechneten Kalibrierfunktion in das Analysenergebnis umgerechnet werden.

Die Kalibrierfunktion wird hierzu zur Analysenfunktion, die nach Einsetzen des Messwertes das Analysenergebnis liefert.

Valoo kennt folgende Kalibrierfunktionen

- Lineare Kalibrierung
- Gewichtete lineare Kalibrierung (1/s^2)
- Kalibrierfunktion 2.Grades
- Lineare gewichtete Kalibrierung (1/x^n)
- Sättigungsfunktion
- Verschiedene Transformationen

Valoo unterstützt die Validierung der linearen Kalibrierfunktion.

Validierungsparameter

- Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach verschiedenen Vorschriften
- Ausreißertest und Varianzhomogenitätstest.
- Linearität
- Residuenanalyse
- Wiederfindungsrate

Statistikprojekt Messreihenvergleich - Gleichwertigkeit

In diesem Modul können Sie zwei Messreihen bzw. zwei Analysenverfahren miteinander vergleichen.

Vielleicht fragen Sie sich, ob man die Messreihen zusammenfassen kann bzw. ob einer der beiden Messreihen zuverlässiger ist.

In diesem Fall kann Valoo Sie mit Hilfe folgender Tests unterstützen

- t-Tests zum Vergleich einer Messreihe mit einem Sollwert
- t-Tests für den Vergleich zweier Mittelwerte und
- F-Tests zum Vergleich zweier Standardabweichungen unabhängiger Messreihen

Oder möchten Sie die Gleichwertigkeit zweier Analysenverfahren untersuchen?

Hierzu bietet Valoo zunächst den Test auf 'Störer' nach Grubbs.

Anschließend die Berechnung der Orthogonalregression mit Prüfung auf proportional bzw. konstant-systematische Abweichungen.

Oder den verbundenen t-Test basierend auf den Differenzen.

Statistikprojekt Standardaddition

In der Routineanalytik ist mit großen Unterschieden in der Matrix von Proben zu rechnen.

Es ist deswegen problematisch, Prognosen zur Unpräzision von Messwerten zu machen.

Die Unpräzision eines Analysenergebnisses sollte, insbesondere wenn es um Überwachung des Grenzwertes geht, über das Verfahren der Standardaddition ermittelt werden.

Bei der Standardaddition geben Sie einer typischen realen Probe bekannten Konzentrationen der zu bestimmenden Substanz zu.

Aus diesem Experiment ergibt sich die Möglichkeit, eine Wiederfindungsrate zu berechnen.

Es ist hierbei empfehlenswert, die Aufstockung so vorzunehmen, dass eine Eichkurve in der realen Probe erstellt und deren Steigung mit der Steigung der Eichkurve von Standardlösungen auf signifikante Unterschiede überprüft wird.

Dieses Verfahren stellt eine Möglichkeit dar, proportionale systematische Abweichungen des Analysenverfahrens aufzudecken.

Statistikprojekt Varianzanalyse

Mit Hilfe der Varianzanalyse können Sie mehrere Messreihen untereinander vergleichen.
Wozu das?

Beispiel:

In einem Labor existieren vier Analysengeräte, die zur Bestimmung des Gehalts einer Probenkomponente benutzt werden.

Es kommt bei näherer Untersuchung der Verdacht auf, dass nicht alle Geräte gleich gut arbeiten.

Möglicherweise liefern ein oder mehrere Geräte Werte, die sich signifikant von den Werten der anderen Geräte unterscheiden.

Das soll untersucht werden:

An den vier Analysengeräten wird immer die gleiche Gehaltsbestimmung durchgeführt.

Hierzu wird eine Probe auf allen vier Geräten einer Dreifachbestimmung unterzogen.

Auswertung

- Einfachen Varianzanalyse
- Systematisches Modell.

Weitere Anwendungsgebiete

- Vergleich von Analysenmethoden oder Analysegeräten
- Überprüfung der Zeitstabilität der Analysenergebnisse usw.

Da es sich hierbei um mehrere Messreihen handelt, gelten für jede einzelne dieselben Zusammenhänge wie für eine Messreihe.

Statistikprojekt Ringversuch

Ein Ringversuch ist ein Experiment, bei dem mehrere Laboratorien ein identisches Material auf die gleiche Messgröße hin untersuchen und die Resultate vergleichend beurteilen.

Ringversuche sind damit ein unverzichtbarer Bestandteil der externen Qualitätssicherung eines Labors, sie erlauben es festzustellen, inwieweit die Methoden und Ergebnisse eines Labors mit denen anderer Labors vergleichbar sind.

Entsprechend ihrer Zielsetzung unterscheiden wir verschiedene Typen Ringversuche. Sie können dazu dienen, die Qualität von Analysenmethoden oder die Qualität von Laboratorien zu beurteilen. Seltener werden Ringversuche dazu eingesetzt, Materialien zu charakterisieren.

Nach dem Rücklauf der Einzelergebnisse der Teilnehmer obliegt dem Veranstalter des Ringversuchs die Auswertung und Zusammenfassung. Ein wesentlicher Teil hiervon ist die statistische Auswertung. Wie diese zu erfolgen hat, ist häufig in Richtlinien geregelt. Valoo rechnet nach LMBG § 35.

Statistische Analyse

Mit Hilfe der statistischen Analyse sollen drei Fragenkomplexe beantwortet werden:

- Liegen innerhalb eines Labors „Ausreißer“ vor?
- Arbeiten alle Laboratorien mit der gleichen Varianz?
- Wird ein systematischer Fehler bei der Durchführung / Auswertung gemacht?

Die statistische Analyse wird nach Vorlage der Messwerte aller Laboratorien von der Ringversuchsleitung durchgeführt. Unfallwerte sind in der Regel nicht aufzuzeichnen, sondern durch neue Messungen zu ersetzen.

„Unfallwerte“ sind Messwerte, die durch einen Fehler bei der Versuchsdurchführung verfälscht sind und bei denen die Ursache für diesen Fehler erkannt wurde (z.B. übertitrierte Probe, über die Marke aufgefüllter Messkolben).

Vorbereitung der statistischen Analyse

Die Ringversuchsleitung sammelt sämtliche Daten und Berichte von allen beteiligten Laboratorien.

Vor Beginn der statistischen Analyse muß die Ringversuchsleitung überprüfen, ob die Versuchsbedingungen von allen Laboratorien eingehalten worden sind, und muß bei unklaren oder unvollständigen Berichten entsprechende Rückfragen anstellen. Gegebenenfalls müssen die Messwerte eliminiert werden.

Behandlung des Ausreißerproblems

Der Ringversuch führt für jedes Labor Ausreißertests auf dem 1% -Signifikanzniveau durch.

Folgende statistische Tests werden hierfür empfohlen:
Grubbs -Test oder Dixon -Test

Beide Tests sind so konstruiert, dass sie die Hypothese überprüfen, ob die Abweichung des extremsten Wertes einer Messwert reihe noch als zufällig angesehen werden kann oder aber der betreffende Messwert als Ausreißer zu betrachten ist.

Führt der Test zu einem signifikanten Ergebnis, so bleibt der entsprechende Messwert bei den weiteren Berechnungen unberücksichtigt, ansonsten gehen sämtliche Messwerte in die weiteren Berechnungen ein.

Vergleich der Varianzen

Mit den von Unfallwerten und Ausreißern bereinigten Messwerten der verbleibenden Laboratorien wird untersucht, ob zwischen den einzelnen Laboratorien Differenzen in den laborinternen Varianzen bestehen.

Zur Überprüfung dieser Frage sind folgende Tests geeignet:
Bartlett -Test und Cochran -Test

Systematische Abweichungen und Fehler

Zur Untersuchung der Frage, ob zwischen Mittelwerten der Laboratorien Unterschiede bestehen, sind folgende Verfahren geeignet:
Einfache Varianzanalyse und Kruskal-Wallis-Test

Während die Varianzanalyse gleiche Varianzen in allen Laboratorien voraussetzt, ist der Kruskal-Wallis-Test auch bei unterschiedlichen Varianzen anwendbar, hat aber im Falle gleicher Varianzen eine geringere asymptotische Effizienz als die Varianzanalyse.

Ermittlung von Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

Als Kenngrößen der Untersuchungsmethode werden mit den verbleibenden Messwerten die Wiederholstandardabweichung ***Sr*** und die Vergleichsstandardabweichung ***SR*** berechnet.

Aus ***Sr*** und ***SR*** können die sich auf die Differenz von zwei Messwerten unter Wiederhol- bzw. Vergleichsbedingungen beziehenden Kenngrößen Wiederholbarkeit ***r*** und Vergleichbarkeit ***R*** abgeleitet werden.

Statistikprojekt Raqs

Raqs dient dem Führen von Regelkarten.

Je nach Einstellung können Regelkarten gemäß den AQS-Richtlinien (Merkblatt 11 des Landesamtes für Wasser und Abfall, NRW) geführt werden.

Raqs kann auch in anderen Einsatzgebieten als der Wasseranalytik eingesetzt werden.

Die Regelkartentypen sind schließlich universell.

Dazu lassen sich z. B. die Regelkartengrenzen frei eingeben und gelten für alle folgenden Regelkarten.

Auch kann bei den Streumaßen nicht nur mit oberer Kontrollgrenze, sondern mit allen Grenzen (Warn-, Kontroll-) gearbeitet werden.

Es sind folgende Regelkartentypen möglich

- Urwertkarte
- Mittelwertkarte
- Blindwertkarte
- Wiederfindungskarte
- Differenzkarte
- CUSUMkarte
- Relative Spannweitenkarte
- Standardabweichungskarte
- Relative Spannweiten-Mittelwertkarte
- Standardabweichungs-Mittelwertkarte

Übersicht der Auswerteverfahren für die einzelnen Projekte

Nachfolgend eine Übersicht der gesamten Auswerteverfahren.

Die Verfahren für die einzelnen Projekte werden anschließend beschrieben.

Übersicht der Auswerteverfahren / Messreihe

Auswerteverfahren für Messreihen

Statistische Kenngrößen

- Mittelwert
- Median
- Schiefe
- Spannweite
- Standardabweichung
- Variationskoeffizient
- Wiederholgrenze
- Vertrauensbereich
- T - Faktor

Messunsicherheit

- Erweiterte Unsicherheit

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Leerwertmethode

- Leerwertmethode in der Schnellschätzung der DIN 32645

Signifikanzniveau

- Signifikanz

Übersicht der Auswerteverfahren / Kalibrierung

Auswerteverfahren der Kalibrierung

Kalibrierfunktionen

- Lineare Kalibrierfunktion
- Kalibrierfunktion 2. Grades
- Gewichtete lineare Kalibrierfunktion (1/s^2)
- Sättigungsfunktion
- Lineare gewichtete Kalibrierfunktion (1/x^n)
- x - Log Transformation
- y - Log Transformation
- xy - Log Transformation

Validierungsparameter

- Linearitätstest
- Ausreißertests
- Varianzenhomogenitätstest
- Prüfwert XP

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

Signifikanzniveau

- Vertrauensbereich der Regressionskurve

Analysenrechnung

- Analysenrechnung mittels linearer Kalibrierfunktion
- Analysenrechnung mittels Kalibrierfunktion 2. Grades
- Analysenrechnung mittels der Sättigungsfunktion
- Analysenrechnung mittels Transformation
- Erwartungswert
- Wiederfindungsrate

Validierung gemäß Durchführungsverordnung (EU) 2021/808

- Berechnung nach Durchführungsverordnung (EU) 2021/808

Übersicht der Auswerteverfahren / Messreihenvergleich - Gleichwertigkeit

Auswerteverfahren für den Messreihenvergleich / Gleichwertigkeit

Statistische Kenngrößen

- Mittelwert
- Median
- Schiefe
- Spannweite
- Standardabweichung
- Variationskoeffizient
- Wiederholgrenze
- Vertrauensbereich
- T - Faktor

Messunsicherheit

- Erweiterte Unsicherheit

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Leerwertmethode

- Leerwertmethode in der Schnellschätzung der DIN 32645

Signifikanzniveau

- Signifikanz

Übersicht der Auswerteverfahren / Messreihenvergleich - Gleichwertigkeit

Tests

- F-Test zum Vergleich zweier Varianzen
- t -Test zum Vergleich zweier Mittelwerte
- t -Test zum Vergleich mit einem Sollwert
- t-Test zum Vergleich mit einem Grenzwert
- Wilcoxon - Test

Gleichwertigkeit

- Berechnung der Gleichwertigkeit

Übersicht der Auswerteverfahren / Standardaddition

Auswerteverfahren für die Standardaddition

Kalibrierfunktionen

- Ermittlung der Aufstockkonzentrationen
- Herstellung der Standardlösungen
- Lineare Regressionsanalyse und Auswertung

Systematische Abweichungen

- Proportionale Abweichungen
- F-Test - Vergleich der Varianzen
- t -Test - Vergleich der Steigungen

Wiederfindungsfunktion

- Verfahrensschritte und Matrixeinflüsse
- Kontrolle der Analysenpräzision - F-Test
- Prüfung auf systematische Abweichungen

Signifikanzniveau

- Vertrauensbereich der Regressionskurve

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

Übersicht der Auswerteverfahren / Varianzanalyse

Auswerteverfahren für die Varianzanalyse

Varianzanalysen

- Statistisches Verfahren

Einfache Varianzanalyse

- Allgemeines mathematisches Modell
- Modell mit systematischen Komponenten
- Modell mit Zufallskomponenten
- Auswertung der Messreihe
- Bartlett -Test

Doppelte Varianzanalyse

- Allgemeines mathematisches Modell
- Modell mit systematischen Komponenten
- Modell mit Zufallskomponenten
- Gemischtes Modell
- Auswertung der Messreihe

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Signifikanzniveau

- Signifikanz

Übersicht der Auswerteverfahren / Ringversuch

Auswerteverfahren für den Ringversuch

Statistische Kenngrößen

- Wiederholstandardabweichung
- Wiederholgrenze
- Vergleichsstandardabweichung
- Vergleichbarkeit
- Kenndaten der Labors

Varianzenvergleich

- Bartlett
- Cochran
- Einfache Varianzanalyse
- Kruskal - Wallis

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Signifikanzniveau

- Signifikanz

Übersicht der Auswerteverfahren / Raqs

Auswerteverfahren für Raqs

Kartentyp

- Urwertkarte
- Mittelwertkarte
- Blindwertkarte
- Wiederfindungskarte
- Differenzkarte
- Cusumkarte
- Relative Spannweitenkarte
- Standardabweichungskarte
- Relative Spannweiten-Mittelwertkarte
- Standardabweichungs-Mittelwertkarte

Kartengrenzen

- Grenzen woher
- Grenzen wie
- Grenzen Lagemaße
- Grenzen Streumaße
- Ausschluß / Spezifikationsgrenzen

Auffällige Werte

- Auffällige Werte

Kartenvergleich

- Vergleich von Karten

Prozeßfähigkeit

- Prozeßfähigkeit - Prüfmittelfähigkeit

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Übersicht der Auswerteverfahren / Raqs

Signifikanzniveau

- Signifikanz

Graphische Darstellung

- Regelkarte
- Gauß-Verteilung
- Box-Whisker
- Kartenübersicht

Auswerteverfahren für Messreihen

Statistische Kenngrößen

- Mittelwert
- Median
- Schiefe
- Spannweite
- Standardabweichung
- Variationskoeffizient
- Wiederholgrenze
- Vertrauensbereich
- T - Faktor

Messunsicherheit

- Erweiterte Unsicherheit

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Leerwertmethode

- Leerwertmethode in der Schnellschätzung der DIN 32645

Signifikanzniveau

- Signifikanz

Auswerteverfahren für Messreihen

Statistische Kenngrößen

- Mittelwert
- Median
- Schiefe
- Spannweite
- Standardabweichung
- Variationskoeffizient
- Wiederholgrenze
- Vertrauensbereich
- T - Faktor

Statistische Kenngrößen - Mittelwert

Der Mittelwert $\bar{x}$ ist gleich der Summe der unabhängigen Werte einer Messreihe ***xi***, dividiert durch deren Anzahl ***N***.

Berechnungsformel:

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

Statistische Kenngrößen - Median

Der Median ist derjenige Wert, in der nach der Größe der Einzelwerte geordneten Reihe, der die Reihe halbiert.

Der Median ist dem arithmetischen Mittelwert $\bar{x}$ zu bevorzugen beim Vorliegen von:

- wenigen Messwerten
- asymmetrischer Verteilungen
- Verdacht auf Ausreißer

Statistische Kenngrößen - Schiefe

Die Schiefe S einer Verteilung gibt an, ob sich die Werte normal verteilen oder in eine Richtung der Skala tendieren.

Eine **linkssteile Verteilung (Schiefe < 0)** liegt vor, wenn der Mittelwert kleiner ist als der Median einer Verteilung; die Schiefe ist in diesem Fall kleiner als 0.

Eine **rechtssteile Verteilung (Schiefe > 0)** liegt vor, wenn der Mittelwert größer ist als der Median einer Verteilung; die Schiefe ist in diesem Fall größer als 0.

Eine **symmetrische Verteilung (Schiefe = 0)** liegt vor, wenn der Mittelwert und der Median einer Verteilung gleich sind; die Schiefe ist in diesem Fall gleich 0.

Berechnungsformel:

$$S = \frac{3(\bar{x} - \tilde{x})}{s}$$

$\bar{x}$ = Mittelwert
$\tilde{x}$ = Median
s = Standardabweichung

Statistische Kenngrößen - Spannweite

Die Spannweite ***R*** ist die Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten Messwert innerhalb einer Messreihe.

Berechnungsformel:

$$R = x_{max} - x_{min}$$

Statistische Kenngrößen - Standardabweichung

Die Standardabweichung ***s*** einer Serie von Messwerten (Einzelwerte ***xi***) ist die positive Wurzel aus der Varianz s^2.

Berechnungsformel:

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

Sie ist ein Maß für die Streuung der Einzelwerte ***xi*** um den Mittelwert $\bar{x}$

Varianz

Die Varianz s^2 von Messwerten ist die Summe der Quadrate der Abweichungen der ***N*** Einzelwerte ***xi*** vom arithmetischen Mittelwert $\bar{x}$ dividiert durch die Zahl der Freiheitsgrade ***f***. (***f*** = ***N*** -1)

Berechnungsformel:

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

(s^2 ist ein Schätzwert von σ^2, der Varianz für eine Anzahl von ***N*** = ∞)

Freiheitsgrad

Der Freiheitsgrad ***f*** entspricht der Datenanzahl ***N*** minus Anzahl der hieraus bereits abgeleiteten, ebenfalls in die Rechnung eingehenden Größen.

Man kann demnach die Anzahl der Freiheitsgrade als die Zahl der Kontrollmessungen ansehen, die das aus einer Messung bereits gewonnene Ergebnis bestätigen sollen, z.B. ***f*** = ***N*** -1 bei der Standardabweichung eines Mittelwertes.

Bei der Berechnung einer linearen Kalibrierung ist ***f*** = ***N*** -2, da mindestens zwei Punkte für die Erstellung einer Gerade notwendig sind und alle anderen Messungen diese Ergebnisse bestätigen sollen.

Datenanzahl

Die Datenanzahl ***N*** ist die Anzahl der in die Rechnung eingehenden voneinander unabhängigen Einzeldaten ***xi*** innerhalb einer Messreihe.

Statistische Kenngrößen - Variationskoeffizient

Der Variationskoeffizient ***VK*** oder die relative Standardabweichung einer Serie von Messwerten ***xi*** ist der Quotient aus der Standardabweichung ***s*** und dem Mittelwert $\bar{x}$

Berechnungsformel:

$$VK = \frac{s}{\bar{x}}$$

oder in prozentualer Angabe:

$$VK = \frac{s}{\bar{x}} 100\,[\%]$$

Statistische Kenngrößen - Wiederholgrenze / Wiederholbarkeit

Der Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Wiederholbedingungen gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann.

(Das benutzte Symbol ist ***r***)

Die Wiederholgrenze ***r*** kann aus der Wiederholstandardabweichung ***Sy*** berechnet werden.

Für ***r*** gilt gemäß DIN ISO 5725 [3]: Wiederholgrenze ***r*** = 2,8 ***Sy***

wobei ***Sy*** als Schätzwert für die wahre Standardabweichung σy zu betrachten ist.

Statistische Kenngrößen - Vertrauensbereich

Der Vertrauensbereich ***VBx*** (Konfidenzintervall) gibt an, innerhalb welcher Grenzen bei einem vorgegebenen statistischen Signifikanzniveau α und einem Freiheitsgrad ***f*** der geschätzte Mittelwert $\bar{x}$ liegen kann.

Berechnungsformel:

$$VB_x = \pm\, t_{\alpha,f}\, \frac{s}{\sqrt{N}}$$

s = Standardabweichung

Statistische Kenngrößen - T - Faktor

Der Student-Faktor t ist ein Faktor, der von dem Signifikanzniveau α und dem Freiheitsgrad f abhängig ist.

Er wird aus der t-Tabelle entnommen oder mittels eines Algorithmus berechnet.

Berechnungsformel:

$$t = t_{\alpha,f}$$

Messunsicherheit - Erweiterte Unsicherheit

Die Messunsicherheit kennzeichnet einen Bereich von Werten, die der Messgröße sinnvollerweise zugeordnet werden können.

Die Ermittlung der erweiterten Unsicherheit ***U*** erfolgt durch Multiplikation der Standardabweichung s mit dem Erweiterungsfaktor ***k***.

Die Wahrscheinlichkeit ***P***, auch Grad des Vertrauens genannt, gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass der Wert der Messgröße innerhalb eines Intervalls liegt

Berechnungsformel:

$$U = k * s$$

Ein mit dem Quatil ***k*** = 1,96 gebildetes Konfidenzintervall für einen Parameter der normalverteilten Zufallsgröße ***Y*** besitzt die Vertrauens-Wahrscheinlichkeit ***P*** = 95%.

k = 1,96 -> ***P*** = 95%

Im Allgemeinen kann ein Wert von ***k*** = 2 für den Erweiterungsfaktor verwendet werden, um einen Bereich zu definieren, der ein Vertrauensniveau von 95,45% hat.

k = 2 -> ***P*** = 95,45%.

Mit einem Faktor ***k*** = 3, entspricht das Vertrauensniveau 99.73 %. Dies setzt voraus, dass eine Normalverteilung gemäß dem Gesetz von Laplace-Gauß vorliegt.

k = 3 -> ***P*** = 99,73%

Erweiterungsfaktor ***k*** und zugehörige Wahrscheinlichkeit ***P*** (für normalverteilte Messwerte).

Erweiterungsfaktor *k*	Wahrscheinlichkeit *P*
1	68,27 %
1,645	90 %
1,96	95 %
2	95,45 %
2,576	99 %
3	99,73 %

Auswerteverfahren für Messreihen

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Test auf Normalverteilung nach David

Ein schneller und einfacher Test auf Vorliegen einer Normalverteilung geht auf David zurück.

Hier dient als Prüfgröße das Verhältnis von Spannweite ***R*** und der Standardabweichung ***s***

Prüfgröße:

$$PG_D = \frac{R}{s}$$

Die systematische Untersuchung dieses Quotienten bei Stichproben mit ***N*** Daten, die einer normalverteilten Grundgesamtheit angehören, führt zu kritischen Schranken für diesen Test.

Hierbei ist zu beachten, daß jeweils eine obere und eine untere Schranke existiert.

Üblicherweise werden die numerischen Werte für diese Schranken für verschiedene Irrtumswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Datenzahl tabelliert.

Test auf Normalverteilung nach Geary

Für eine Datenmenge läßt sich die mittlere absolute Abweichung ***d*** nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$d = \frac{1}{n}\sum\left|x_i - \bar{x}\right|$$

Als Prüfgröße ***PGG*** dient das Verhältnis ***d***/***s***, das auf gleiches ***N*** korrigiert wird:

$$PG_G = \frac{d}{s}\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{N-1}}$$

Dieser Wert muß zwischen folgenden Grenzen liegen:

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} - \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}\sqrt{\frac{N-1}{N}} \text{ und } \sqrt{\frac{2}{\pi}} + \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}\sqrt{\frac{N-1}{N}}$$

Prüfgröße

Die Prüfgröße ***PG*** wird nach den Gleichungen der statistischen Prüfverfahren berechnet. Sie ist in einem Zusammenhang mit einer Nullhypothese und einer Gegenhypothese zu sehen.

Anhand der Prüfgröße wird entschieden, ob eine Hypothese anerkannt oder abgelehnt wird.

Statistische Prüfverfahren

Statistische Prüfverfahren werden zur Interpretation von Analysenwerten herangezogen.

Sie geben eine von der persönlichen Meinung unbeeinflußte Antwort, ob sich beispielsweise zwei Standardabweichungen oder zwei Mittelwerte statistisch voneinander unterscheiden.

Die Entscheidung wird anhand entsprechender statistischer Schätzwerte getroffen, die aus den Messergebnissen der zu untersuchenden Grundgesamtheit gewonnen wurden.

Da der Wert des geschätzten Parameters gewissen zufälligen Schwankungen unterliegt, besteht auch eine gewisse Irrtumswahrscheinlichkeit für die getroffene Entscheidung.

Es ist allgemein darauf hinzuweisen, daß ein Test auf gewissen Voraussetzungen basiert, die zu erfüllen sind (z.B. Unabhängigkeit der Daten voneinander, Normalverteilung o.ä.).

Test auf Normalverteilung nach Kolmogoroff - Smirnov

Der Test von Kolmogoroff und Smirnov prüft die Anpassung einer beobachteten an eine theoretisch erwartete Verteilung.

Dieser Test ist verteilungsunabhängig.

Besonders beim Vorliegen kleiner Stichprobenumfänge entdeckt der Kolmogoroff-Smirnov eher Abweichungen von der Normalverteilung.

Man bestimmt die unter der Nullhypothese erwarteten absoluten Häufigkeiten ***E***, bildet die Summenhäufigkeiten dieser Werte ***FE*** und der beobachteten absoluten Häufigkeiten ***B***, also ***FB***, bildet die Differenzen ***FB*** - ***FE*** und dividiert die absolut größte Differenz durch den Stichprobenumfang ***n***.

$$\hat{D} = \frac{\max\left|F_B - F_E\right|}{n}$$

Diese Prüfgröße wird anhand von tabellierten kritischen Werte beurteilt:

Eine beobachtete Prüfgröße, die den Tabellenwert erreicht oder überschreitet, ist auf dem entsprechenden Niveau statistisch signifikant. D.h. es liegt keine Normalverteilung vor.

Test auf Normalverteilung nach Chi - Quadrat

Das Grundprinzip beim Chi Quadrat- Anpassungstest ist recht einfach:

Man klassiert die Stichprobe, berechnet sich aus der angenommenen Verteilungsfunktion die theoretisch zu den Klassen gehörenden Wahrscheinlichkeiten (Erwartungswerte) und vergleicht diese mit den Klassenhäufigkeiten der gegebenen Stichprobe (Beobachtungswerte).

Voraussetzungen:

- Alle Erwartungswerte müssen größer als 1 sein.
- Es dürfen nicht mehr als 20% aller Erwartungswerte kleiner als 5 sein.
- Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 40 betragen.

Nullhypothese: *Ho*

Die Stichprobe stammt aus der angenommenen Verteilung (z. B. Normalverteilung)

Alternativhypothese: *H1*

Die Stichprobe stammt **nicht** aus einer Normalverteilung.

Die Nullhypothese wird zugunsten der Alternativhypothese verworfen falls:

$$\sum \frac{(Beobachtungswert\text{-}Erwartungswert)^2}{Erwartungswert} \rangle CHI^2_{f,1-\alpha}$$

f = k-a -1
k = Klassenzahl
a = Anzahl der unbekannten Parameter die mit Hilfe der Stichprobe geschätzt wurden

Beim Test auf Normalverteilung ist $\alpha = 2$ wenn die Kennwerte der Datenmenge für Mittelwerte und Standardabweichung gleichzeitig die Schätzwerte für μ und σ der Grundgesamtheit sind. Das ist in der Regel gegeben.

Auswerteverfahren für Messreihen

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Trendtest nach von Neumann

Bei diesem Trendtest berechnet man zunächst die Summe der quadrierten Abweichungen aufeinanderfolgender Daten ***Sd*** nach:

$$S_d = \sum (x_{i+1} - x_i)$$

Liegen trendfreie Zufallsvariablen einer Normalverteilung ***X*** = ***N*** (***x***, ***s²***) vor, so ist ***Sd*** ungefähr doppelt so groß wie ***s*** bzw. ***Sd*** / (***N*** -1) >> 2 ***s²***. Sobald ein Trend vorliegt, werden im Mittel aufeinanderfolgende Differenzen kleiner und damit ***Sd*** < 2 ***s***. Hieraus resultiert die Prüfgröße ***PGN*** nach:

$$PG_N = \frac{S_d}{s}$$

Als Schranke für den Trendtest nach von Neumann kann man ***VN*** unter Zuhilfenahme der Schranke der Normalverteilung ***Zα*** nach folgender Gleichung berechnen:

$$V_N = 2 - 2z_\alpha \frac{\sqrt{N-2}}{\sqrt{(N-1)(N+1)}}$$

Trendtest nach Wallis-Moore

Beim diesem Trendtest handelt es sich um einen Phasenhäufigkeitstest.

Einen Bereich aufeinanderfolgender Differenzen mit gleichem Vorzeichen bezeichnet man als Phase.

Aus der Anzahl der Phasen ***p*** läßt sich eine Prüfgröße ***PGWM*** nach der unten angegebenen Gleichung berechnen.

Der Test läßt die Anfangs- und Endphase außer Betracht, deshalb steht in der Gleichung ***p*** -2.

Berechnungsformel:

$$PG_{WM} = \frac{\left(\left|p-2-\frac{2N-7}{3}\right|-\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{(16N-29)}{90}}}$$

Diese Prüfgröße ***PGWM*** läßt sich direkt mit der Standardnormalverteilung vergleichen.

Gilt hierbei ***TWM*** >***Zα*** / 2, so ist die Nullhypothese ***Ho*** zu verwerfen.

Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 10 betragen.

Trendtest nach Cox-Stuart

Beim diesem Trendtest handelt es sich um einen Vorzeichentrendtest.

Liegen ***N*** Messwerte vor, so werden diese in drei Gruppen mit jeweils ***N***/3 Daten aufgeteilt.

Ist ***N*** nicht durch 3 teilbar, so wird die mittlere Gruppe entsprechend verringert.

Verglichen wird die erste und dritte Gruppe, wobei elementweise die Vorzeichen der Differenzen gebildet werden.

Dabei wird die Anzahl der positiven Vorzeichen mit ***N+***, die der negativen mit ***N-*** bezeichnet.

Ist ***N+*** > ***N-***, so besteht der Verdacht eines positiven, bei ***N-*** > ***N+*** eines negativen Trends.

Bezeichnet man die Anzahl der überwiegenden Vorzeichen mit ***Nh***, so berechnet sich die Prüfgröße ***PGCS*** wie folgt:

$$PG_{cs} = \frac{\left(\left|N_h - \frac{N}{6}\right| - \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{N}{12}}}$$

Ist ***PGCS*** >Z_{α} / 2, so ist die Nullhypothese ***Ho*** zu verwerfen.

Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 10 betragen.

Auswerteverfahren für Messreihen

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Ausreißertest nach 4 - Sigma

Liegen mehr als zehn Messungen vor, so gilt überschlägig der Wert als Ausreißer, wenn er mehr als vierfache Standardabweichung (***4****sdv(y)***) vom Mittelwert entfernt liegt.

Im Intervall ***4*** liegen bei einer Normalverteilung 99,99 % aller Werte.

Somit kann mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß ein Wert außerhalb des (***4*** Bereichs) ein Ausreißer ist.

Ausreißertest nach Grubbs

Das Aufdecken einzelner Ausreißerwerte kann z.B. nach dem Grubbs-Test erfolgen.

Hierzu werden zunächst der Mittelwert $\bar{x}$ und die Standardabweichung ***s*** der Messdaten berechnet.

Aus der Datenmenge wird derjenige Werte ***x**** mit der größten Differenz zum Mittelwert gesucht und nach der folgenden Bedingungsgleichung getestet:

$$PG_G = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s}$$

Die Prüfgröße ***PGG*** wird mit dem Grubbs-Tabellenwert ***rM***(***N***,***P%***) verglichen, der seinerseits von der Anzahl ***N*** der Daten und der Irrtumswahrscheinlichkeit α abhängt.

Ist die Prüfgröße größer als ***rM***, so wird der untersuchte Datenwert angezeigt.

Weitere ausreißerverdächtige Einzeldaten werden mit jeweils neu berechnetem Mittelwert und Standardabweichung nacheinander getestet.

Für die Datenzahl gilt: 4 **>** *N* **<** 147.

Ausreißertest nach Dixon

Beim Ausreißertest nach Dixon wird getestet, ob ein verdächtigter Ausreißer einer Grundgesamtheit angehört oder nicht.

Ermittlung der Prüfgröße

Die Messwerte ***X*** werden aufsteigend geordnet.

Ermittlung folgender Werte:

kleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X1***)
zweitkleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X2***)
drittkleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X3***)
größter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg***)
zweitgrößter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg-1***)
drittgrößter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg-2***)

a) Liegt ***n*** im Bereich 3-7, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_2 - x_1}{x_g - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-1}}{x_g - x_1}$$

b) Liegt ***n*** im Bereich 8-10, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_2 - x_1}{x_{g-1} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-1}}{x_g - x_2}$$

c) Liegt ***n*** im Bereich 11-13, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_3 - x_1}{x_{g-1} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-2}}{x_g - x_2}$$

d) Liegt ***n*** im Bereich 14-29, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_3 - x_1}{x_{g-2} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-2}}{x_g - x_3}$$

Die Prüfgröße ist der größere der beiden nach a) bzw. b, c, d) ermittelten Quotienten.
Vergleich der Prüfgröße mit dem zu ***n*** gehörenden Tabellenwert.

Wenn der Wert der Prüfgröße größer als der Tabellenwert ist, wird - sofern der erste der beide Quotienten größer ist - der kleinste Messwert als Ausreißer betrachtet, andernfalls der Größte.

Ausreißertest nach Nalimov

Ein bewährter Test ist der Nalimov-Ausreißertest.

Es werden mindestens drei Wiederholungs- oder Vergleichsmessungen benötigt.

Nach der Formel

$$y^* = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s} * \sqrt{\frac{n}{n-1}}$$

wird ***r**** für den ausreißerverdächtigen Wert ***x**** berechnet und mit dem Wert in der Tabelle verglichen.

Der ausreißerverdächtigen Wert x* ist der Wert mit der größten Abweichung von Mittelwert.

Ist ***r**** größer r (95), so gilt dieser Wert wahrscheinlich als Ausreißer.

Für ***r**** zwischen r (99) und r (99,9) ist dieser Wert signifikant ein Ausreißer, größer r (99,9) ist er hochsignifikant ein Ausreißer.

Leerwertmethode in der Schnellschätzung der DIN 32645

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze werden aus der Unsicherheit des Leerwertes berechnet.

Die Leerprobe ist unter Idealbedingungen eine Probe, welche den nachzuweisenden oder den zu bestimmenden Bestandteil nicht enthält, sonst aber mit der Analysenprobe übereinstimmt.

Unter realen Bedingungen ist die Leerprobe eine Probe, welche nur einen sehr geringen Gehalt an dem gesuchtem Bestandteil aufweist und der restlichen Zusammensetzung der Analysenprobe (Matrix) möglichst nahe kommt.

Bei symmetrischen Verteilungen ist der Leerwert der arithmetische Mittelwert $\bar{x}$ von Messwerten der Leerprobe.

Diesem Leerwert als gleichwertig betrachtet wird der Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion, die aus Kalibrierdaten berechnet wird.

Bei der Anwendung der Leerwertmethode ist vom jeweiligen Messwert der Leerwert abzuziehen.

Berechnungsformel:

Nachweisgrenze:

$$x_{(NG)} = t_{f,\alpha} \sqrt{1+\frac{1}{N}} \times \frac{s}{b}$$

Bestimmungsgrenze:

$$x_{(BG)} = kt_{f,\alpha} \sqrt{1+\frac{1}{N}} \frac{s}{b}$$

t = T- Faktor
s = Standardabweichung
b = aus den Kalibrierdaten bekannte Steigung
k = 3 (Relative Ergebnisunsicherheit von 33.3% auf vorgegebenen Signifikanzniveau)

Sie können folgende Werte für ***k*** auswählen:

- 20% -> ***k = 5***
- 25% -> ***k = 4***
- 33% -> ***k = 3***
- 50% -> ***k = 2***

Signifikanz

Das Signifikanzniveau α gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine bestimmte Aussage nicht zutreffend ist (Irrtumswahrscheinlichkeit).

Bezogen auf den 'Vertrauensbereich des Mittelwertes' bedeutet z.B. die Vereinbarung von α = 5%, daß der gesuchte 'Erwartungswert' μ in 5% aller Fälle außerhalb des Bereiches (Mittelwert $\bar{x} \pm$ Vertrauensbereich ***VBx***) um den gefundenen Mittelwert $\bar{x}$ einer Reihe von Parallelbestimmungen derselben Probe erwarten werden kann.

Je kleiner der Wert von α gewählt wird, desto größer wird der Wert für den Vertrauensbereich ***VBx***

D.h. um so weiter ist der Bereich, in dem der wahre Wert zu erwarten ist.

Auswerteverfahren der Kalibrierung

Kalibrierfunktionen

- Lineare Kalibrierfunktion
- Kalibrierfunktion 2. Grades
- Gewichtete lineare Kalibrierfunktion (1/s^2)
- Sättigungsfunktion
- Lineare gewichtete Kalibrierfunktion (1/x^n)
- x - Log Transformation
- y - Log Transformation
- xy - Log Transformation

Validierungsparameter

- Linearitätstest
- Ausreißertests
- Varianzenhomogenitätstest
- Prüfwert XP

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

Signifikanzniveau

- Vertrauensbereich der Regressionskurve

Analysenrechnung

- Analysenrechnung mittels linearer Kalibrierfunktion
- Analysenrechnung mittels Kalibrierfunktion 2. Grades
- Analysenrechnung mittels der Sättigungsfunktion
- Analysenrechnung mittels Transformation
- Erwartungswert
- Wiederfindungsrate

Validierung gemäß Durchführungsverordnung (EU) 2021/808

- Berechnung nach Durchführungsverordnung (EU) 2021/808

Kalibrierung / Kalibrierfunktionen

Auswerteverfahren der Kalibrierung

Kalibrierfunktionen

- Lineare Kalibrierfunktion
- Kalibrierfunktion 2. Grades
- Gewichtete lineare Kalibrierfunktion (1/s^2)
- Sättigungsfunktion
- Lineare gewichtete Kalibrierfunktion (1/x^n)
- x - Log Transformation
- y - Log Transformation
- xy - Log Transformation

Kalibrierfunktionen - Lineare Kalibrierfunktion

Der funktionelle Zusammenhang zwischen Probenkonzentration und des sich daraus ergebenden Informationswertes (Messwertes) wird durch folgende Geradengleichung beschrieben:

$$y = a + bx$$

Für die Berechnung der Regressionskonstanten ***a*** und ***b*** werden die folgenden Hilfsgrößen benötigt:

Mittelwerte

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

Quadratsummen

$$Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

$$Q_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2$$

$$Q_{xy} = \sum \left[(x_i - \bar{x}) \ (y_i - \bar{y}) \right]$$

Die Funktionskonstanten ergeben sich somit als Kenngrößen zu:

Steigung der Kalibrierfunktion (Empfindlichkeit des Verfahrens)

Das Maß für die Empfindlichkeit eines Analysenverfahrens ist die Steigung der Kalibriergeraden des gesamten Analysenverfahrens (einschließlich aller vorbereitenden Verfahrensschritte) in dem betrachteten Arbeitsbereich.

$$b = \frac{\sum \left[\left(x_i - \bar{x} \right) \left(y_i - \bar{y} \right) \right]}{\sum \left(x_i - \bar{x} \right)^2} = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}}$$

Achsenabschnitt

$a = \bar{y} - b\bar{x}$ mit $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$ und $\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$

Reststandardabweichung (Streuung der Messwerte um die Kalibriergerade)

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}}$$ mit $$\hat{y}_i = a + bx_i$$

Verfahrensstandardabweichung

Die Verfahrensstandardabweichung stellt ein Maß für die Leistungsfähigkeit des Analysenverfahrens in dem betrachteten Arbeitsbereich dar.

$$s_{xo} = \frac{s_y}{b}$$

Verfahrensvariationskoeffizient = relative Verfahrensstandardabweichung

$$V_{xo} = \frac{s_{xo}}{\bar{x}} 100(\%)$$

Korrelationskoeffizienten

Mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten kann sicher gestellt werden, daß die Gerade auch gerade ist.

Durch folgende Gleichung wird der Korrelationskoeffizient berechnet:

$$r = \sqrt{\frac{\left(\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\right)^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

Vor der Berechnung des Korrelationskoeffizienten wird festgelegt, welchen Grenzwert dieser überschreiten muß.

Hier bietet sich z.B. 0,999 oder 0,9999 an. Im Idealfall ist ***r*** =1.

Diese Art der Überprüfung kann auch dann durchgeführt werden, wenn nur ein Messwert pro Konzentration vorliegt.

Arbeitsbereich

Er legt fest, in welchem Konzentrations- oder Massenbereich die Kalibrierfunktion verwendet werden kann.

Er entspricht dem Bereich, für den die Validierung der Kalibrierfunktion erfolgreich war.

Extrapolation nach oben und unten sind nicht zulässig.

Kalibrierfunktionen - Kalibrierfunktion 2.Grades

In diesem Fall wird ein Parabel als Modelfunktion für die Kalibrierfunktion an die Messdaten angepaßt.

Man berechnet aus den Eichdatenpaaren nach den Regeln der Polynom-Approximation 2.Grades die Funktionskonstanten ***α0***, ***α1*** und ***α2*** der Eichfunktion, die den funktionellen Zusammenhang zwischen der Konzentration ***x*** als unabhängiger Veränderlicher beschreibt:

$$y = a_0 + a_1\ x + a_2\ x^2$$

Zur Berechnung der Funktionskonstanten ***α0***, ***α1*** und ***α2*** werden die folgende Hilfsgrößen benötigt:

Mittelwerte

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \qquad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

Quadratsummen

$$Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

$$Q_x^3 = \sum (x_i - \bar{x})(x_i^2 - \bar{x}^2)$$

$$Q_{xy} = \sum \left[(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \right]$$

$$Q_x^4 = \sum (x_i^2 - \bar{x}^2)^2$$

$$Q_{xy}^2 = \sum (x_i^2 - \bar{x}^2)(y_i - \bar{y})$$

Die Funktionskonstanten ergeben sich somit als Kenngrößen zu:

$$a_2 = \frac{Q_{xy}\ Q_x^3 - Q_{xy}^2\ Q_{xx}}{(Q_x^3)^2 - Q_{xx}\ Q_x^4}$$

$$a_1 = \frac{Q_{xy} - a_2\ Q_x^3}{Q_{xx}}$$

$$a_0 = \frac{\left[\sum y_i - a_1\ \sum x_i - a_2\ \sum x_i^2 \right]}{N}$$

Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / Kalibrierfunktion 2.Grades

Aufgrund unvermeidlicher zufälliger Verfahrensfehler stellt diese Eichfunktion lediglich eine Schätzung dar.

Deren Präzision durch die Reststandardabweichung ***Sy*** ausgedruckt wird, also durch eine Standardabweichung, die die Streuung der Informationswerte ***y*** um die Funktion 2.Grades quantitativ beschreibt:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-3}}$$

mit:

$$\hat{y}_i = a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2$$

bzw.:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - a_0 \sum y_i - a_1 \sum x_i y_i - a_2 \sum x_i^2 y_i}{N-3}}$$

Der Freiheitsgrad ***f*** ergibt sich herbei zu: ***f*** = ***N*** -3, da aus dem Urdatenkollektiv 3 abgeleitete Größen (***α0***, ***α1*** und ***α2***) in die Berechnung von ***Sy*** eingehen.

Empfindlichkeit des Analysenverfahrens

Die Empfindlichkeit ergibt sich aus Änderung des Informationswertes bei Änderung des Konzentrationswertes.

Liegt für das Analysenverfahren eine lineare Eichfunktion vor, ist die Empfindlichkeit im Arbeitsbereich konstant und entspricht dem Regressionskoeffizienten ***α1***.

Im Falle einer gekrümmten Eichfunktion ist die Empfindlichkeit jedoch abhängig vom Konzentrationswert.

Mathematisch entspricht sie der ersten Ableitung der Eichfunktion.

Empfindlichkeit:

$$e = a_1 + 2\,a_2\,x$$

Als Verfahrensgröße wird die Empfindlichkeit in der Arbeitsbereichsmitte $\bar{x}$ angegeben:

$$E = a_1 + 2a_2\,\bar{x}$$

E entspricht dabei der Steigung (Tangente) der Eichfunktion in der Arbeitsbereichsmitte $\bar{x}$.

Werden Reststandardabweichung ***Sy*** und Empfindlichkeit ***E*** zur Verfahrensstandardabweichung ***Sx0*** zusammengefasst, so ergibt sich in allgemeinen gültiger und eindeutiger Weise ein Bewertungskriterium für die Güte eines Analysenverfahrens.

Verfahrensstandardabweichung

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

Diese Kenngröße (***Sx0***) mit ***f*** = ***N*** -3 Freiheitsgraden eignet sich bei konstantem ***N***, konstantem Arbeitsbereich sowie äquidistanter Eichkonzentrationsverteilung zum Vergleich von Analysenverfahren.

Die relative Verfahrensstandardabweichung ***Vx0*** ermöglicht den Vergleich der Leistungsfähigkeit von Analysenverfahren.

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

Kalibrierfunktionen - Gewichtete lineare Kalibrierfunktion (1/s^2)

Wenn die Standardabweichung der Messwerte mit steigender Konzentration zunimmt, dann führt die normale Regressionsrechnung zu einer falschen Kalibrierfunktion und damit auch zu falschen Analysenergebnissen.

Denn die normale Regressionsrechnung geht davon aus, daß die Streuung der Messwerte konstant ist.

Eine Lösung dieses Problems stellt die gewichtete Regressionsanalyse dar, welche die Standardabweichung der jeweiligen Messwerte in die Rechnung mit einbezieht.

Durch die gewichtete Regression werden sich der Achsenabschnitt und die Steigung der Kalibriergeraden gegenüber der normalen Regression ändern, was sich direkt auf die Richtigkeit der Analysenergebnisse auswirkt.

Für den Wichtungsfaktor W_i auf der Konzentrationsstufe x_i gilt in erster Linie die Beziehung:

$$W_i = \frac{1}{s_i^2}$$

s_i^2 stellt die praktische Varianz der Messwerte Y_i1 bis Y_in von Wiederholbestimmungen pro Konzentration x_i dar.

Die gemessenen Werte werden mal den Wichtungsfaktor W_i multipliziert.

Mit den erhaltenen Werte wird eine lineare Kalibrierung durchgeführt.

Kalibrierfunktionen - Sättigungsfunktion

Die Sättigungsfunktion spielt in der Analytik eine oftmals unterschätzte Rolle.

$$\hat{y}(x) = \frac{a_1 x}{a_2 + x}$$

Die Regressionsparameter ***α1*** und ***α2*** werden so berechnet, daß ***Sdd*** minimal wird.

$$s_{dd} = \sum \left[y_i - \frac{a_1 x_i}{a_2 + x_i} \right]^2 = (x) \min$$

Da die Parameter ***α1*** und ***α2*** nicht explizit zu lösen sind, verwendet man Näherungs- und Iterationsverfahren.

Kalibrierfunktionen - Lineare gewichtete Kalibrierfunktion (1/x^n)
Wichtungsfaktoren = 1/x, 1/x² oder allgemein 1/x^n

Wenn die Standardabweichung der Messwerte mit steigender Konzentration zunimmt, dann führt die normale Regressionsrechnung zu einer falschen Kalibrierfunktion und damit auch zu falschen Analysenergebnissen.

Denn die normale Regressionsrechnung geht davon aus, dass die Streuung der Messwerte konstant ist. Eine Lösung dieses Problems stellt die gewichtete Regressionsanalyse dar, welche die Standardabweichung der jeweiligen Messwerte in die Rechnung mit einbezieht.

Durch die gewichtete Regression werden sich der Achsenabschnitt und die Steigung der Kalibriergeraden gegenüber der normalen Regression ändern, was sich direkt auf die Richtigkeit der Analysenergebnisse auswirkt.

Für die Wichtungsfaktoren ***Wi*** auf der Konzentrationsstufe ***xi*** gilt in erster Linie die Beziehung:

1/xi, ***1/x²i***, ***1/x³i***

Die gemessenen Werte werden mal den Wichtungsfaktor ***Wi*** multipliziert. Mit den erhaltenen Werten wird eine lineare Kalibrierung durchgeführt.

Die Geradengleichung ***y = a + bx*** beschreibt den funktionellen Zusammenhang zwischen Probenkonzentration und des sich daraus ergebenden Informationswertes.

Für die Berechnung der Regressionskonstanten ***a*** und ***b*** werden die folgenden Hilfsgrößen benötigt:

Wichtungsfaktoren

$$w_i = \frac{1}{(x_i)^{WE}}$$

Mit ***WE*** = Wichtungsexponent (1,2 oder 3)

Normierte Summe der Wichtungsfaktoren

$$Q_{wi} = \sum \frac{w_i}{\overline{w_i}}$$

Wobei:

$$\overline{w_i} = \frac{w_i}{N}$$

der Mittelwert der Wichtungsfaktoren ist.

Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / Lineare gewichtete Kalibrierfunktion (1/x^n)

Mittelwerte

$$\bar{x} = \left(\sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} x \right) / N_i$$

$$\bar{y} = \left(\sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} y_i \right) / N$$

Quadratsummen

$$Q_{xx} = Q_{wi} \times \sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} {x_i}^2 - \left(\sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} x_i \right)^2$$

$$Q_{yy} = Q_{wi} \times \sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} {y_i}^2 - \left(\sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} y_i \right)^2$$

$$Q_{xy} = Q_{wi} \times \sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} x_i . y_i - \sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} x_i \cdot \sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} y_i$$

Die Funktionskonstanten ergeben sich somit als Kenngrößen zu:

Steigung der Kalibrierfunktion (Empfindlichkeit des Verfahrens)

Das Maß für die Empfindlichkeit eines Analysenverfahrens ist die Steigung der Kalibriergeraden des gesamten Analysenverfahrens (einschließlich aller vorbereitenden Verfahrensschritte) in dem betrachteten Arbeitsbereich.

$$b = \frac{\sum \left[\left(x_i - \bar{x} \right) \left(y_i - \bar{y} \right) \right]}{\sum \left(x_i - \bar{x} \right)^2} = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}}$$

Achsenabschnitt

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

mit

$$\bar{x} = \left(\sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} x \right) / N_i$$ und $$\bar{y} = \left(\sum \frac{w_i}{\overline{w_i}} y_i \right) / N$$

Kalibrierung / Kalibrierfunktionen / Lineare gewichtete Kalibrierfunktion (1/x^n)

Reststandardabweichung (Streuung der Messwerte um die Kalibriergerade)

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum \frac{w_i}{\overline{w_i}}(y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}}$$

mit

$$\hat{y}_i = a + bx_i$$

Verfahrensstandardabweichung

Die Verfahrensstandardabweichung stellt ein Maß für die Leistungsfähigkeit des Analysenverfahrens in dem betrachteten Arbeitsbereich dar.

$$s_{xo} = \frac{s_y}{b}$$

Verfahrensvariationskoeffizient = relative Verfahrensstandardabweichung

$$V_{xo} = \frac{s_{xo}}{\overline{x}}\ 100(\%)$$

Korrelationskoeffizienten

Mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten kann sicher gestellt werden, daß die Gerade auch gerade ist.

Durch folgende Gleichung wird der Korrelationskoeffizient berechnet:

$$r = \frac{Q_{xy}}{\sqrt{Q_{xx} \cdot Q_{yy}}}$$

Vor der Berechnung des Korrelationskoeffizienten wird festgelegt, welchen Grenzwert dieser überschreiten muß. Hier bietet sich z.B. 0,999 oder 0,9999 an. Im Idealfall ist ***r*** =1.

Diese Art der Überprüfung kann auch dann durchgeführt werden, wenn nur ein Messwert pro Konzentration vorliegt.

Arbeitsbereich

Er legt fest, in welchem Konzentrations- oder Massenbereich die Kalibrierfunktion verwendet werden kann. Er entspricht dem Bereich, für den die Validierung der Kalibrierfunktion erfolgreich war. Extrapolation nach oben und unten sind nicht zulässig.

Kalibrierfunktionen - x - Log Transformation

Lineare Kalibrierfunktionen besitzen den Vorteil, daß sich das Ergebnis der Kalibrierung sehr einfach gewinnen läßt.

Dies ist der Grund, warum man schon seit längerer Zeit bemüht ist, nicht lineare Zusammenhänge durch irgendeine nichtlineare Transformation so zu korrigieren, daß sie als linearer Zusammenhang darstellbar werden.

Es besteht die Möglichkeit die x-, y- oder sowohl die x- als auch die y-Werte zu logarithmieren und danach die lineare Kalibrierung durchzuführen.

Logarithmieren der x-Werte

Diese Transformation beinhaltet das Logarithmieren der ***x***-Werte.

Danach wird eine lineare Kalibrierung durchgeführt

Kalibrierfunktionen - y - Log Transformation

Lineare Kalibrierfunktionen besitzen den Vorteil, daß sich das Ergebnis der Kalibrierung sehr einfach gewinnen läßt.

Dies ist der Grund, warum man schon seit längerer Zeit bemüht ist, nicht lineare Zusammenhänge durch irgendeine nichtlineare Transformation so zu korrigieren, daß sie als linearer Zusammenhang darstellbar werden.

Es besteht die Möglichkeit die x-, y- oder sowohl die x- als auch die y-Werte zu logarithmieren und danach die lineare Kalibrierung durchzuführen.

Logarithmieren der y-Werte

Diese Transformation beinhaltet das Logarithmieren der ***y***-Werte.

Danach wird eine lineare Kalibrierung durchgeführt

Kalibrierfunktionen - xy - Log Transformation

Lineare Kalibrierfunktionen besitzen den Vorteil, daß sich das Ergebnis der Kalibrierung sehr einfach gewinnen läßt.

Dies ist der Grund, warum man schon seit längerer Zeit bemüht ist, nicht lineare Zusammenhänge durch irgendeine nichtlineare Transformation so zu korrigieren, daß sie als linearer Zusammenhang darstellbar werden.

Es besteht die Möglichkeit die x-, y- oder sowohl die x- als auch die y-Werte zu logarithmieren und danach die lineare Kalibrierung durchzuführen.

Logarithmieren der x- und der y-Werte

Diese Transformation beinhaltet das Logarithmieren der ***x***- und der ***y***-Werte.

Danach wird eine lineare Kalibrierung durchgeführt

Kalibrierung / Validierungsparameter

Auswerteverfahren der Kalibrierung

Validierungsparameter

- Linearitätstest
- Ausreißertests
- Varianzenhomogenitätstest
- Prüfwert XP

Validierungsparameter- Linearitätstest

Prüfung der Linearität geschieht durch Vergleich linearer Kalibrierfunktion mit der Kalibrierfunktion 2.Grades. Die Verringerung der Restvarianz, die sich aufgrund der Wahl eines Regressionsmodells höherer Ordnung gegenüber dem Modell 1.Ordnung ergibt, wird auf Signifikanz geprüft.

Dazu werden aus den (mindestens 10) Kalibrierdatenpaaren

- die lineare Kalibrierfunktion $y = a + bx$, sowie die Reststandardweichung ***Sy1***
- die quadratische Kalibrierfunktion $y = a + bx + cx^2$, die Reststandardabweichung ***Sy2***
- aus den Reststandardabweichungen ***Sy1*** und ***Sy2*** die Differenz DS^2 der Abweichungsquadratsummen berechnet.

$$DS^2 = (N-2)\, s_{y1}^2 - (N-3)\, s_{y2}^2$$

(mit dem Freiheitsgrad $f = 1$)

Für den F-Test wird die folgende Prüfgröße (***PG***) bestimmt:

$$PG = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}$$

und mit dem Wert aus der F-Tabelle für $f1 = 1$ und $f2 = N - 3$ verglichen.

Entscheidung:

A) Wenn ($PG < Ff1, f2, \alpha$) , ist der Unterschied zwischen DS^2 und der Restvarianz S^2y2 nicht signifikant. Die Kalibrierfunktion kann im Arbeitsbereich als linear angesehen werden.

B) Wenn ($PG >= Ff1, f2, \alpha$) , ist der Unterschied zwischen DS^2 und Restvarianz S^2y2 signifikant. Die Kalibrierfunktion ist in dem untersuchten Arbeitsbereich nicht linear. Der vorläufige Arbeitsbereich sollte dann möglichst eingeengt werden, bis die Bedingung **A)** erfüllt ist, oder die Kalibrierfunktion sollte nach Regressionsmodellen höherer Ordnung berechnet werden.

Validierungsparameter

Nach Abschluß der Entwicklungsphase eines eichbedürfttigen Analysenverfahrens ist es erforderlich zu prüfen, ob folgendes gegeben ist:

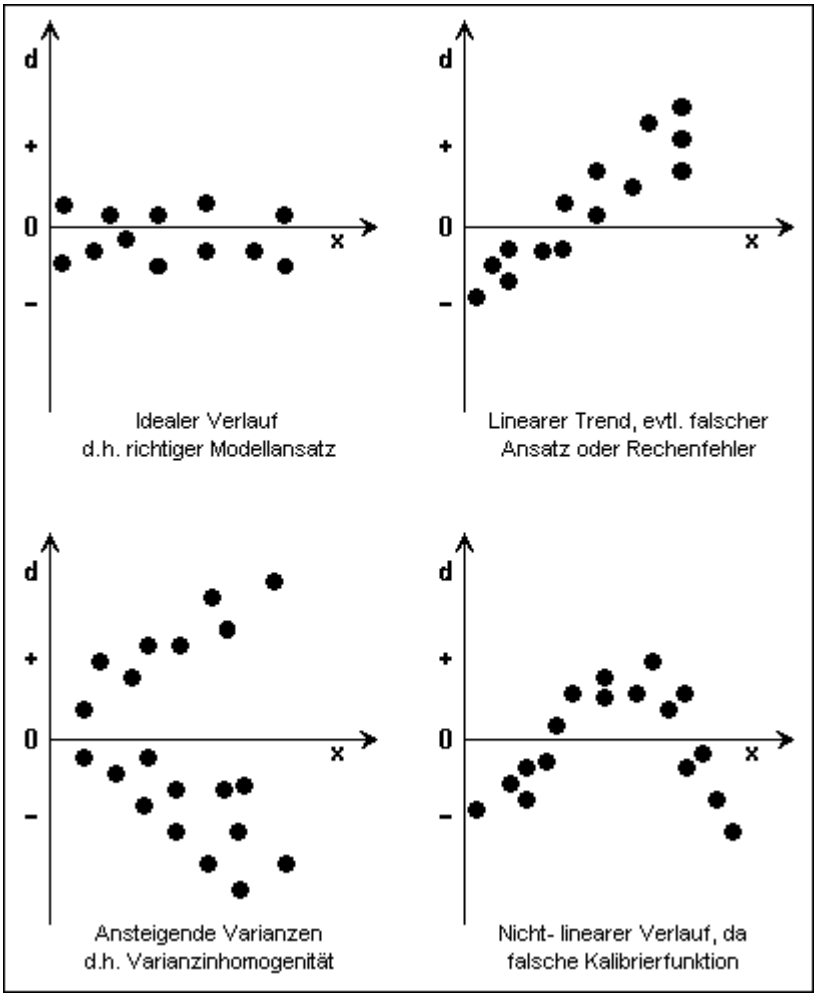
- die Varianzenhomogenität der Werte im definierten Arbeitsbereich und
- die Linearität des mathematisch definierten Zusammenhangs

Andernfalls sind die Verfahren der gewichteten Regression oder andere nicht-lineare Regressionsmodelle für die Kalibrierung zu wählen.

Validierungsparameter - Ausreißertests

Kalibrierdaten müssen grundsätzlich ausreißerfrei sein. Ausreißerverdächtige Werte können mittels Ausreißertests überprüft werden. Vorher muß in jedem Fall das geeignete Regressionsmodell ermittelt werden, da bei der Anwendung des Ausreißertests die Richtigkeit des gewählten Regressionsansatzes vorausgesetzt wird.

Die Residualanalyse kann auch zum Nachweis von Ausreißern herangezogen werden. Dazu wird aus allen Wertepaaren die Kalibriergerade mit der Reststandardabweichung ***SyA1*** berechnet.



Die Vorauswahl potentieller Ausreißer erfolgt rechnerisch durch Ermittlung der Residuen (Y_i-$\hat{Y}$) und eventuell durch deren graphische Darstellung. Potentieller Ausreißer ist jedes Wertepaar mit auffällig großem Residuum. Nach Eliminierung des verdächtigen Ausreißerpaares (***XA*** ,***YA***) aus dem Datenkollektiv wird eine neue Kalibriergerade mit der Reststreung ***SyA2*** berechnet.

Die Prüfung erfolgt wahlweise mit dem F-Test oder mit dem t-Test. Beide Methoden ergeben übereinstimmende Resultate.

Kalibrierung / Validierungsparameter / Ausreißertests

F-Test:

Die Reststreuungen ***SyA1*** und ***SyA2*** der beiden Geraden werden auf signifikanten Unterschied überprüft.

Man berechnet die Prüfgröße:

$$PG = \frac{(N_{A1}-2)s^2_{y_{A1}} - (N_{A2}-2)s^2_{A2}}{s^2_{y_{A2}}}$$

und vergleicht ihn mit dem Tabellenwert ***F***(***f1*** = 1, ***f2*** = ***NA2*** –2, α).

Bei ***PG*** < ***F*** liegt kein Ausreißer vor, und die eliminierten Werte werden dem Datenkollektiv wieder zugefügt.

t-Test:

Für die Anwendung des t-Tests wird der Prognosebereich der zweiten Regressionsgeraden (nach Ausreißereliminierung) für die Konzentration ***xA*** berechnet und überprüft, ob der potentielle Ausreißerwert innerhalb dieses Prognosebandes liegt.

Ist das der Fall, so muß der eliminierte Wert wieder ins Datenkollektiv aufgenommen werden.

Berechnung des Prognosebereichs:

$$VB(\hat{y}_A) = \hat{y}_A \pm t.s_{y_{A2}} \sqrt{1 + \frac{1}{N_A} + \frac{(x_A - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$VB(\hat{y}_A) = a_2 + b_2\, x_A \pm t.s_{y_{A2}} \sqrt{1 + \frac{1}{N_A} + \frac{(x_A - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

t = Tabellenwert der t-Verteilung(α,***f*** = ***NA*** -2)
NA = ***N*** -1 (***N*** = ursprüngliche Anzahl der Kalibrierdatenpaare)
XA = Standardkonzentration des eliminierten Ausreißers-Messwertes
$\bar{x}$ = Mittelwert aller ***xi*** (ohne ***XA***)

<u>Hinweis:</u>

Wird mit Hilfe des F- bzw. t-Test ein Ausreißer statistisch nachgewiesen, so muß als unabdingbare Forderung die Fehlerursache gesucht und eliminiert werden. Sodann ist die gesamte Kalibrierung zu wiederholen.

Validierungsparameter - Varianzenhomogenitätstest

Varianzeninhomogenität führt nicht nur zu einer höheren Unpräzision, sondern durch mögliche Veränderung der Geradensteigung auch zu einer höheren Ungenauigkeit. Zur Überprüfung der Varianzenhomogenität werden mindestens 10 Standardproben der niedrigsten (***X1***) sowie der höchsten (***XN***) Konzentration des vorläufigen Arbeitsbereiches getrennt analysiert.
Man erhält 2.***n*** (***n*** =10) Messwerte (X_i, j) aus diesen Messserien

Für beide Datensätze werden die Varianzen s^2_1 und s^2_N berechnet:

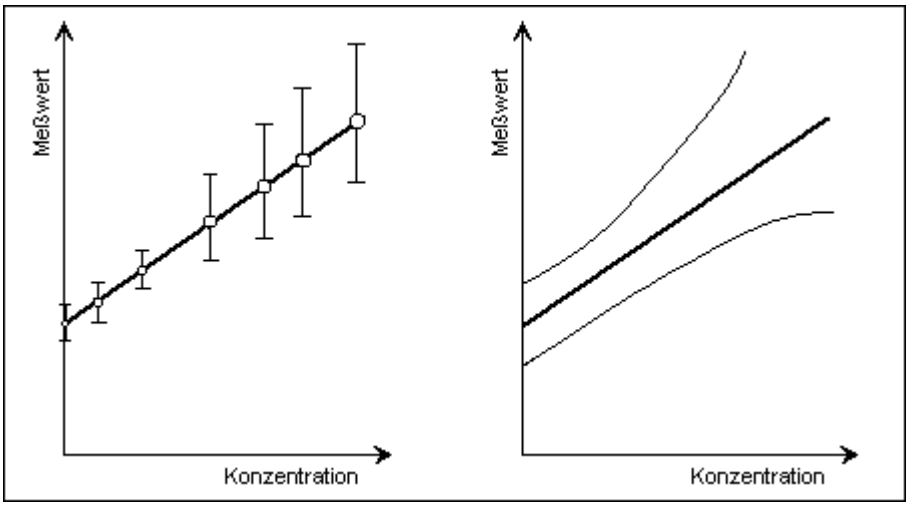
$$s_i^2 = \frac{\sum (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1}$$

(für ***i*** =1 und ***i*** =***N***)

Die Varianzen der beiden Messwertserien werden mittels F-Test auf Homogenität überprüft:

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

Zur Erläuterung dieser Berechnungen hilft folgende Grafik:



Für den Fall, daß der F-Test einen signifikanten Unterschied der Varianzen anzeigt, (d.h.***PG***>***F*** ist), gibt es drei Möglichkeiten für die weitere Vorgehensweise:

- Anwendung der gewichteten Regression
- Multiple-Curve-Fitting.
- Wahl eines engeren Arbeitsbereichs und erneute Überprüfung der Varianzenhomogenität (empfohlene Vorgehensweise)

Validierungsparameter - Absicherung der unteren Arbeitsbereichsgrenze (Prüfwert Xp)

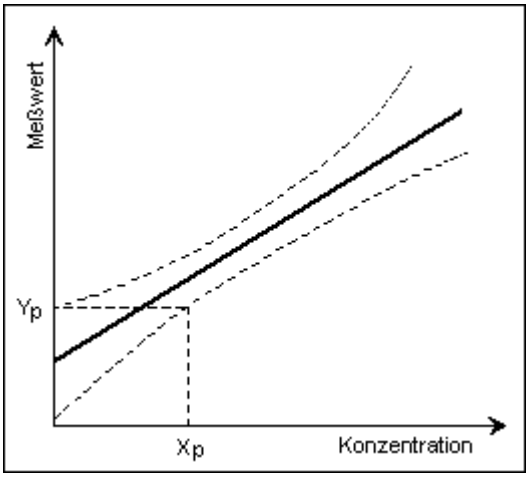
Eine Kalibrierfunktion ist nur dann für quantitative Analysen verwendbar, wenn sich alle später mit ihr berechneten Analysenergebnisse signifikant von Null unterscheiden.

Daher wird geprüft, ob sich die untere Arbeitsbereichsgrenze signifikant von Null unterscheidet.

Die Berechnungsformeln für die Prüfgröße ***Xp*** sind identisch mit denjenigen zur Ermittlung der Nachweisgrenze.

Xp = 2***VBx***(***Y*** =***Yp***), mit ***t*** (***f*** = ***N*** -2, ***α***)

$$x_p = 2\, s_{xo}\, t \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(y_p - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$



mit:

$$y_p = a + s_y\, t \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{\bar{x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

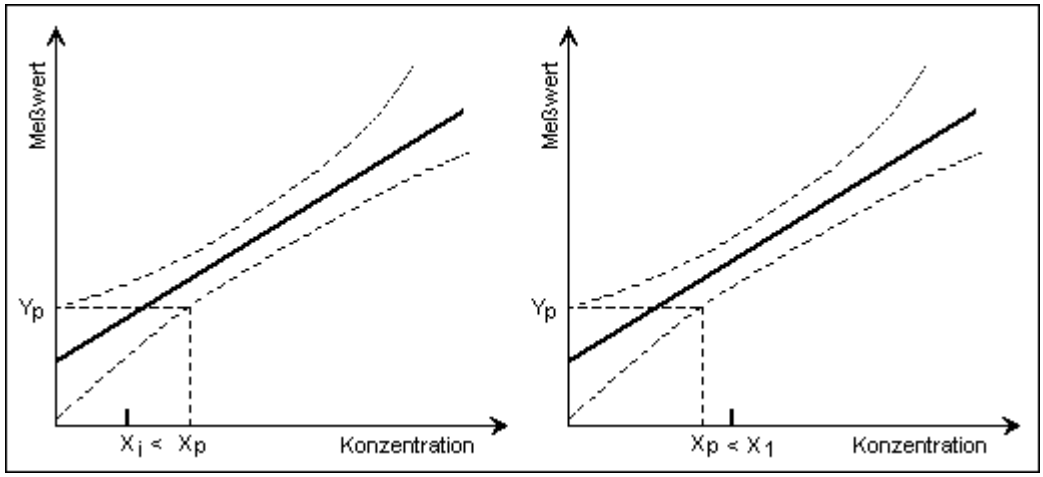
Ist ***Xp*** < ***x1***, so ist der gesamte gewählte Arbeitsbereich statistisch abgesichert, d.h. die untere Grenze des Arbeitsbereichs ***x1*** unterscheidet sich signifikant von der Konzentration null.

Liegt ***Xp*** oberhalb von ***x1***, dann unterscheidet sich ***x1*** nicht signifikant von der Konzentration null, und der Arbeitsbereich ist somit erst für Konzentrationen >***Xp*** abgesichert.

In diesem Fall sind quantitative Analysen überhaupt erst ab diesem Konzentrationswert möglich.

Für diesen 'eingeschränkten' Arbeitsbereich müßte eine vollständige neue Kalibrierung erfolgen.

Sinnvoller ist jedoch, zunächst das Analysenverfahren bzw. einzelne Verfahrensschritte zu überprüfen und zu verbessern.



Relative analytische Unpräzision

Ist für die Analyse des gesuchten Parameters eine Mindestpräzision ***VB rel***, soll gefordert, so ist die relative Analysenpräzision am unteren Arbeitsbereichende (***x1***) zu prüfen:

$$VB(x_1) = s_{xo}\, t \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(x_1 - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$VB_{rel}(x_1) = \frac{VB(x_1)}{x_1}\, 100(\%)$$

Ist ***VB rel*** (***x1***) größer als ***VB rel,soll*** , so ist entweder die analytische Präzision zu verbessern (Optimierung einzelner Verfahrensschritte).

Oder die untere Arbeitsbereichsgrenze muß erhöht werden.

Auswerteverfahren der Kalibrierung

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen - DIN 32645

Die DIN 32645 beruht auf der Vorschrift des Arbeitsausschusses für chem. Terminologie.

Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Beim Einsatz einer Analysenmethode ist es wichtig zu wissen, bis zu welcher unteren Grenze die Methode verwertbare Werte liefert. Das kann zum einen derart geschehen, daß Proben immer geringerer Konzentration gemessen werden, bis kein Signal mehr erkannt werden kann. Der statistisch sichere Weg geht über die Kalibrierfunktion und den Prognosebereich. Hier gibt es verschiedene Verfahren, von denen einige im folgenden beschrieben werden. Vergleich der Begriffe aus der DIN 55350 und 32645:

DIN 55350	DIN 32645
Erkennungsgrenze	Kritischer Wert der Meßgröße
Erfassungsgrenze	Nachweisgrenze
Erfassungsvermögen	Erfassungsgrenze
nicht definiert	Bestimmungsgrenze

Folgende Bestimmungen können über die Kalibrierfunktion als auch über wiederholte Messung von Blindproben erfolgen. Beide Verfahren sollten gemäß DIN parallel angewandt werden. Falls beide Verfahren signifikante Differenzen zeigen, sind die Ergebnisse der Blindwertmethode zu verwenden. Bei der Blindwertmethode ist darauf zu achten, daß die Werte normalverteilt sind. Das kann wegen der 0 als natürliche Grenze nicht der Fall sein, dann muß mit der Kalibrierfunktion gearbeitet werden.

Kritischer Wert der Messgröße

Für die Methode nach der Kalibrierfunktion (siehe Erkennungsgrenze bei DIN 55350) gilt.

$$y_k = a + s_y * t_{v,\alpha} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{Q_m}}$$

Sy = Standardabweichung der Blindwerte
$\bar{x}$ = Mittelwert aller x-Werte

$$Q_m = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

α	=	Achsenabschnitt
m	=	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
tvα	=	von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (= N -2) abhängige t-Faktor
n	=	Anzahl Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl Wiederholungsmessungen je Kalibrierpunkt) oder Anzahl Messungen bei Bestimmung des Leerwertes

Kalibrierung / Nachweis- und Bestimmungsgrenzen / DIN 32645

Nachweisgrenze

Für die Methode nach der Kalibrierfunktion (siehe Erkennungsgrenze bei DIN 55350) gilt.

$$x_{NG} = \frac{s_y}{b} * t_{v,\alpha} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}}$$

Sy = Standardabweichung der Blindwerte
$\bar{x}$ = Mittelwert aller x-Werte

$$Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

b	=	Steigung der Gerade
m	=	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
tvα	=	von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (= N -2) abhängige t-Faktor
n	=	Anzahl Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl Wiederholungsmessungen je Kalibrierpunkt) oder Anzahl Messungen bei Bestimmung des Leerwertes

Erfassungsgrenze

Unter diesem Begriff wird der kleinste Gehalt verstanden, bei dem mit einer Wahrscheinlichkeit von (1-***ß***) ein Nachweis möglich ist.

In der DIN 55350 wird dies als Erfassungsvermögen bezeichnet. Die Berechnung ist jedoch anders:

$$x_{EG} = x_{NG} + \frac{s_y}{b} * t_{v,\alpha} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}}$$

Sy = Standardabweichung der Blindwerte
$\bar{x}$ = Mittelwert aller x-Werte

$$Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

b	=	Steigung der Gerade
m	=	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
tvα	=	von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (= N -2) abhängige t-Faktor
n	=	Anzahl Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl Wiederholungsmessungen je Kalibrierpunkt) oder Anzahl Messungen bei Bestimmung des Leerwertes

Kalibrierung / Nachweis- und Bestimmungsgrenzen / DIN 32645

Bestimmungsgrenze

Gemeint ist hier der Gehalt einer Substanz, bei dem die Ergebnisunsicherheit einen definierten Wert erreicht.

Zur Bestimmung von ***XBG*** wird der Faktor ***k*** eingeführt, wobei 1/***k*** die relative Ergebnisunsicherheit zur Charakterisierung der Bestimmungsgrenze darstellt.

Sie können folgende Werte für ***k*** auswählen:

- 20% -> ***k = 5***
- 25% -> ***k = 4***
- 33% -> ***k = 3***
- 50% -> ***k = 2***

Gemäß DIN soll ***k*** = 3 gewählt werden, was einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3% entspricht.

XBG ergibt sich somit aus folgender Gleichung als Näherung:

$$x_{BG} = k\frac{s_y}{b}t_{v,\alpha}\sqrt{\frac{1}{n}+\frac{1}{m}+\frac{(kx_{BG}-\bar{x})^2}{Q_{xx}}}$$

Sy = Standardabweichung der Blindwerte
$\bar{x}$ = Mittelwert aller x-Werte

$$Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

b	=	Steigung der Gerade
m	=	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
tvα	=	von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (= N -2) abhängige t-Faktor
n	=	Anzahl Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl Wiederholungsmessungen je Kalibrierpunkt) oder Anzahl Messungen bei Bestimmung des Leerwertes

Signifikanzniveau - Vertrauensbereich der Regressionskurve

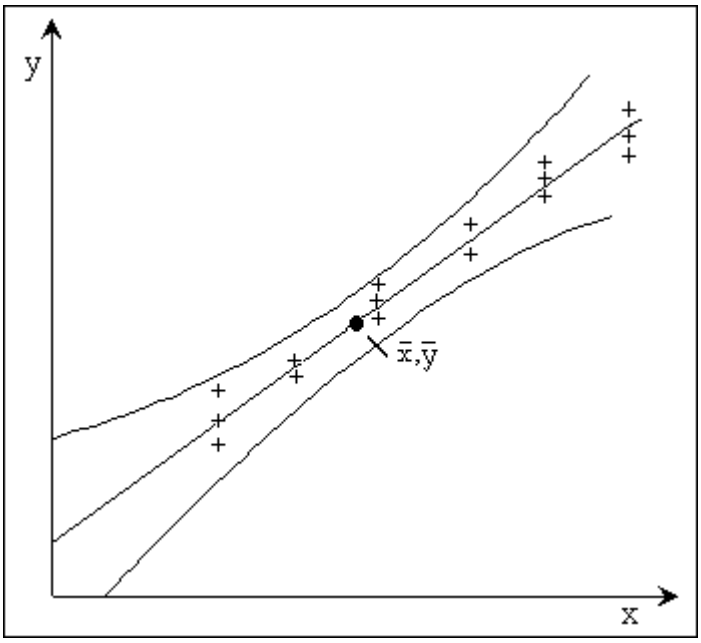
Da sich die Kalibrierfunktion aus mehreren Werten zusammensetzt, die nicht 100%ig zueinander passen, hat auch sie einen Vertrauensbereich.

'Nicht 100%ig zueinander passen' heißt hier, nicht alle Werte liegen exakt auf der Kalibriergeraden. Wäre dem so, gäbe es auch keinen ***VB***, bzw. dieser wäre null.

Den ***VB*** zu berechnen ist wichtig, denn er gibt auch hier den Bereich an, in dem der wahre Wert liegt.

Die Grafik zeigt eine Regressionsgerade mit ihrem ***VB***.

Der ***x***-Wert ist gemäß Definition frei von Fehlern, er entspricht z.B. der Konzentration der verschiedenen Eichlösungen. Der ***y***-Wert entspricht den Messwerten.



Je breiter der ***VB*** ist, desto weniger zuverlässig sind die Ergebnisse der Analyse.

Die Präzision ist gering. Die Breite des ***VB*** hängt von den Messwerten der einzelnen Messlösungen ab (und natürlich von der gewählten Irrtumswahrscheinlichkeit).

Das gilt sowohl für die verschiedenen Messlösungen als auch für die Ergebnisse der Mehrfachmessung einer Messlösung.

Der ***VB*** wird enger, wenn die Standardabweichung, mit der die Methode arbeitet, reduziert wird oder wenn mehr Stützpunkte existieren oder an den Stützpunkten häufiger gemessen wird (***N*** muß groß werden).

Kalibrierung / Signifikanzniveau / Vertrauensbereich der Regressionskurve

In der Grafik ist der "Datenschwerpunkt " der Kalibrierfunktion eingezeichnet.

Hier ist der ***VB*** am kleinsten. Entfernen wir uns nach unten oder oben von diesem Punkt, werden die Daten auf denen die Regression beruht, weniger (Unsicherheit in der Steigung) und der ***VB*** nimmt zu.

Der ***VB*** läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$conf_{\{\hat{y}(x)\}} = \hat{y}(x) \pm s^{*} t_c \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x-\bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

x	=	beliebiger ***x***-Wert
xi	=	***x***-Wert der i-ten Kalibrierprobe
$\bar{x}$	=	Mittelwert aller ***x***-Werte
$\hat{y}(x)$	=	Über die Regression bestimmter Wert von ***y*** bei ***x***.
N	=	Anzahl aller Messwerte der Kalibriergeraden
Sy	=	Verfahrensstandardabweichung
b	=	Steigung der Kalibrierfunktion
tc	=	Von Irrtumswahrscheinlichkeit / Anzahl Freiheitsgrade (***N*** -2) abhängige t-Faktor.

Auswerteverfahren der Kalibrierung

Analysenrechnung

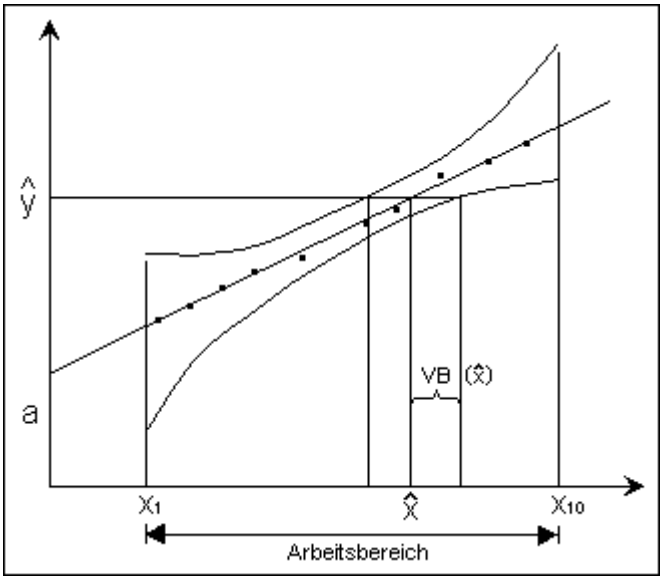
- Analysenrechnung mittels linearer Kalibrierfunktion
- Analysenrechnung mittels Kalibrierfunktion 2. Grades
- Analysenrechnung mittels der Sättigungsfunktion
- Analysenrechnung mittels Transformation
- Erwartungswert
- Wiederfindungsrate

Analyse einer Probe mittels linearer Kalibrierfunktion

Um aus dem Messwert $\hat{y}$ (Informationswert) der Analyse einer unbekannten Probe über die Kalibrierfunktion die wahrscheinlichste Konzentration $\hat{x}$ zu berechnen, wird die Umkehrfunktion der Kalibrierfunktion (Analysenfunktion) gebildet:

$$\hat{x} = \frac{\hat{y} - a}{b}$$

Bei dem **Prognoseintervall des Analysenergebnisses** ist zu beachten, daß sich der Analysenfehler nicht ausschließlich aus dem Fehler bei der Bestimmung des Informationswertes ergibt, sondern auch der Fehler der Kalibrierfunktion ***Sy*** zu berücksichtigen ist.



Aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz folgt hierfür ein durch zwei Hyberbeläste begrenztes Prognoseintervall, in dem auch die wahre Kalibrierfunktion mit einer durch den Student t-Faktor $t(\alpha, f)$ gegebenen statistischen Sicherheit liegen wird.

Diese Hyperbeln werden durch folgende Gleichung beschrieben:

$$y = a + bx \pm s_y \, t \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{N}} + \frac{(\hat{x} - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

$\hat{N}$ = Anzahl der Mehrfachanalysen

Für ein über die Kalibrierfunktion berechnetes Analysenresultat $\hat{x}$ folgt somit ein Prognosenintervall ***VB***$(\hat{x})$ aus den Schnittpunkten einer Horizontalen im Informationswert mit dem unteren und dem oberen Hyberbelast.

Analyse einer Probe mittels Kalibrierfunktion 2.Grades

Um ein eindeutiges Analysenergebnis zu erhalten, müssen folgende Voraussetzungen gegeben sein:

Die Eichfunktion darf im Arbeitsbereich kein Maximum bzw. Minimum aufweisen.

Dies kann anhand der Empfindlichkeit ***e*** (konzentrationsabhängige Empfindlichkeit) überprüft werden.

Nimmt die Empfindlichkeit (Steigung der Funktion) innerhalb des Arbeitsbereiches an einem Punkt ***x**** den Wert 0 an, so ist die Eichfunktion nicht eindeutig definiert, und die berechnete Ausgleichsfunktion 2.Grades ist für die Auswertung von Analysen nicht zulässig.

Die Empfindlichkeit ***e*** wird berechnet:

$$e = a_1 + 2a_2 x$$

für ***e**** = 0 gilt:

$$x^* = -a_1/(2a_2)$$

Überprüfung

- Wenn ***X1 < X** * < **X10***, dann ist die Funktion nicht eindeutig, da sie im Arbeitsbereich ein Maximum (Minimum) besitzt.
- Wenn ***X** * < **X1*** oder ***X** * > **X10***, so ist diese Eichfunktion zulässig.

Um aus dem Messwert $\hat{y}$ (Informationswert) der Analyse einer unbekannten Probe über die Eichfunktion die wahrscheinlichste Konzentration $\hat{x}$ zu berechnen, wird die Umkehrfunktion der Eichfunktion (Analysenfunktion) gebildet:

Für positiv gekrümmte Eichkurven gilt:

$$\hat{x} = -\frac{a_1}{2a_2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0 - \hat{y}}{a_2}}$$

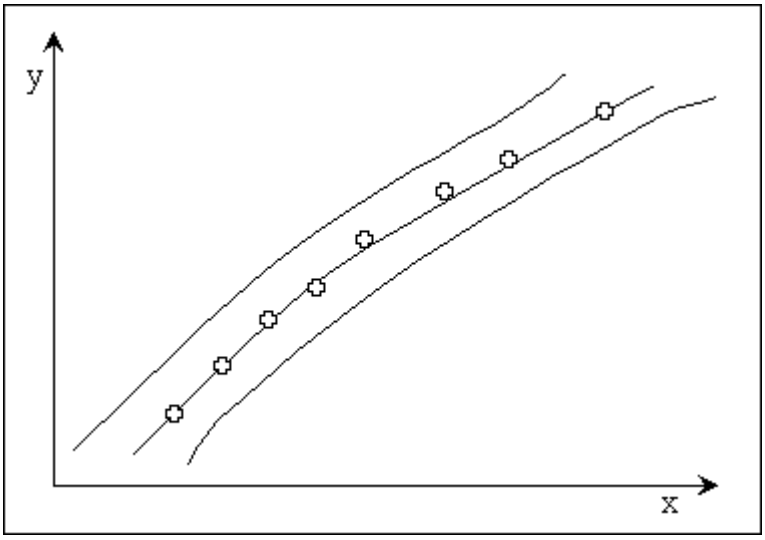
Für negativ gekrümmte Eichkurve gilt:

$$\hat{x} = -\frac{a_1}{2a_2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2a_2}\right)^2 - \frac{a_0 - \hat{y}}{a_2}}$$

Prognoseintervall des Analysenergebnisses

Hierbei ist zu beachten, daß sich der Analysenfehler nicht nur aus dem Fehler bei der Bestimmung des Informationswertes ergibt, sondern daß auch der Fehler der Eichfunktion ***Sy*** zu berücksichtigen ist. Außer dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich das Prognoseintervall um die Eichkurve, dessen Breite abhängig ist von:

- Der Reststandardabweichung aus der Eichung ***Sy***
- der Anzahl der Eichanalysen ***N***
- der Anzahl $\hat{N}$ der Analysen der Probe, für die das Analysenergebnis zu bestimmen ist
- der Empfindlichkeit ***e*** des Analysenverfahrens bei der Konzentration $\hat{x}$
- dem Abstand der Analysenergebnisses vom Mittelwert der Eichkonzentration $\hat{x}$ - $\bar{x}$.



Eichfunktion 2.Grades mit Prognoseintervall

Das Prognoseintervall berechnet sich zu:

$$VB(\hat{x}) = \frac{s_y\, t}{(a_1 + 2a_2\hat{x})}\sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{N}} + \frac{1}{Q_x^4 Q_{xx} - (Q_x^3)^2}\left\{(\hat{x}-\bar{x})^2 Q_x^4 + \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}\right) Q_{xx} - 2(\hat{x}-\bar{x})\left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}\right) Q_x^3\right\}}$$

womit sich das Analysenergebnis zu:

$\boxed{\hat{x}_{1,2} = \hat{x} \pm VB(\hat{x})}$ ergibt.

Anmerkung:
Rundungsfehler wirken sich aufgrund der hohen Potenzen und Summen- bzw. Differenzenbildung nachteilig auf die Rechengenauigkeit aus. Es sollte daher bis zum Ende des Rechenganges mit so vielen Stellen wie möglich gerechnet werden!

Analyse einer Probe mittels der Sättigungsfunktion

Um aus dem Messwert $\hat{y}$ (Informationswert) der Analyse einer unbekannten Probe über die Kalibrierfunktion die wahrscheinlichste Konzentration $\hat{x}$ zu berechnen, wird die Umkehrfunktion der Sättigungsfunktion (Analysenfunktion) gebildet:

$$\hat{x} = \frac{A_2 \hat{y}}{A_1 - \hat{y}}$$

Prognoseintervall des Analysenergebnisses

Siehe:
Analysenrechnung mittels linearer Kalibrierfunktion

Kalibrierung / Analysenrechnung / Analysenrechnung mittels Transformation

Analyse einer Probe mittels Transformation

Analyse einer Probe mittels der linearen Regression mit logarithmierten x-Werten

Um aus dem Messwert $\hat{y}$ (Informationswert) der Analyse einer unbekannten Probe über die Kalibrierfunktion die wahrscheinlichste Konzentration $\hat{x}$ zu berechnen, wird die Umkehrfunktion der Sättigungsfunktion (Analysenfunktion) gebildet:

$$\hat{x} = 10^{\frac{\hat{y}-a}{b}}$$

Analyse einer Probe mittels der linearen Regression mit logarithmierten y-Werten

Um aus dem Messwert $\hat{y}$ (Informationswert) der Analyse einer unbekannten Probe über die Kalibrierfunktion die wahrscheinlichste Konzentration $\hat{x}$ zu berechnen, wird die Umkehrfunktion der Sättigungsfunktion (Analysenfunktion) gebildet:

$$\hat{x} = \frac{\log(\hat{y}) - a}{b}$$

Analyse einer Probe mittels der linearen Regression mit logarithmierten x und y-Werten

Um aus dem Messwert $\hat{y}$ (Informationswert) der Analyse einer unbekannten Probe über die Kalibrierfunktion die wahrscheinlichste Konzentration $\hat{x}$ zu berechnen, wird die Umkehrfunktion der Sättigungsfunktion (Analysenfunktion) gebildet:

$$\hat{x} = 10^{\frac{\log(\hat{y})-a}{b}}$$

Prognoseintervall des Analysenergebnisses

Siehe:
Analysenrechnung mittels linearer Kalibrierfunktion

Achtung:
Hier wird die Rücktransformation nicht berücksichtigt.
Valoo berechnet den Konfidenzbereich so, als wären die transformierten Daten die tatsächlich gemessenen.

Analysenrechnung - Erwartungswert

Der Erwartungswert dient zur Richtigkeitskontrolle.

Er ist der Sollwert, der die Analyse liefern soll.

Mit Hilfe des Erwartungswertes kann man die Wiederfindungsrate berechnen.

Analysenrechnung - Wiederfindungsrate

Vor allem bei Analysen, bei denen besonderes Gewicht auf die Spezifität des Verfahrens (und damit auf die Richtigkeit der Ergebnisse) gelegt wird, sollten Fehler durch das Miterfassen anderer, in der Probenmatrix enthaltener Substanzen, so gering wie möglich sein.

Eine Möglichkeit zur Überprüfung des Analysenverfahrens auf Matrixeinflüsse ist die Bestimmung der Wiederfindungsrate ***WFR***.

Die Wiederfindungsrate läßt sich berechnen nach:

$$WFR = \left(\frac{x_{ist}}{x_{soll}}\right) 100\%$$

Qualitätsziel sollte eine mittlere Wiederfindungsrate von ca. 100% sein.

Da nur dann keine systematische Matrixbeeinflussung vorliegt.

Validierung gemäß Durchführungsverordnung (EU) 2021/808

In der Validierung gemäß Durchführungsverordnung (EU) 2021/808 sind die Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit einer Methode nicht mehr maßgeblich.

Die Beurteilung der Proben findet über die Entscheidungsgrenze (***CCα***) und das Nachweisvermögen (***CCβ***) statt.

Der ***CCα***-Wert stellt bei erlaubten Substanzen den Grenzwert dar, bei dem mit 95%iger Wahrscheinlichkeit falsch positive Befunde ausgeschlossen werden können.

Der ***CCβ***-Wert dient dem Ausschluss falsch negativer Befunde mit einer Wahrscheinlichkeit von 95%.

Bei verbotenen Substanzen beträgt der ***α*** -Fehler 1 %, der ***β*** -Fehler 5%. Analysenergebnissen, die gleich oder über dem ***CCα***-Wert liegen, ist die Probe zu beanstanden.

Der ***CCα***- und ***CCβ*** -Wert werden durch das Kalibrierkurvenverfahren bestimmt.

In Valoo wird die Entscheidungsgrenze (***CCα***) mit Hilfe der in der im Modul "Lineare Regression" ermittelten Werte, nach der Identifizierung das Signal gegen die zugesetzte Konzentration auftragen.

***CCα* - Für zugelassene Substanzen mit Grenzwert**

Die entsprechende Konzentration am zulässigen Grenzwert plus das 1,64-fache der Standard-abweichung der laborinternen Reproduzierbarkeit ***Sr*** ist gleich der Entscheidungsgrenze (***α*** = 5 %).

***CCα* - Für nicht zugelassene / verbotene Substanzen ohne Grenzwert**

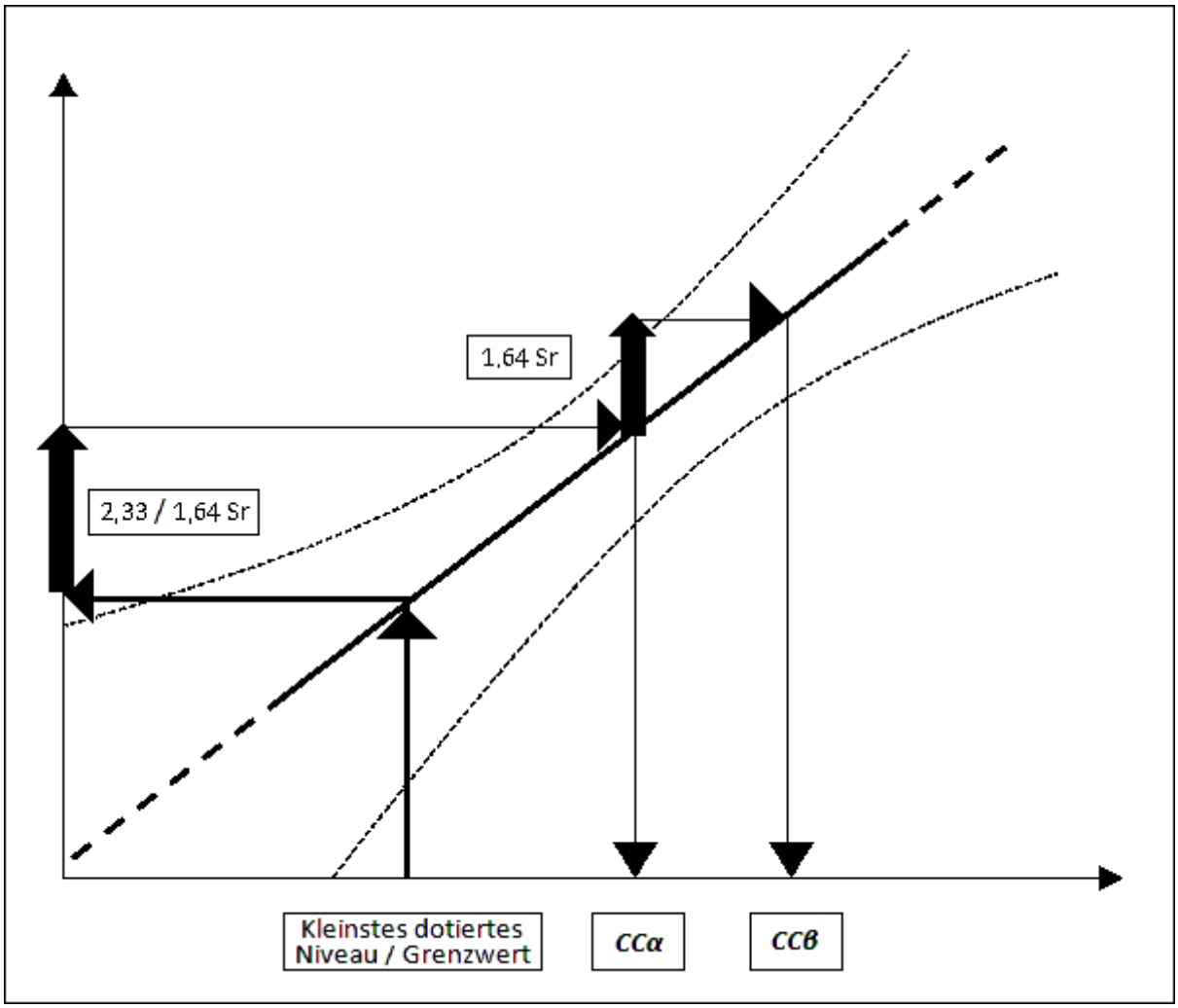
Die entsprechende Konzentration am untersten Dotierniveau plus das 2,33-fache der Standard-abweichung der laborinternen Reproduzierbarkeit ***Sr*** ist gleich der Entscheidungsgrenze (***α*** = 5 %). Wie in der Abbildung weiter unten dargestellt wird.

Die Laborinterne Reproduzierbarkeit ***Sr*** wird folgender Weise berechnet:

- Einen Satz von Proben mit spezifiziertem Prüfmaterial (identische oder verschiedene Matrices), dotiert mit dem(den) Analysen zu Konzentrationen entsprechend dem 1-, 1,5- und 2-fachen der geforderten Mindestleistungsgrenze oder dem 0,5-, 1- und 1,5-fachen des zulässigen Grenzwerts, herstellen.

- In jeder Konzentration sollte die Analyse mit mindestens sechs Bestimmungen durchgeführt werden.

Die Daten zur Ermittlung von ***Sr*** können im Modul „Varianzanalyse“ eingegeben werden.
In der Dateneingabe-Maske im Modul „lineare Regression“ können Sie dann den Wert ***Sr*** eingeben.



Für die ***CCβ*** addiert man zu dem ***CCα***-Wert das 1,64-fache der Standardabweichung der laborinternen Reproduzierbarkeit.

Auswerteverfahren für den Messreihenvergleich - Gleichwertigkeit

Statistische Kenngrößen

- Mittelwert
- Median
- Schiefe
- Spannweite
- Standardabweichung
- Variationskoeffizient
- Wiederholgrenze
- Vertrauensbereich
- T - Faktor

Messunsicherheit

- Erweiterte Unsicherheit

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Leerwertmethode

- Leerwertmethode in der Schnellschätzung der DIN 32645

Signifikanzniveau

- Signifikanz

Auswerteverfahren für den Messreihenvergleich - Gleichwertigkeit

Tests

- F-Test zum Vergleich zweier Varianzen
- t -Test zum Vergleich zweier Mittelwerte
- t -Test zum Vergleich mit einem Sollwert
- t-Test zum Vergleich mit einem Grenzwert
- Wilcoxon - Test

Gleichwertigkeit

- Berechnung der Gleichwertigkeit

Auswerteverfahren für den Messreihenvergleich

Statistische Kenngrößen

- Mittelwert
- Median
- Schiefe
- Spannweite
- Standardabweichung
- Variationskoeffizient
- Wiederholgrenze
- Vertrauensbereich
- T - Faktor

Statistische Kenngrößen - Mittelwert

Der Mittelwert $\bar{x}$ ist gleich der Summe der unabhängigen Werte einer Messreihe ***xi***, dividiert durch deren Anzahl ***N***.

Berechnungsformel:

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

Statistische Kenngrößen - Median

Der Median ist derjenige Wert, in der nach der Größe der Einzelwerte geordneten Reihe, der die Reihe halbiert.

Der Median ist dem arithmetischen Mittelwert $\bar{x}$ zu bevorzugen beim Vorliegen von:

- wenigen Messwerten
- asymmetrischer Verteilungen
- Verdacht auf Ausreißer

Statistische Kenngrößen - Schiefe

Die Schiefe S einer Verteilung gibt an, ob sich die Werte normal verteilen oder in eine Richtung der Skala tendieren.

Eine **linkssteile Verteilung (Schiefe < 0)** liegt vor, wenn der Mittelwert kleiner ist als der Median einer Verteilung; die Schiefe ist in diesem Fall kleiner als 0.

Eine **rechtssteile Verteilung (Schiefe > 0)** liegt vor, wenn der Mittelwert größer ist als der Median einer Verteilung; die Schiefe ist in diesem Fall größer als 0.

Eine **symmetrische Verteilung (Schiefe = 0)** liegt vor, wenn der Mittelwert und der Median einer Verteilung gleich sind; die Schiefe ist in diesem Fall gleich 0.

Berechnungsformel:

$$S = \frac{3(\bar{x} - \tilde{x})}{s}$$

$\bar{x}$ = Mittelwert
$\tilde{x}$ = Median
s = Standardabweichung

Statistische Kenngrößen - Spannweite

Die Spannweite ***R*** ist die Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten Messwert innerhalb einer Messreihe.

Berechnungsformel:

$$R = x_{max} - x_{min}$$

Statistische Kenngrößen - Standardabweichung

Die Standardabweichung ***s*** einer Serie von Messwerten (Einzelwerte ***xi***) ist die positive Wurzel aus der Varianz s^2.

Berechnungsformel:

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

Sie ist ein Maß für die Streuung der Einzelwerte ***xi*** um den Mittelwert $\bar{x}$

Varianz

Die Varianz s^2 von Messwerten ist die Summe der Quadrate der Abweichungen der ***N*** Einzelwerte ***xi*** vom arithmetischen Mittelwert $\bar{x}$ dividiert durch die Zahl der Freiheitsgrade ***f***. (***f*** = ***N*** -1)

Berechnungsformel:

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

(s^2 ist ein Schätzwert von σ^2, der Varianz für eine Anzahl von ***N*** = ∞)

Freiheitsgrad

Der Freiheitsgrad ***f*** entspricht der Datenanzahl ***N*** minus Anzahl der hieraus bereits abgeleiteten, ebenfalls in die Rechnung eingehenden Größen.

Man kann demnach die Anzahl der Freiheitsgrade als die Zahl der Kontrollmessungen ansehen, die das aus einer Messung bereits gewonnene Ergebnis bestätigen sollen, z.B. ***f*** = ***N*** -1 bei der Standardabweichung eines Mittelwertes.

Bei der Berechnung einer linearen Kalibrierung ist ***f*** = ***N*** -2, da mindestens zwei Punkte für die Erstellung einer Gerade notwendig sind und alle anderen Messungen diese Ergebnisse bestätigen sollen.

Datenanzahl

Die Datenanzahl ***N*** ist die Anzahl der in die Rechnung eingehenden voneinander unabhängigen Einzeldaten ***xi*** innerhalb einer Messreihe.

Statistische Kenngrößen - Variationskoeffizient

Der Variationskoeffizient ***VK*** oder die relative Standardabweichung einer Serie von Messwerten ***xi*** ist der Quotient aus der Standardabweichung ***s*** und dem Mittelwert $\bar{x}$

Berechnungsformel:

$$VK = \frac{s}{\bar{x}}$$

oder in prozentualer Angabe:

$$VK = \frac{s}{\bar{x}} 100\,[\%]$$

Statistische Kenngrößen - Wiederholgrenze / Wiederholbarkeit

Der Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Wiederholbedingungen gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann.

(Das benutzte Symbol ist ***r***)

Die Wiederholgrenze ***r*** kann aus der Wiederholstandardabweichung ***Sy*** berechnet werden.

Für ***r*** gilt gemäß DIN ISO 5725 [3]: Wiederholgrenze ***r*** = 2,8 ***Sy***

wobei ***Sy*** als Schätzwert für die wahre Standardabweichung **σ*y*** zu betrachten ist.

Statistische Kenngrößen - Vertrauensbereich

Der Vertrauensbereich ***VBx*** (Konfidenzintervall) gibt an, innerhalb welcher Grenzen bei einem vorgegebenen statistischen Signifikanzniveau α und einem Freiheitsgrad ***f*** der geschätzte Mittelwert $\bar{x}$ liegen kann.

Berechnungsformel:

$$VB_x = \pm\, t_{\alpha,f}\, \frac{s}{\sqrt{N}}$$

s = Standardabweichung

Statistische Kenngrößen - T - Faktor

Der Student-Faktor t ist ein Faktor, der von dem Signifikanzniveau α und dem Freiheitsgrad f abhängig ist.

Er wird aus der t-Tabelle entnommen oder mittels eines Algorithmus berechnet.

Berechnungsformel:

$$t = t_{\alpha,f}$$

Messunsicherheit - Erweiterte Unsicherheit

Die Messunsicherheit kennzeichnet einen Bereich von Werten, die der Messgröße sinnvollerweise zugeordnet werden können.

Die Ermittlung der erweiterten Unsicherheit ***U*** erfolgt durch Multiplikation der Standardabweichung s mit dem Erweiterungsfaktor ***k***.

Die Wahrscheinlichkeit ***P***, auch Grad des Vertrauens genannt, gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass der Wert der Messgröße innerhalb eines Intervalls liegt

Berechnungsformel:

$$U = k * s$$

Ein mit dem Quatil ***k*** = 1,96 gebildetes Konfidenzintervall für einen Parameter der normalverteilten Zufallsgröße ***Y*** besitzt die Vertrauens-Wahrscheinlichkeit ***P*** = 95%.

k = 1,96 -> ***P*** = 95%

Im Allgemeinen kann ein Wert von ***k*** = 2 für den Erweiterungsfaktor verwendet werden, um einen Bereich zu definieren, der ein Vertrauensniveau von 95,45% hat.

k = 2 -> ***P*** = 95,45%.

Mit einem Faktor ***k*** = 3, entspricht das Vertrauensniveau 99.73 %. Dies setzt voraus, dass eine Normalverteilung gemäß dem Gesetz von Laplace-Gauß vorliegt.

k = 3 -> ***P*** = 99,73%

Erweiterungsfaktor ***k*** und zugehörige Wahrscheinlichkeit ***P*** (für normalverteilte Messwerte).

Erweiterungsfaktor *k*	Wahrscheinlichkeit *P*
1	68,27 %
1,645	90 %
1,96	95 %
2	95,45 %
2,576	99 %
3	99,73 %

Auswerteverfahren für den Messreihenvergleich

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Test auf Normalverteilung nach David

Ein schneller und einfacher Test auf Vorliegen einer Normalverteilung geht auf David zurück.

Hier dient als Prüfgröße das Verhältnis von Spannweite ***R*** und der Standardabweichung ***s***

Prüfgröße:

$$PG_D = \frac{R}{s}$$

Die systematische Untersuchung dieses Quotienten bei Stichproben mit ***N*** Daten, die einer normalverteilten Grundgesamtheit angehören, führt zu kritischen Schranken für diesen Test.

Hierbei ist zu beachten, daß jeweils eine obere und eine untere Schranke existiert.

Üblicherweise werden die numerischen Werte für diese Schranken für verschiedene Irrtumswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Datenzahl tabelliert.

Messreihenvergleich / Tests auf Normalverteilung / Geary

Test auf Normalverteilung nach Geary

Für eine Datenmenge läßt sich die mittlere absolute Abweichung ***d*** nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$d = \frac{1}{n}\sum\left|x_i - \bar{x}\right|$$

Als Prüfgröße ***PGG*** dient das Verhältnis ***d***/***s***, das auf gleiches ***N*** korrigiert wird:

$$PG_G = \frac{d}{s}\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{N-1}}$$

Dieser Wert muß zwischen folgenden Grenzen liegen:

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} - \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}\sqrt{\frac{N-1}{N}} \text{ und } \sqrt{\frac{2}{\pi}} + \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}\sqrt{\frac{N-1}{N}}$$

Prüfgröße

Die Prüfgröße ***PG*** wird nach den Gleichungen der statistischen Prüfverfahren berechnet. Sie ist in einem Zusammenhang mit einer Nullhypothese und einer Gegenhypothese zu sehen.

Anhand der Prüfgröße wird entschieden, ob eine Hypothese anerkannt oder abgelehnt wird.

Statistische Prüfverfahren

Statistische Prüfverfahren werden zur Interpretation von Analysenwerten herangezogen.

Sie geben eine von der persönlichen Meinung unbeeinflußte Antwort, ob sich beispielsweise zwei Standardabweichungen oder zwei Mittelwerte statistisch voneinander unterscheiden.

Die Entscheidung wird anhand entsprechender statistischer Schätzwerte getroffen, die aus den Messergebnissen der zu untersuchenden Grundgesamtheit gewonnen wurden.

Da der Wert des geschätzten Parameters gewissen zufälligen Schwankungen unterliegt, besteht auch eine gewisse Irrtumswahrscheinlichkeit für die getroffene Entscheidung.

Es ist allgemein darauf hinzuweisen, daß ein Test auf gewissen Voraussetzungen basiert, die zu erfüllen sind (z.B. Unabhängigkeit der Daten voneinander, Normalverteilung o.ä.).

Test auf Normalverteilung nach Kolmogoroff - Smirnov

Der Test von Kolmogoroff und Smirnov prüft die Anpassung einer beobachteten an eine theoretisch erwartete Verteilung.

Dieser Test ist verteilungsunabhängig.

Besonders beim Vorliegen kleiner Stichprobenumfänge entdeckt der Kolmogoroff-Smirnov eher Abweichungen von der Normalverteilung.

Man bestimmt die unter der Nullhypothese erwarteten absoluten Häufigkeiten ***E***, bildet die Summenhäufigkeiten dieser Werte ***FE*** und der beobachteten absoluten Häufigkeiten ***B***, also ***FB***, bildet die Differenzen ***FB*** - ***FE*** und dividiert die absolut größte Differenz durch den Stichprobenumfang ***n***.

$$\hat{D} = \frac{\max\left|F_B - F_E\right|}{n}$$

Diese Prüfgröße wird anhand von tabellierten kritischen Werte beurteilt:

Eine beobachtete Prüfgröße, die den Tabellenwert erreicht oder überschreitet, ist auf dem entsprechenden Niveau statistisch signifikant. D.h. es liegt keine Normalverteilung vor.

Test auf Normalverteilung nach Chi - Quadrat

Das Grundprinzip beim Chi Quadrat- Anpassungstest ist recht einfach:

Man klassiert die Stichprobe, berechnet sich aus der angenommenen Verteilungsfunktion die theoretisch zu den Klassen gehörenden Wahrscheinlichkeiten (Erwartungswerte) und vergleicht diese mit den Klassenhäufigkeiten der gegebenen Stichprobe (Beobachtungswerte).

Voraussetzungen:

- Alle Erwartungswerte müssen größer als 1 sein.
- Es dürfen nicht mehr als 20% aller Erwartungswerte kleiner als 5 sein.
- Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 40 betragen.

Nullhypothese: *Ho*

Die Stichprobe stammt aus der angenommenen Verteilung (z. B. Normalverteilung)

Alternativhypothese: *H1*

Die Stichprobe stammt **nicht** aus einer Normalverteilung.

Die Nullhypothese wird zugunsten der Alternativhypothese verworfen falls:

$$\sum \frac{(Beobachtungswert\text{-}Erwartungswert)^2}{Erwartungswert} \rangle CHI^2_{f,1-\alpha}$$

f = k-a -1
k = Klassenzahl
a = Anzahl der unbekannten Parameter die mit Hilfe der Stichprobe geschätzt wurden

Beim Test auf Normalverteilung ist $\alpha = 2$ wenn die Kennwerte der Datenmenge für Mittelwerte und Standardabweichung gleichzeitig die Schätzwerte für μ und σ der Grundgesamtheit sind. Das ist in der Regel gegeben.

Auswerteverfahren für den Messreihenvergleich

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Trendtest nach von Neumann

Bei diesem Trendtest berechnet man zunächst die Summe der quadrierten Abweichungen aufeinanderfolgender Daten ***Sd*** nach:

$$S_d = \sum (x_{i+1} - x_i)$$

Liegen trendfreie Zufallsvariablen einer Normalverteilung ***X*** = ***N*** (***x***, ***s²***) vor, so ist ***Sd*** ungefähr doppelt so groß wie ***s*** bzw. ***Sd*** / (***N*** -1) >> 2 ***s²***. Sobald ein Trend vorliegt, werden im Mittel aufeinanderfolgende Differenzen kleiner und damit ***Sd*** < 2 ***s***. Hieraus resultiert die Prüfgröße ***PGN*** nach:

$$PG_N = \frac{S_d}{s}$$

Als Schranke für den Trendtest nach von Neumann kann man ***VN*** unter Zuhilfenahme der Schranke der Normalverteilung ***Zα*** nach folgender Gleichung berechnen:

$$V_N = 2 - 2z_\alpha \frac{\sqrt{N-2}}{\sqrt{(N-1)(N+1)}}$$

Trendtest nach Wallis-Moore

Beim diesem Trendtest handelt es sich um einen Phasenhäufigkeitstest.

Einen Bereich aufeinanderfolgender Differenzen mit gleichem Vorzeichen bezeichnet man als Phase.

Aus der Anzahl der Phasen ***p*** läßt sich eine Prüfgröße ***PGWM*** nach der unten angegebenen Gleichung berechnen.

Der Test läßt die Anfangs- und Endphase außer Betracht, deshalb steht in der Gleichung ***p*** -2.

Berechnungsformel:

$$PG_{WM} = \frac{\left(\left|p-2-\frac{2N-7}{3}\right|-\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{(16N-29)}{90}}}$$

Diese Prüfgröße ***PGWM*** läßt sich direkt mit der Standardnormalverteilung vergleichen.

Gilt hierbei ***TWM*** >$Z\alpha$ / 2, so ist die Nullhypothese ***Ho*** zu verwerfen.

Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 10 betragen.

Trendtest nach Cox-Stuart

Beim diesem Trendtest handelt es sich um einen Vorzeichentrendtest.

Liegen ***N*** Messwerte vor, so werden diese in drei Gruppen mit jeweils ***N***/3 Daten aufgeteilt.

Ist ***N*** nicht durch 3 teilbar, so wird die mittlere Gruppe entsprechend verringert.

Verglichen wird die erste und dritte Gruppe, wobei elementweise die Vorzeichen der Differenzen gebildet werden.

Dabei wird die Anzahl der positiven Vorzeichen mit ***N+***, die der negativen mit ***N-*** bezeichnet.

Ist ***N+*** > ***N-***, so besteht der Verdacht eines positiven, bei ***N-*** > ***N+*** eines negativen Trends.

Bezeichnet man die Anzahl der überwiegenden Vorzeichen mit ***Nh***, so berechnet sich die Prüfgröße ***PGCS*** wie folgt:

$$PG_{cs} = \frac{\left(\left|N_h - \frac{N}{6}\right| - \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{N}{12}}}$$

Ist ***PGCS*** >Z_{α} / 2, so ist die Nullhypothese ***Ho*** zu verwerfen.

Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 10 betragen.

Auswerteverfahren für den Messreihenvergleich

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Ausreißertest nach 4 - Sigma

Liegen mehr als zehn Messungen vor, so gilt überschlägig der Wert als Ausreißer, wenn er mehr als vierfache Standardabweichung (***4****sdv(y)***) vom Mittelwert entfernt liegt.

Im Intervall ***4*** liegen bei einer Normalverteilung 99,99 % aller Werte.

Somit kann mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß ein Wert außerhalb des (***4*** Bereichs) ein Ausreißer ist.

Ausreißertest nach Grubbs

Das Aufdecken einzelner Ausreißerwerte kann z.B. nach dem Grubbs-Test erfolgen.

Hierzu werden zunächst der Mittelwert $\bar{x}$ und die Standardabweichung ***s*** der Messdaten berechnet.

Aus der Datenmenge wird derjenige Werte ***x**** mit der größten Differenz zum Mittelwert gesucht und nach der folgenden Bedingungsgleichung getestet:

$$PG_G = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s}$$

Die Prüfgröße ***PGG*** wird mit dem Grubbs-Tabellenwert ***rM***(***N***,***P%***) verglichen, der seinerseits von der Anzahl ***N*** der Daten und der Irrtumswahrscheinlichkeit α abhängt.

Ist die Prüfgröße größer als ***rM***, so wird der untersuchte Datenwert angezeigt.

Weitere ausreißerverdächtige Einzeldaten werden mit jeweils neu berechnetem Mittelwert und Standardabweichung nacheinander getestet.

Für die Datenzahl gilt: 4 **>** *N* **<** 147.

Ausreißertest nach Dixon

Beim Ausreißertest nach Dixon wird getestet, ob ein verdächtigter Ausreißer einer Grundgesamtheit angehört oder nicht.

Ermittlung der Prüfgröße

Die Messwerte ***X*** werden aufsteigend geordnet.

Ermittlung folgender Werte:

kleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X1***)
zweitkleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X2***)
drittkleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X3***)
größter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg***)
zweitgrößter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg-1***)
drittgrößter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg-2***)

a) Liegt ***n*** im Bereich 3-7, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_2 - x_1}{x_g - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-1}}{x_g - x_1}$$

b) Liegt ***n*** im Bereich 8-10, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_2 - x_1}{x_{g-1} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-1}}{x_g - x_2}$$

c) Liegt ***n*** im Bereich 11-13, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_3 - x_1}{x_{g-1} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-2}}{x_g - x_2}$$

d) Liegt ***n*** im Bereich 14-29, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_3 - x_1}{x_{g-2} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-2}}{x_g - x_3}$$

Die Prüfgröße ist der größere der beiden nach a) bzw. b, c, d) ermittelten Quotienten.
Vergleich der Prüfgröße mit dem zu ***n*** gehörenden Tabellenwert.

Wenn der Wert der Prüfgröße größer als der Tabellenwert ist, wird - sofern der erste der beide Quotienten größer ist - der kleinste Messwert als Ausreißer betrachtet, andernfalls der Größte.

Ausreißertest nach Nalimov

Ein bewährter Test ist der Nalimov-Ausreißertest.

Es werden mindestens drei Wiederholungs- oder Vergleichsmessungen benötigt.

Nach der Formel

$$y^* = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s} * \sqrt{\frac{n}{n-1}}$$

wird ***r**** für den ausreißerverdächtigen Wert ***x**** berechnet und mit dem Wert in der Tabelle verglichen.

Der ausreißerverdächtigen Wert x* ist der Wert mit der größten Abweichung von Mittelwert.

Ist ***r**** größer r (95), so gilt dieser Wert wahrscheinlich als Ausreißer.

Für ***r**** zwischen r (99) und r (99,9) ist dieser Wert signifikant ein Ausreißer, größer r (99,9) ist er hochsignifikant ein Ausreißer.

Leerwertmethode in der Schnellschätzung der DIN 32645

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze werden aus der Unsicherheit des Leerwertes berechnet.

Die Leerprobe ist unter Idealbedingungen eine Probe, welche den nachzuweisenden oder den zu bestimmenden Bestandteil nicht enthält, sonst aber mit der Analysenprobe übereinstimmt.

Unter realen Bedingungen ist die Leerprobe eine Probe, welche nur einen sehr geringen Gehalt an dem gesuchtem Bestandteil aufweist und der restlichen Zusammensetzung der Analysenprobe (Matrix) möglichst nahe kommt.

Bei symmetrischen Verteilungen ist der Leerwert der arithmetische Mittelwert $\bar{x}$ von Messwerten der Leerprobe.

Diesem Leerwert als gleichwertig betrachtet wird der Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion, die aus Kalibrierdaten berechnet wird.

Bei der Anwendung der Leerwertmethode ist vom jeweiligen Messwert der Leerwert abzuziehen.

Berechnungsformel:

Nachweisgrenze:

$$x_{(NG)} = t_{f,\alpha} \sqrt{1+\frac{1}{N}} \times \frac{s}{b}$$

Bestimmungsgrenze:

$$x_{(BG)} = kt_{f,\alpha} \sqrt{1+\frac{1}{N}} \frac{s}{b}$$

t = T- Faktor
s = Standardabweichung
b = aus den Kalibrierdaten bekannte Steigung
k = 3 (Relative Ergebnisunsicherheit von 33.3% auf vorgegebenen Signifikanzniveau)

Sie können folgende Werte für ***k*** auswählen:

- 20% -> ***k = 5***
- 25% -> ***k = 4***
- 33% -> ***k = 3***
- 50% -> ***k = 2***

Signifikanz

Das Signifikanzniveau α gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine bestimmte Aussage nicht zutreffend ist (Irrtumswahrscheinlichkeit).

Bezogen auf den 'Vertrauensbereich des Mittelwertes' bedeutet z.B. die Vereinbarung von α = 5%, daß der gesuchte 'Erwartungswert' μ in 5% aller Fälle außerhalb des Bereiches (Mittelwert $\bar{x} \pm$ Vertrauensbereich ***VBx***) um den gefundenen Mittelwert $\bar{x}$ einer Reihe von Parallelbestimmungen derselben Probe erwarten werden kann.

Je kleiner der Wert von α gewählt wird, desto größer wird der Wert für den Vertrauensbereich ***VBx***

D.h. um so weiter ist der Bereich, in dem der wahre Wert zu erwarten ist.

Auswerteverfahren für den Messreihenvergleich

Tests

- F-Test zum Vergleich zweier Varianzen
- t -Test zum Vergleich zweier Mittelwerte
- t -Test zum Vergleich mit einem Sollwert
- t-Test zum Vergleich mit einem Grenzwert
- Wilcoxon - Test

Tests - F-Test zum Vergleich zweier Varianzen

Beim t -Test wird unterschieden, ob die Varianzen der beiden Stichproben gleich sind oder nicht.

Demzufolge gibt es auch zwei mathematische Ansätze.

Mit Hilfe eines F-Tests kann geklärt werden, ob beide Varianzen unterschiedlich sind.

Dieser Test ist nicht sehr aufwendig.

Es werden lediglich die Varianzen der beiden Stichproben durcheinander dividiert.

Hierbei sei ***S1*** die größere Varianz:

Es gilt die Prüfgröße ***PG***:

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

Dieser Quotient wird gegen den Tabellenwert geprüft.

Wichtig ist hierbei allerdings die Fragestellung:

Weiß ich schon vor der Datengewinnung, welche Datenreihe die größere Varianz hat?

Ist dem so, liegt ein einseitiger F-Test vor.

Ist nicht bekannt, welche Datenreihe die größere Varianz haben wird, der zweiseitige Test.

Den Tabellenwert erhalte ich über die Freiheitsgrade:

$$\nu_1 = n_1 - 1$$

$$\nu_2 = n_2 - 1$$

Wobei ***n1*** und ***n2*** die Anzahl der Messwerte in der jeweiligen Datenreihe sind.

Tests - t-Test zum Vergleich zweier Mittelwerte

Gleiche Varianzen:

Sind die Varianzen der beiden Stichproben gleich, wird die Prüfgröße ***PG*** über:

$$PG = \frac{\overline{x_1} - \overline{x_2}}{\sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2}\left[\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2}\right]}}$$

ermittelt.

Der Freiheitsgrad, zu dem der Tabellenwert abgelesen wird ergibt sich aus:

$$\nu = n_1 + n_2 - 2$$

Ungleiche Varianzen:

Sind die Varianzen nicht gleich, werden Prüfgröße und Freiheitsgrad wie folgt ermittelt:

$$PG = \frac{\overline{x_1} - \overline{x_2}}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1}+\frac{s_2^2}{n_2}}}$$

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

Diese ***PG*** wird gegen den Tabellenwert geprüft.

Tests - t-Test zum Vergleich mit einem Sollwert

Oftmals steht man vor folgender Problemstellung:

Ein Produkt soll eine vorgegebene Spezifikation erfüllen.

Das analytische Ergebnis muß also auf folgende Fragestellung

$$\bar{y} = y_{soll}$$

überprüft werden.

Es gilt die Prüfgröße ***PG***:

$$PG = \frac{|\bar{y} - y_{soll}|}{sdv(y)} \sqrt{n}$$

Diese ***PG*** gegen den Tabellenwert geprüft.

Tests - t-Test zum Vergleich mit einem Grenzwert

Oftmals steht man vor folgender Problemstellung:

Ein Produkt soll eine vorgegebene Spezifikation erfüllen.

Das analytische Ergebnis muß also auf folgende Fragestellung

$$\bar{y} = y_{grenzwert}$$

überprüft werden.

Es gilt die Prüfgröße ***PG***:

$$PG = \frac{|\bar{y} - y_{grenzwert}|}{sdv(y)} \sqrt{n}$$

Diese ***PG*** gegen den Tabellenwert geprüft.

Vergleich zweier unabhängiger Stichproben - Mann-Whitney-Wilcoxon-Test (U-Test)

Der Mann-Whitney-Wilcoxon-Test ist ein nichtparametrischer Test zum Vergleich zweier unverbundener Stichproben quantitativer Merkmale.

Die Prüfgröße des Tests wird aus den Rangzahlen der Stichproben berechnet.

Der analoge parametrische Test ist der t-Test für unverbundene Stichproben.

Voraussetzung:

Die Einzelwerte ***xi*** und ***xj*** von zwei voneinander unabhängigen Stichproben A und B mit den Umfängen ***n*** und ***m***.

Die Stichprobenwerte müssen nicht normalverteilt sein, jedoch stetig. In beiden Stichproben treten keine identischen Werte für ***x*** auf.

Nullhypothese:

a) einseitiger Test mit ***H0***: Der Median einer Probe ist größer als der der anderen.

$$\tilde{x}_A > \tilde{x}_B$$

b) zweiseitiger Test mit ***H0***: Der Median beider Stichproben ist gleich.

$$\tilde{x}_A \approx \tilde{x}_B$$

Gegeben:

Anzahl der Messwerte

Messreihenvergleich / Tests / Wilcoxon - Test

Vorgehen:

1) Die n = ***n*** + ***m*** Messwerte aus beiden Stichproben werden ihrer numerischen Rangfolge nach sortiert und nummeriert.

2) Die Rangsummen beider Stichproben ***R1*** und ***R2*** werden berechnet (wobei ***R1*** mit n Messwerten die größere ist)

3) Berechnung der Testgröße ***U***:

$$U_1 = n \cdot m + \frac{n \cdot (n+1)}{2} - R_1$$

$$U_2 = n \cdot m + \frac{m \cdot (m+1)}{2} - R_2$$

4) Kontrolle: Für die Summe der Prüfgrößen gilt: ***U1 + U2 = m * n***.

5) Man wähle das Signifikanzniveau des Tests ***α***

6) Man suche den Tabellenwert für den kritischen Wert von ***U***:

bei a) ***U krit, n, α, einseitig***

bei b) ***U krit, n, α, zweiseitig***

Testanweisung:

Die Hypothese (***H0***) wird verworfen (mit der Signifikanz ***α***), wenn gilt:

bei a) ***U1 < U krit, n, α, einseitig***

bei b) ***U1 oder U2 > U krit, n, α, zweiseitig***

Testergebnis:

H0 wird angenommen
H0 wird verworfen

Gleichwertigkeit / Berechnung der Gleichwertigkeit

Analysenergebnisse sind gleichwertig, wenn bei Proben verschiedener Matrices die Orthogonalregression der Ergebnisse der Verfahren keine proportional- und konstantsystematischen Abweichungen aufweist.

Valoo führt folgende Tests durch:

Vergleich in verschiedenen Matrices mit realen Proben (Variante 1)

- Test auf 'Störer' nach Grubbs
- Orthogonalregression mit X^2-Test (proportional-systematische Abweichungen)
- Orthogonalregression mit verbundenem t-Test (konstant-system. Abweichungen)

Vergleich in verschiedenen Matrices mit realen Proben (Variante 2)

- Test auf 'Störer' nach Grubbs
- Verbundener t-Test

Vorgehensweise bei der Orthogonalregression

Bedingungen:

- Mindestens ***N = 30***
- ***XRmax*** >= 5-mal ***XRmin*** und <= 100 -mal ***XRmin***
- Wenn das höchste Ergebnis weniger als das 5-fache des niedrigsten beträgt, muss die Differenzenmethode angewandt werden, bei mehr als dem 100-fachen wird der Vergleichsbereich geteilt.

Mittels Grubbs-Ausreißertest darf maximal ein Wertepaar-Ausreißer beseitigt werden mit:

N = Anzahl realer Proben unterschiedlicher Matrix und Stoffmengengehaltes
XRmax = höchstes Analysenergebnis des Referenzverfahrens
XRmin = niedrigste Analysenergebnis des Referenzverfahrens

Aus jedem Wertepaar wird ein Quotient Q berechnet:

$$Q_i = \frac{x_{Vi}}{x_{Ri}}$$

a) Ermittlung von Wertepaar-Ausreißern

Wertepaar-Ausreißer werden durch Grubbs-Test der Quotienten der einzelnen Wertepaare aus den jeweiligen Analysenwerten ermittelt (Q* ist ein ausreißerverdächtiger Quotient):

$$PG = \frac{|Q^* - \bar{Q}|}{S_Q}$$

mit

$$\bar{Q} = \frac{\sum Q_i}{N}$$

und

$$s_Q = \sqrt{\frac{\sum (Q_i - \bar{Q})^2}{N - 1}}$$

Die Prüfgröße PGG wird mit dem Grubbs-Tabellenwert rM(N,P%) verglichen, der seinerseits von der Anzahl N der Daten und der Irrtumswahrscheinlichkeit á abhängt.

Ist die Prüfgröße größer als rM, so wird der untersuchte Datenwert angezeigt.

Mittelwert und Standardabweichung werden aus dem verbliebenen Datensatz neu berechnet.

Weitere ausreißerverdächtige Einzeldaten sind ebenfalls nach dem beschriebenen Verfahren zu prüfen.

Tritt ein solcher Wertepaar-Ausreißer auf, ist es zulässig, dieses Wertepaar aus der Orthogonalregression zu entfernen (maximal ein Wertepaar).

In der Dokumentation ist dieses Wertepaar jedoch aufzuführen und als Wertepaar-Ausreißer zu klassifizieren.

Dabei müssen Randbedingungen (z. B. Matrixtyp, eventuelle Ursachen für die Abweichungen etc.) dokumentiert und kommentiert werden.

b) Berechnung der Geradengleichung

Im Gegensatz zur einfachen linearen Regression, bei der nur die y-Werte als mit Fehlern behaftet angesehen werden, gelten bei der Orthogonalregression x- und y-Werte als fehlerbehaftet.

Dementsprechend werden Steigung und Achsenabschnitt nach anderen Formeln berechnet.

Im Idealfall ergibt sich bei der Orthogonalregression eine Gerade mit der Steigung b = 1 und dem Achsenabschnitt a = 0

Bei der Gleichwertigkeitsprüfung werden die Ergebnisse des Referenzverfahrens auf der Abszisse, die des Vergleichsverfahrens auf der Ordinate dargestellt.

Die Geradengleichung: y = a + bx wird somit zu xV= a + bxR

Steigung:

$$b = \frac{s_V}{s_R}$$

mit

$$s_V = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum(x_{Vi} - \bar{x}_V)^2}$$

und

$$s_R = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum(x_{Ri} - \bar{x}_R)^2}$$

Achsenabschnitt:

$$a = \bar{x}_V - b \cdot \bar{x}_R$$

c) Prüfung auf proportional-systematische Abweichungen: X^2-Test

Prüfgröße:

$$X^2 = N \cdot ln\left(\frac{s^4 - s_{RV}^4}{s_R^2 s_v^2 - s_{RV}^4}\right)$$

mit

$$s = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot (s_R^2 - s_V^2)}$$

und

$$s_{RV} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_{Ri} - \bar{x}_R)(x_{Vi} - \bar{x}_V)}$$

Ist X^2 >3,8, 6,63 bzw. 10,83 liegt mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%, 1% bzw. 0,1% keine proportional-systematische Abweichung vor.

d) Prüfung auf konstant-systematische Abweichungen

Liegt eine konstant-systematische Abweichung vor, ist die Regressionsgerade gegenüber der Winkelhalbierenden parallel verschoben.

Die Verschiebung entspricht der Differenz der Mittelwerte (Bias):

Verschiebung:

$$\bar{D} = \bar{x}_V - \bar{x}_R$$

Das Vorliegen einer konstant-systematischen Abweichung wird mittels des verbundenen t-Tests geprüft.

Verbundener t-Test:

$$PG = \frac{|\bar{x} - \bar{y}|}{S_D}\sqrt{N}$$

mit

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum(D_i - \bar{D})^2}$$

Ist PG <= t(f=N-1; α) liegt keine konstant-systematische Abweichung vor.

Vorgehensweise bei der Differenzenmethode

Bedingungen:

Mindestens N = 30

Es können jeweils Einfach- oder Mehrfachbestimmungen durchgeführt werden, aber die Zahl der Wiederholbestimmungen muss bei beiden Verfahren gleich sein.

Bei Mehrfachbestimmungen werden die beiden Mittelwerte als Wertepaar verwandt.

Für jedes Wertepaar wird die Differenz berechnet:

Einzeldifferenz Di = XRi - Xvi

Das niedrigste und das höchste Endergebnis des Referenzverfahrens dürfen höchstens um den Faktor 5 differieren.

Es erfolgt keine Einteilung in Konzentrationsklassen.

Maximal darf ein Ausreißerpaar beseitigt werden.

a) Ermittlung von Wertepaar-Ausreißern

Wertepaar-Ausreißer werden durch Grubbs-Test der Differenzen D, der einzelnen Wertepaare aus den jeweiligen Analysenwerten ermittelt (D* ist eine ausreißerverdächtige Differenz).

Mittlere Differenz:

$$\overline{D} = \frac{\sum D_i}{N}$$

Grubbs-Test:

$$PG = \frac{|D^* - \overline{D}|}{S_D}$$

mit

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (D_i - \overline{D})^2}$$

Die Prüfgröße wird mit dem Tabellenwert rM (f = N; P = 95 %) verglichen.

Ist PG größer als der Tabellenwert, muss die geprüfte Differenz als Ausreißer eliminiert werden.

Mittelwert und Standardabweichung werden aus dem verbliebenen Datensatz neu berechnet.

Weitere ausreißerverdächtige Einzeldaten sind ebenfalls nach dem beschriebenen Verfahren zu prüfen.

Höchstens ein Wertepaar darf aus der Auswertung nach der Differenzenmethode entfernt werden.

In der Dokumentation ist dieses Wertepaar jedoch aufzuführen und als Wertepaar-Ausreißer zu klassifizieren.

Dabei müssen Randbedingungen (z.B. Matrixtyp, eventuelle Ursachen für die Abweichungen etc.) dokumentiert und kommentiert werden.

b) Nachweis der Gleichwertigkeit mit dem verbundenen t-Test

Für den Test auf Gleichwertigkeit wird die Prüfgröße nach folgender Gleichung berechnet:

$$PG = \frac{|\bar{D}|}{S_D} \cdot \sqrt{N}$$

Ist PG <= t(f=N-1; α) liegt kein signifikanter Unterschied vor.

Die Ergebnisse sind gleichwertig.

Auswerteverfahren für die Standardaddition

Kalibrierfunktionen

- Ermittlung der Aufstockkonzentrationen
- Herstellung der Standardlösungen
- Lineare Regressionsanalyse und Auswertung

Systematische Abweichungen

- Proportionale Abweichungen
- F-Test - Vergleich der Varianzen
- t -Test - Vergleich der Steigungen

Wiederfindungsfunktion

- Verfahrensschritte und Matrixeinflüsse
- Kontrolle der Analysenpräzision - F-Test
- Prüfung auf systematische Abweichungen

Signifikanzniveau

- Vertrauensbereich der Regressionskurve

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

Auswerteverfahren für die Standardaddition

Kalibrierfunktionen

- Ermittlung der Aufstockkonzentrationen
- Herstellung der Standardlösungen
- Lineare Regressionsanalyse und Auswertung

Kalibrierfunktionen - Ermittlung der Aufstockkonzentrationen

Die Aufstockung der Probe soll nach Möglichkeit so erfolgen, daß dabei die Probenkonzentration verdoppelt wird.

Dafür wird zunächst der Messwert ***Y0*** der Urprobe bestimmt und der Probengehalt ***X0*** mittels der bekannten Kalibrierfunktion geschätzt.

Die Urprobe wird danach in 4 äquidistanten Konzentrationsschritten aufgestockt, so daß die maximal zugesetzte Aufstockkonzentration ***XA4*** z.B. gleich ***X0*** ist.

Hierbei ist darauf zu achten, daß die Konzentration der am höchsten aufgestockten Probe (***X0 + XA4***) innerhalb des Arbeitsbereiches der linearen Kalibrierfunktion liegt.

Anmerkung:

Der Vorschlag, bei der Standardaddition in der Routine 4 Aufstockkonzentrationen zu verwenden, stellt einen Kompromiß zwischen der gewünschten Genauigkeit des Analysenergebnisses und dem noch in der Routine vertretbaren Aufwand dar.

Kalibrierfunktionen - Herstellung der Standardlösungen

Die Standardlösung sollte so beschaffen sein, daß die Aufstockung in volumengleichen Schritten vorgenommen werden kann.

D.h. das erste Aufstockvolumen ***Vs*** erhöht die Konzentration um ***XA1.***

Das zweite Aufstockvolumen 2.***Vs*** die Konzentration um ***XA2*** = 2.***XA1*** usw.

Die Standardlösungen mit der zu bestimmenden Substanz werden so angefertigt, daß die Aufstockvolumina möglichst gering im Verhältnis zum Probenvolumen bleiben, um Matrixveränderungen zu vermeiden.

Hinweis:

Es ist empfehlenswert, bei der Aufstockung nach jedem Additionsschritt mit dem Lösungsmittel (z.B. dest. Wasser) auf ein konstantes Probenvolumen aufzufüllen.

Bestimmung der Messwerte (Y0 ,YA1 ,YA2...)

Für die nach der obigen Forderungen hergestellten Aufstockproben werden die Informationswerte ***Y0*** ,***YA1*** bis ***YA4*** bestimmt.

Ebenso wird eine Blindwertmessung durchgeführt.

Kalibrierfunktionen - Lineare Regressionsanalyse und Auswertung

Aus den 5 Wertepaaren der Aufstockkonzentrationen wird nach den Regeln der einfachen linearen Regression eine Aufstockkalibrierfunktion mit dem dazugehörenden Prognosenintervall berechnet.

Die Aufstockkalibrierfunktion einschließlich Prognoseintervall wird auf die Abszisse extrapoliert.

Für die Berechnung der gesuchten Konzentration $\hat{x}$ wird zusätzlich der Blindmesswert ***YB*** benötigt.

Er entspricht dem y -Achsenabschnitt α der Kalibrierfunktion oder dem direkt gemessenen Blindwert.

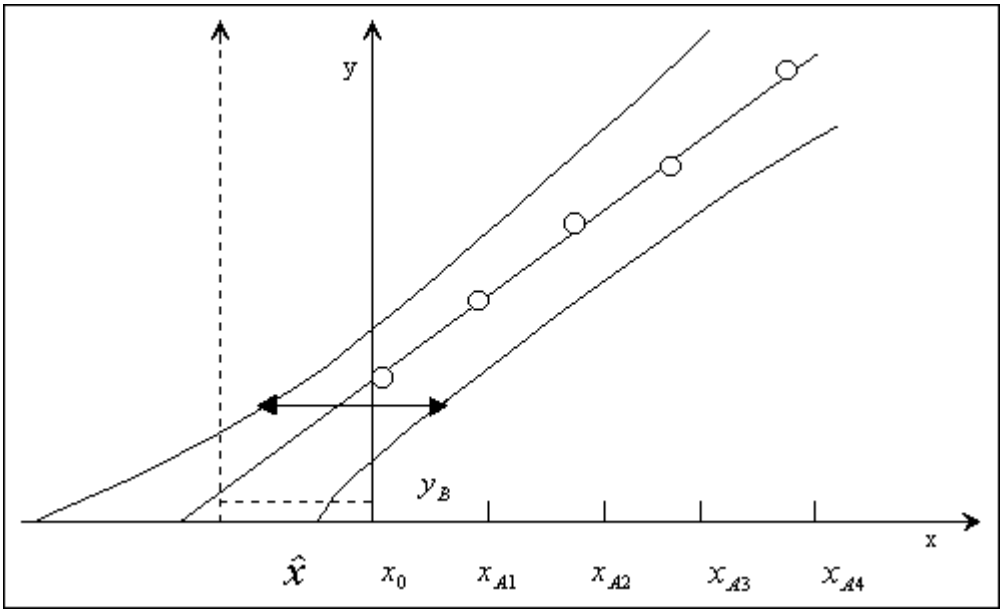
Ersteres ist dann vorzuziehen, wenn kein Kontrollprogramm der Blindwertstreuung durchgeführt wird.

Durch diesen Blindmesswert ***YB*** wird eine Parallele zur Abszisse gezogen.

Im Schnittpunkt dieser Parallelen mit der Aufstockkalibrierfunktion liegt der gesuchte Wert $\hat{x}$ = Konzentration der Originalprobe.

Obwohl nach dieser Berechnung die Konzentration ein negatives Vorzeichen (- $\hat{x}$) besitzt, wird als Ergebnis deren Betrag angegeben.

Da das Analysenergebnis $\hat{x}$ nur durch eine lineare Koordinatenverschiebung (y nach y´), jedoch nicht durch eine Extrapolation auf den - Schätzwert y´= 0 - gewonnen wird, ist das Prognoseintervall an der Stelle $\hat{y}$***0*** bzw. ***X0*** zu berechnen.



Das Analysenergebnis besitzt ein relativ breites Prognoseintervall, da die Konzentration der Originalprobe der niedrigsten Arbeitsmengen für die Aufstockkalibrierung entspricht und die Hyperbeläste hier stärker divergieren.

Aufstockkalibrierfunktion:

$$y = \hat{y}_0 + b_A x$$

ŷ0 = Achsenabschnitt der Aufstockkalibrierfunktion

Probenkonzentration:

$$\hat{x} = \frac{\hat{y}_0 - y_B}{b_A}$$

Der Vertrauensbereich wird an der Stelle *ŷ*0 berechnet:

$$VB(\hat{x}) = \frac{s_y}{b_A} \; t_{f\alpha} \; \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(\hat{y}_0 - \bar{y})}{b_A^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

mit ***f*** = ***N*** -2

Auswerteverfahren für die Standardaddition

Systematische Abweichungen

- Proportionale Abweichungen
- F-Test - Vergleich der Varianzen
- t -Test - Vergleich der Steigungen

Systematische Abweichungen - Proportionale systematische Abweichungen

Proportionale systematische Abweichungen sind abhängig von der Konzentration der zu bestimmenden Komponente.

Sie können sehr einfach über eine Aufstockung aufgezeigt und behoben werden.

Mittels des Verfahrens der Standardaddition wird eine Kalibrierung direkt in der Probenmatrix vorgenommen.

Die Steigung der neuen Kalibrierfunktion sollte, falls kein Matrixeffekt vorhanden ist, der in der wässrigen Lösung entsprechen.

Dem gegenüber weisen unterschiedliche Steigungen der Kalibrierfunktionen auf einen proportionalen systematischen Fehler hin.

Um eine proportionale systematische Störung statistisch signifikant nachzuweisen, sollte mittels eines Mittelwert-t-Tests ein Vergleich der Steigungen der Kalibrier- und der Aufstockkalibrierfunktion vorgenommen werden.

Hierzu müssen die Standardabweichungen der Steigungen zunächst über einen F-Test auf Gleichheit geprüft werden.

Systematische Abweichungen - F-Test - Vergleich der Varianzen der Steigungen

Beim t -Test wird unterschieden, ob die Varianzen der beiden Steigungen (***b1*** und ***b2***) gleich sind oder nicht.

Demzufolge gibt es auch zwei mathematische Ansätze.

Mit Hilfe eines F-Tests kann geklärt werden, ob beide Varianzen unterschiedlich sind.

Dieser Test ist nicht sehr aufwendig.

Es werden lediglich die Varianzen der beiden Steigungen durcheinander dividiert.

Hierbei sei ***S1*** die größere Varianz:

Es gilt die Prüfgröße ***PG***:

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

Dieser Quotient wird gegen den Tabellenwert geprüft.

Es liegt ein einseitiger F-Test vor, da man überprüfen will, ob eine Varianz größer oder kleiner ist.

Den Tabellenwert erhalte ich über die Freiheitsgrade:

$$\nu_1 = n_1 - 1$$

$$\nu_2 = n_2 - 1$$

Wobei ***n1*** und ***n2*** die Anzahl der Messwerte in der jeweiligen Kalibrierung sind.

Systematische Abweichungen - t-Test - Vergleich der Steigungen von zwei Geraden

Gleiche Varianzen:

Sind die Varianzen der beiden Steigungen gleich, wird die Prüfgröße ***PG*** über:

$$PG = \frac{b_1 - b_2}{\sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2}\left[\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2}\right]}}$$

ermittelt.

Der Freiheitsgrad, zu dem der Tabellenwert abgelesen wird ergibt sich aus:

$$\nu = n_1 + n_2 - 2$$

Es liegt ein zweiseitiger t -Test vor, da man überprüfen will, ob die Steigungen gleich sind oder nicht.

Ungleiche Varianzen:

Sind die Varianzen nicht gleich, werden Prüfgröße und Freiheitsgrad wie folgt ermittelt:

$$PG = \frac{b_1 - b_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

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

Diese ***PG*** wird gegen den Tabellenwert geprüft.

Auswerteverfahren für die Standardaddition

Wiederfindungsfunktion

- Verfahrensschritte und Matrixeinflüsse
- Kontrolle der Analysenpräzision - F-Test
- Prüfung auf systematische Abweichungen

Wiederfindungsfunktion - Überprüfung einzelner Verfahrensschritte / Matrixeinflüsse

Ein wesentliches Gütekriterium eines Analysenverfahrens ist dessen Anwendbarkeit auf natürliche Proben.

Daher kann insbesondere vom Methodenentwickler erwartet werden, daß er das Verfahren auf Beeinflussungen durch einerseits notwendige zusätzliche Verfahrensschritte wie z.B. Probenaufschluß, Probenextraktion , andererseits Interferenzen oder Matrixeffekte hin untersucht.

Hierbei sollte typische Matrizes (z.B. reales Oberflächenwasser typischer Zusammensetzung) ausgewählt werden.

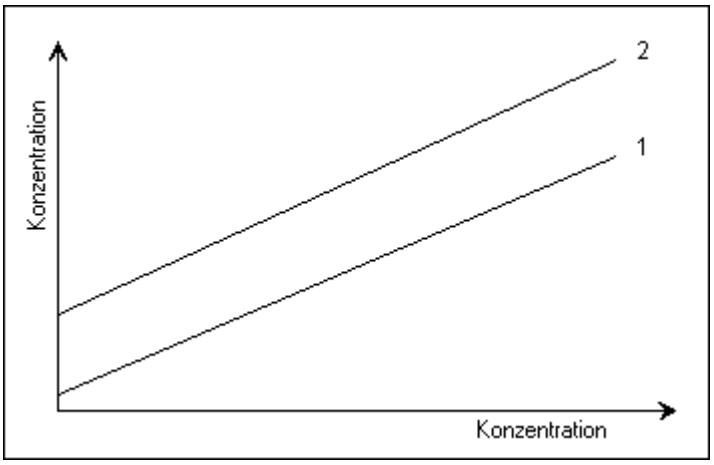
Verfahrensschritte und Matrixeffekte können sich in einer Erhöhung der Unpräzision und/oder als konstant- oder proportional-systematische Abweichungen der Analysenergebnisse von den 'wahren' Werten äußern.

Sowohl zur Überprüfung einzelner Verfahrensschritte als auch zur Feststellung einer Matrixbeeinflussung eignet sich die Berechnung der Wiederfindungsfunktion, die es erlaubt, systematische Abweichungen aufzudecken.

Konstant-systematische Abweichungen

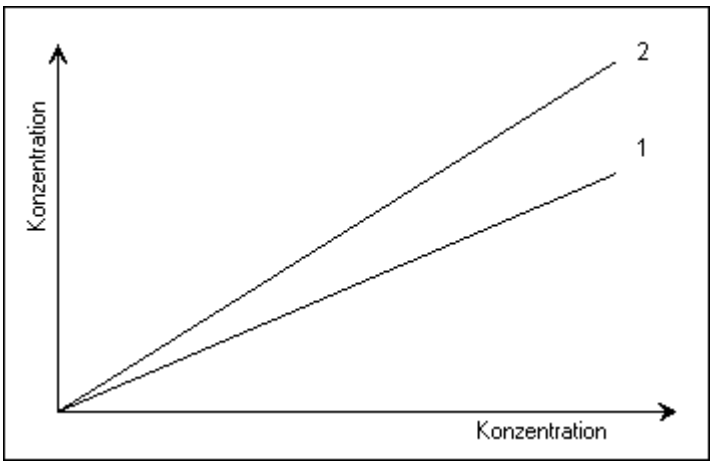
Bei konstant-systematische Abweichungen ist der Fehler unabhängig von der Konzentration des analysierten Komponente, was zu einer Parallelverschiebung der Matrix-Kalibriergerade 2 gegenüber der Standardkalibriergerade führt.

Ursache für diese Abweichung könnte das Miterfassen einer Matrixkomponente sein, d.h. das Analysenverfahren ist nicht ausreichend spezifisch.



Proportional-systematische Abweichungen

Bei proportional-systematische Abweichungen ist die Größe des Fehlers abhängig von der Konzentration der analysierten Komponente. Dies führt zur Änderung der Steigung der Matrix-Kalibriergeraden Diese Abweichungen vom wahren Wert können durch einzelne Verfahrenschritte oder Matrix-Effekte bedingt sein. Durch Standardaddition und/oder Ermittlung der Wiederfindungsfunktion können system. Abweichungen aufgedeckt werden.



Ermittlung und Bewertung der Wiederfindungsfunktion

Ziel der Wiederfindungsfunktion und der Aufstellung der sog. Wiederfindungsfunktion ist die Ermittlung des Einflusses einer Verfahrens- oder Probenmodikation (auch Matrixeinfluß !) auf das Analysenverfahren. Die Untersuchungen erfolgen über den gesamten Standardarbeitsbereich. Zunächst wird die Kalibrierfunktion des Grundverfahrens bestimmt:

$$y = a_c + b_c \; x_c$$

Jeder einzelne Kalibrierstandard wird dem modifizierten Analysenverfahren unterzogen. Die Analyse-ergebnisse ***xf*** werden mit der Analysenfunktion (nach ***x*** aufgelöste Kalibrierfunktion) berechnet

$$x_f = \frac{y_f - a_c}{b_c}$$

Stellt man die jeweils - gefundenen - Konzentration (***xf***) auf der Ordinate gegen die Kalibrier - Konzentration (***xc***) auf der Abszisse graphisch dar, so erhält man die Wiederfindungsgerade, die sich mathematisch durch die Wiederfindungsfunktion

$$x_f = a_f + b_f \; x_c$$

beschreiben läßt. Im Idealfall ergibt die Wiederfindungsfunktion eine Gerade mit dem Achsenabschnitt (***af*** = ***0***) und der Steigung (***bf*** = ***1***) sowie einer Reststandardabweichung ***Syf***, die der Verfahrensstandardabweichung des analytischen Grundverfahrens ***Sxoc*** entspricht.

Wiederfindungsfunktion - Kontrolle der Analysenpräzision - F-Test

Die Verfahrensstandardabweichung des analytischen Grundverfahrens ***Sxoc*** und die Reststandardabweichung ***Syf*** werden auf signifikanten Unterschied hin überprüft:

$$PG = \left(\frac{s_{xf}}{s_{xoc}} \right)^2$$

Ist ***PG*** > ***F*** (***f1***, ***f2***, α), liegt ein signifikanter Unterschied beider Standardabweichungen vor.

In diesem Fall kann keine endgültige Aussage bezüglich des Nicht-Vorliegens systematischer Abweichungen gemacht werden.

Statt dessen ist die Ursache für die hohe Unpräzision zu ermitteln, anschließend zu eliminieren und daraufhin eine neue Wiederfindungsfunktion zu bestimmen.

Wiederfindungsfunktion - Prüfung auf systematische Abweichungen

Da Messwerte in jedem Fall zufällige Fehler aufweisen können, d.h. einer Streuung unterliegen, ergeben sich als Achsenabschnitt und Steigung der Wiederfindungsfunktion niemals die Idealwerte ***af*** = ***0*** und ***bf*** = ***1***.

Um Aussagen über das Vorliegen systematischer Abweichungen treffen zu können, müssen die Vertrauensbereiche von ***af*** und ***bf*** ermittelt werden.

Der Vertrauensbereich für ***af*** ergibt sich zu:

$$VB(a_f) = a_f \pm t_{(\alpha,f)}\, s_{af}$$

$$VB(a_f) = a_f \pm s_{af} * t_{(\alpha f)} \sqrt{\frac{1}{N_f} + \frac{(\bar{x})^2}{\sum\left(x_i - \bar{x}\right)^2}}$$

Der Vertrauensbereich für ***bf*** ergibt sich zu:

$$VB(b_f) = b_f \pm t_{(\alpha,f)}\, s_{bf}$$

$$VB(b_f) = b_f \pm \frac{t_{(\alpha f)}\ s_{yf}}{\sum\left(x_i - \bar{x}\right)}$$

Mit Hilfe der berechneten Vertrauensbereiche kann das Vorliegen systematischer Abweichungen statistisch überprüft werden.

Eine konstant-systematische Abweichung liegt vor, wenn der Vertrauensbereich ***VB***(***af***) nicht den Wert (***af*** = ***0***) einschließt.

Entsprechend gilt, daß eine proportional-systematische Abweichung vorliegt, wenn der Vertrauensbereich ***VB***(***bf***) den Wert (***bf*** = ***1***) nicht einschließt.

Signifikanzniveau - Vertrauensbereich der Regressionskurve

Da sich die Kalibrierfunktion aus mehreren Werten zusammensetzt, die nicht 100%ig zueinander passen, hat auch sie einen Vertrauensbereich.

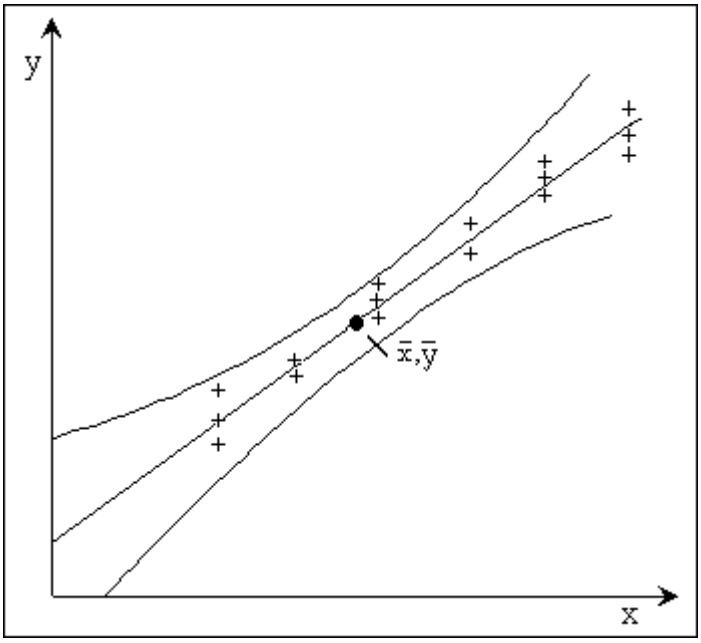
"Nicht 100%ig zueinander passen" heißt hier, nicht alle Werte liegen exakt auf der Kalibriergeraden.

Wäre dem so, gäbe es auch keinen ***VB***, bzw. dieser wäre null.

Den ***VB*** zu berechnen ist wichtig, denn er gibt auch hier den Bereich an, in dem der wahre Wert liegt.

Die Grafik zeigt eine Regressionsgerade mit ihrem ***VB***.

Der ***x***-Wert ist gemäß Definition frei von Fehlern, er entspricht z.B. der Konzentration der verschiedenen Eichlösungen. Der ***y***-Wert entspricht den Messwerten.



Je breiter der ***VB*** ist, desto weniger zuverlässig sind die Ergebnisse der Analyse.

Die Präzision ist gering. Die Breite des ***VB*** hängt von den Messwerten der einzelnen Messlösungen ab (und natürlich von der gewählten Irrtumswahrscheinlichkeit).

Das gilt sowohl für die verschiedenen Messlösungen als auch für die Ergebnisse der Mehrfachmessung einer Messlösung.

Der ***VB*** wird enger, wenn die Standardabweichung, mit der die Methode arbeitet, reduziert wird oder wenn mehr Stützpunkte existieren oder an den Stützpunkten häufiger gemessen wird (***N*** muß groß werden).

Standardaddition / Signifikanzniveau / Vertrauensbereich der Regressionskurve

In der Grafik ist der "Datenschwerpunkt " der Kalibrierfunktion eingezeichnet.

Hier ist der ***VB*** am kleinsten.

Entfernen wir uns nach unten oder oben von diesem Punkt, werden die Daten auf denen die Regression beruht, weniger (Unsicherheit in der Steigung) und der ***VB*** nimmt zu.

Der ***VB*** läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$conf_{\{\hat{y}(x)\}} = \hat{y}(x) \pm s^{*} t_c \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x-\bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

x	=	beliebiger ***x***-Wert
xi	=	***x***-Wert der i-ten Kalibrierprobe
$\bar{x}$	=	Mittelwert aller ***x***-Werte
$\hat{y}(x)$	=	Über die Regression bestimmter Wert von ***y*** bei ***x***.
N	=	Anzahl aller Messwerte der Kalibriergeraden
Sy	=	Verfahrensstandardabweichung
b	=	Steigung der Kalibrierfunktion
tc	=	Von Irrtumswahrscheinlichkeit / Anzahl Freiheitsgrade (***N*** -2) abhängige t-Faktor.

Auswerteverfahren der Standardaddition

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

- DIN 32645

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen - DIN 32645

Die DIN 32645 beruht auf der Vorschrift des Arbeitsausschusses für chem. Terminologie.

Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Beim Einsatz einer Analysenmethode ist es wichtig zu wissen, bis zu welcher unteren Grenze die Methode verwertbare Werte liefert. Das kann zum einen derart geschehen, daß Proben immer geringerer Konzentration gemessen werden, bis kein Signal mehr erkannt werden kann. Der statistisch sichere Weg geht über die Kalibrierfunktion und den Prognosebereich. Hier gibt es verschiedene Verfahren, von denen einige im folgenden beschrieben werden. Vergleich der Begriffe aus der DIN 55350 und 32645:

DIN 55350	DIN 32645
Erkennungsgrenze	Kritischer Wert der Meßgröße
Erfassungsgrenze	Nachweisgrenze
Erfassungsvermögen	Erfassungsgrenze
nicht definiert	Bestimmungsgrenze

Folgende Bestimmungen können über die Kalibrierfunktion als auch über wiederholte Messung von Blindproben erfolgen. Beide Verfahren sollten gemäß DIN parallel angewandt werden. Falls beide Verfahren signifikante Differenzen zeigen, sind die Ergebnisse der Blindwertmethode zu verwenden. Bei der Blindwertmethode ist darauf zu achten, daß die Werte normalverteilt sind. Das kann wegen der 0 als natürliche Grenze nicht der Fall sein, dann muß mit der Kalibrierfunktion gearbeitet werden.

Kritischer Wert der Messgröße

Für die Methode nach der Kalibrierfunktion (siehe Erkennungsgrenze bei DIN 55350) gilt.

$$y_k = a + s_y * t_{v,\alpha} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{Q_m}}$$

Sy = Standardabweichung der Blindwerte
$\bar{x}$ = Mittelwert aller x-Werte

$$Q_m = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

α	=	Achsenabschnitt
m	=	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
tvα	=	von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (= N -2) abhängige t-Faktor
n	=	Anzahl Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl Wiederholungsmessungen je Kalibrierpunkt) oder Anzahl Messungen bei Bestimmung des Leerwertes

Standardaddition / Nachweis- und Bestimmungsgrenzen / DIN 32645

Nachweisgrenze

Für die Methode nach der Kalibrierfunktion (siehe Erkennungsgrenze bei DIN 55350) gilt.

$$x_{NG} = \frac{s_y}{b} * t_{\nu,\alpha} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}}$$

Sy = Standardabweichung der Blindwerte
$\bar{x}$ = Mittelwert aller x-Werte

$$Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

b	=	Steigung der Gerade
m	=	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
tvα	=	von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (= N -2) abhängige t-Faktor
n	=	Anzahl Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl Wiederholungsmessungen je Kalibrierpunkt) oder Anzahl Messungen bei Bestimmung des Leerwertes

Erfassungsgrenze

Unter diesem Begriff wird der kleinste Gehalt verstanden, bei dem mit einer Wahrscheinlichkeit von (1-***ß***) ein Nachweis möglich ist.

In der DIN 55350 wird dies als Erfassungsvermögen bezeichnet. Die Berechnung ist jedoch anders:

$$x_{EG} = x_{NG} + \frac{s_y}{b} * t_{\nu,\alpha} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}}$$

Sy = Standardabweichung der Blindwerte
$\bar{x}$ = Mittelwert aller x-Werte

$$Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

b	=	Steigung der Gerade
m	=	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
tvα	=	von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (= N -2) abhängige t-Faktor
n	=	Anzahl Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl Wiederholungsmessungen je Kalibrierpunkt) oder Anzahl Messungen bei Bestimmung des Leerwertes

Standardaddition / Nachweis- und Bestimmungsgrenzen / DIN 32645

Bestimmungsgrenze

Gemeint ist hier der Gehalt einer Substanz, bei dem die Ergebnisunsicherheit einen definierten Wert erreicht.

Zur Bestimmung von ***XBG*** wird der Faktor ***k*** eingeführt, wobei 1/***k*** die relative Ergebnisunsicherheit zur Charakterisierung der Bestimmungsgrenze darstellt.

Sie können folgende Werte für ***k*** auswählen:

- 20% -> ***k = 5***
- 25% -> ***k = 4***
- 33% -> ***k = 3***
- 50% -> ***k = 2***

Gemäß DIN soll ***k*** = 3 gewählt werden, was einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3% entspricht.

XBG ergibt sich somit aus folgender Gleichung als Näherung:

$$x_{BG} = k\frac{s_y}{b}t_{\nu,\alpha}\sqrt{\frac{1}{n}+\frac{1}{m}+\frac{(kx_{BG}-\bar{x})^2}{Q_{xx}}}$$

Sy = Standardabweichung der Blindwerte
$\bar{x}$ = Mittelwert aller x-Werte

$$Q_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

b	=	Steigung der Gerade
m	=	Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
tvα	=	von der Irrtumswahrscheinlichkeit und Anzahl der Freiheitsgrade (= N -2) abhängige t-Faktor
n	=	Anzahl Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl Kalibriermessungen (bei gleicher Anzahl Wiederholungsmessungen je Kalibrierpunkt) oder Anzahl Messungen bei Bestimmung des Leerwertes

Auswerteverfahren für die Varianzanalyse

Varianzanalysen

- Statistisches Verfahren

Einfache Varianzanalyse

- Allgemeines mathematisches Modell
- Modell mit systematischen Komponenten
- Modell mit Zufallskomponenten
- Auswertung der Messreihe
- Bartlett -Test

Doppelte Varianzanalyse

- Allgemeines mathematisches Modell
- Modell mit systematischen Komponenten
- Modell mit Zufallskomponenten
- Gemischtes Modell
- Auswertung der Messreihe

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Signifikanzniveau

- Signifikanz

Varianzanalysen - Statistisches Verfahren

Die Varianzanalyse ist ein statistisches Verfahren zur Untersuchung der Einflüsse verschiedener Faktoren auf Versuchsergebnisse.

Die Varianzanalyse geht der Frage nach, ob eine vorliegende Streuung rein zufällig ist oder ob sie überwiegend durch Einflüsse von einem oder mehreren zu untersuchenden Faktoren abhängt. Die zu untersuchenden Faktoren werden in Stufen eingeteilt:

Wollen Sie z. B. feststellen, ob alle Laboranten in Ihrem Labor einen Trockengehalt gleich gut bestimmen können, stellen die Laboranten den Faktor - und jeder Laborant eine Stufe dar.

Weitere mögliche Faktoren und deren Stufen:

- Verschiedene Messgeräte, die die gleiche Bestimmung durchführen. (liefern alle Geräte vergleichbare Ergebnisse ?)
- Wirkstoffgehalt eines Präparats, über mehrere Chargen. (Schwankt der Wirkstoffgehalt oder sind die Abweichungen zufällig ?)
- Trockengehalt, an verschiedenen Stellen in mehreren baugleichen Trockenschränken bestimmt (2 Faktoren!). (Hängt das Ergebnis vom Trockenschrank und / oder der Position des Wägeglases ab ?)

Es wird immer der Frage nachgegangen: Sind die Streuungen der Messwerte rein zufällig oder hat der oder die Faktor(en) einen Einfluß auf die Ergebnisse?

Untersuchen Sie die Einflüsse von zwei Faktoren (doppelte Varianzanalyse) wird ebenfalls eine mögliche Wechselwirkung zwischen den beiden Einflußgrößen untersucht.

Für jeden Faktor müssen immer mindestens zwei Stufen existieren !
Die Anzahl der Messwerte muß auf allen Stufen gleich sein !

Mit der Varianzanalyse läßt sich zwar feststellen, welcher Faktor signifikanten Einfluß auf die Gesamtstreuung hat.

Es läßt sich allerdings nicht die Frage beantworten, welche Stufe(n) eines Faktors 'aus der Reihe tanzen'.

Die Varianzanalyse beruht auf der Zerlegung der Summe der quadrierten Abweichungen aller Einzelwerte einer Untersuchung von ihrem Gesamtmittelwert in mehrere Summanden, die den Einflüssen der Faktoren zugeordnet sind.

Die Varianzanalyse ermöglicht den Test der Nullhypothese des jeweiligen mathematischen Modells, sowie die Berechnung von Schätzwerten und Vertrauensbereichen für die einzelnen Modell-parameter.

Bei der Varianzanalyse wird zwischen einfacher und doppelter Varianzanalyse unterschieden.

Auswerteverfahren für die Varianzanalyse

Einfache Varianzanalyse

- Allgemeines mathematisches Modell
- Modell mit systematischen Komponenten
- Modell mit Zufallskomponenten
- Auswertung der Messreihe
- Bartlett -Test

Einfache Varianzanalyse - Allgemeines mathematisches Modell

Es soll der Einfluß eines Faktors A auf die Versuchsergebnisse untersucht werden.

Vom Faktor A existieren ***p*** Stufen. Jede Stufe enthält gleich viele Messwerte (balancierte Varianzanalyse).

Eine einfache Varianzanalyse liegt z. B. vor, wenn Sie ein Produkt (egal ob Schraube oder Pille) auf mehreren Maschinen produzieren lassen. Und nun fragen Sie sich, ob alle Schrauben gleich groß bzw. alle Pillen gleich schwer sind.

Die Maschinen sind der Faktor und die einzelnen Maschinen die Stufen des Faktors. Angenommen, Sie haben 15 Maschinen, dann haben Sie auch 15 Stufen.

Vorliegende Messwerte:

		Einzelwerte					
		1	2	…	ν	…	n
Stufe	1	y_{11}	y_{12}	…	$y_{1\nu}$	…	y_{1n}
des	2	y_{21}	y_{22}	…	$y_{2\nu}$	…	y_{2n}
Faktors A	. . .	. . .	. . .		. . .		. . .
	i	y_{i1}	y_{i2}	…	$y_{i\nu}$	…	y_{in}
	. .	. .	. .		. .		. .
	.	.	.		.		.
	p	y_{p1}	y_{p2}	…	$y_{p\nu}$	…	y_{pn}

Allgemeines mathematisches Modell:

Es wird vorausgesetzt, daß sich jeder Einzelwert aus folgenden Anteilen additiv aufbaut:

$$y_{i\nu} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{i\nu}$$

μ = Gesamtmittelwert
αi = additiver Einfluß der Stufe ***i*** des Faktors A
Eiv = additiver Zufallsanteil

Die ***Eiv*** sind unabhängige normalverteilte Zufallsgrößen mit dem Erwartungswert ***E***(***Eiv***) = 0 und der für alle Faktorenstufen ***i*** gleichen Varianz ***v***(***Eiv***) = σE^2.

Bezüglich ***αi*** wird zwischen dem Systematischem und Zufalls Modell unterschieden.

Einfache Varianzanalyse - Modell mit systematischen Komponenten

Es existieren nur die ***p*** untersuchten Stufen des Faktors A oder nur diese sind von Interesse. Stellen Sie sich also zum Beispiel vor, Sie lassen den Trockengehalt einer Dispersion von den 15 Laboranten in Ihrem Labor bestimmen. Nun fragen Sie sich, ob alle Laboranten gleich gut arbeiten oder ob es Unterschiede zwischen den Ergebnissen der einzelnen Laboranten gibt.

Wenn Sie nun die Werte aller 15 Laboranten verrechnen, haben Sie die Daten aller existierenden Stufen eingegeben. Daraus folgt: **Systematisches Modell**.

Angenommen, sieben der Laboranten sind männlichen Geschlechts und Sie wollen wissen, ob es Unterschiede zwischen den Ergebnissen der männlichen Laboranten gibt. Dann geben Sie nur die Werte dieser sieben Laboranten ein. Da nur diese sieben Werte von Interesse sind, gilt ebenfalls: **Systematisches Modell**.

Aber zurück zur Theorie:

Die α_i sind nichtzufällige (systematische) Komponenten in der oben angegebenen Zerlegungsgleichung, deren Mittelwert:

$$\frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} a_i = 0$$

ist.

Das systematische Modell enthält ***p*** +1 unbekannte Parameter. Als da wären:

- Gesamtmittelwert μ
- ***p*** -1 systematische Abweichungen α_i

  wegen:

  $$\frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} a_i = 0$$

  ist bei Kenntnis von ***p*** -1 Werte α_i auch der ***p*** -ten Wert α_i bekannt

- die σE^2 (Varianz).

Die Nullhypothese lautet bei diesem Modell:
Der Faktor A hat keinen Einfluß auf die Versuchsergebnisse

$$H_0 : \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} a_i = 0$$

Einfache Varianzanalyse - Modell mit Zufallskomponenten

Bei den ***p*** untersuchten Stufen des Faktors A handelt es sich um eine Zufallsstichprobe aus (***P>>p***) tatsächlich vorhandenen Stufen des Faktors A.

Stellen Sie sich - um bei den Laboranten zu bleiben - vor, Sie lassen den Trockengehalt einer Dispersion von - sagen wir - 50 verschiedenen Laboranten bestimmen.

Nun fragen Sie sich, ob alle Laboranten gleich gut arbeiten oder ob es Unterschiede zwischen den Ergebnissen der einzelnen Laboranten gibt.

Da Sie nach Ende des Tests aber doch die Lust verloren haben, die Werte aller 50 Laboranten auszuwerten, beschließen Sie, sich die Werte von 10 Laboranten rauszupicken und einzugeben.

In diesem Fall handelt es sich um ein zufälliges Modell.

Sie haben aus einer großen Zahl vorliegender Daten (Stufen) eine (hoffentlich) zufällige Stichprobe genommen.

Nur diese Daten geben Sie ein, obwohl die anderen auch von Interesse sind, aber wegen des Umfangs nicht eingegeben werden können.

Die Theorie:

Die αi sind zufällige Komponenten in der oben genannten Zerlegungsgleichung mit dem Erwartungswert $E(\alpha i) = 0$ und der Varianz $v(\alpha i) = \sigma A^2$

Das Modell enthält drei unbekannte Parameter:

- den Gesamtmittelwert μ
- σA^2
- σE^2

Die Nullhypothese lautet:
Der Faktor A hat keinen Einfluß auf die Versuchsergebnisse

$$H_0 : \sigma_A^2 = 0$$

Einfache Varianzanalyse - Auswertung der Messreihe

Dazu wird die Summe der quadrierten Abweichungen (S.d.q.A.) insgesamt, zwischen den Stufen und innerhalb der Stufen berechnet

$$\sum_{i=1}^{p}\sum_{v=1}^{n}(y_{iv}-\bar{y})^2$$

=

$$n\sum_{i=1}^{p}(\bar{y}_i-\bar{y})^2$$

+

$$\sum_{i=1}^{p}\sum_{v=1}^{n}(y_{iv}-\bar{y}_i)^2$$

(S.d.q.A. insgesamt = S.d.q.A. zwischen den Stufen + S.d.q.A. innerhalb der Stufen)

Oder auch:

QTotal = ***QA*** + ***QRes***

Die Freiheitsgrade ergeben sich wie folgt:

F0 = ***fII*** + ***fI***

Np -1 = ***p*** -1 + ***p*** (***n*** -1)

Erklärungen:

N = (Anzahl der Messwert einer Stufe)
P = (Anzahl der Stufen)
yiv = (Messwert ***v*** der Stufe ***i***)

Mittelwert einer Stufe:

$$\bar{y}_i=\frac{1}{n}\sum_{v=1}^{n}y_{iv}$$

Gesamtmittelwert:

$$\bar{y}=\frac{1}{pn}\sum_{i=1}^{p}\sum_{v=1}^{n}y_{iv}$$

=

$$\frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p}\bar{y}_i$$

Zur Berechnung der S.d.q.A. benutzt man nicht die angegebenen Definitionsgleichungen, sondern zweckmäßigere Rechenformeln.

Man bildet für jede Faktorstufe i		und summiert über alle p Faktorstufen zu
Die Summe aller Einzelwerte	$A_i = \sum_{v=1}^{n} y_{iv}$	$\sum_{i=1}^{p} A_i = A$
Die Summe der Quadrate aller Einzelwerte	$B_i = \sum_{v=1}^{n} y_{iv}^2$	$\sum_{i=1}^{p} B_i = B$
Das Quadrat von A_i	$C_i = \left(\sum_{v=1}^{n} y_{iv}\right)^2$	$\sum_{i=1}^{p} C_i = C$

Mit den Hilfsgrößen A, B, C wird berechnet:

$$Q_A = \frac{C}{n} - \frac{A^2}{pn}$$

$$Q_{RES} = B - \frac{C}{n}$$

$$Q_{Total} = B - \frac{A^2}{pn}$$

$$y = \frac{A}{pn}$$

Standardabweichung zwischen den Serien:

$$S_b = \sqrt{\frac{Q_A}{p-1}}$$

Standardabweichung innerhalb der Serien:

$$S_w = \sqrt{\frac{Q_{res}}{p(n-1)}}$$

Gesamtstandardabweichung:

$$S_t = \sqrt{\frac{Q_{Total}}{pn-1}}$$

Die Prüfgröße - mit der in die F-Test-Tabelle gegangen wird - erhält man durch:

F = (***QA*** / ***fII***) / (***QRes*** / ***fI***)

Der Tabellenwert wird über die Freiheitsgrade:

f1 = ***p*** -1

und:

f2 = ***p*** (***n*** -1)

bei der gewünschten Irrtumswahscheinlichkeit α abgelesen.

Wenn die Prüfgröße größer als die Referenzgröße ist, dann existieren systematische Abweichungen zwischen den einzelnen Stufen.

Berechnung des Vertrauensbereichs des Mittelwertes (Systematisches Modell)

$$VB = t_{p(n-1)\alpha} \times \frac{s_w}{\sqrt{pn}}$$

Berechnung des Vertrauensbereichs des Mittelwertes (Zufälliges Modell)

$$VB = t_{(p-1)\alpha} \times \frac{s_b}{\sqrt{pn}}$$

Einfache Varianzanalyse - Bartlett -Test (Vergleich der Varianzen)

Der Bartlett -Test ist ein zweiseitiger Test auf Homogenität der Varianzen.

Er setzt nicht voraus, daß die Anzahl der Messwerte in allen Laboratorien gleich ist, es sollten aber mindestens fünf Messwerte je Labor vorliegen.

Der Test ist nicht anwendbar, wenn eine der Varianzen null. Ist.

Er ist außerdem sehr empfindlich gegenüber der kleinsten Varianz, was zu beachten ist, wenn durch Rundungen der Messwerte sehr kleine Varianzen existieren.

Berechnung der benötigten Hilfsgrößen:

$$C = \frac{\sum_{i=1}^{p} \frac{1}{f(i)} - \frac{1}{N-p}}{3(p-1)} + 1$$

wobei ***f*** (***i***) = ***n*** (***i***) -1 die Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnet.

$$s^{*2} = \frac{\sum_{i=1}^{p} f(i) s_i^2}{N-p}$$

Ermittlung der Prüfgröße:

$$PG = \frac{1}{C}\left[(N-p)\ln s^{*2} - \sum_{i=1}^{p} f(i)\ln s_i^2\right]$$

Verglichen wird die ***PG*** mit dem Tabellenwert aus x^2 -Verteilung mit ***f*** = ***p*** -1 Freiheitsgraden.

Wenn der Wert der Prüfgröße größer als der Tabellenwert ist, kann geschlossen werden, daß die Varianzen nicht alle gleich sind.

Auswerteverfahren für die Varianzanalyse

Doppelte Varianzanalyse

- Allgemeines mathematisches Modell
- Modell mit systematischen Komponenten
- Modell mit Zufallskomponenten
- Gemischtes Modell
- Auswertung der Messreihe

Doppelte Varianzanalyse - Allgemeines mathematisches Modell

Wird bei der einfachen Varianzanalyse der Einfluß eines Faktors auf die Messwerte untersucht, ist der Einfluß von zwei Faktoren A und B Gegenstand der Betrachtung.

Vom Faktor A existieren ***p*** Stufen, vom Faktor B ***q*** Stufen.

Jede Stufe enthält gleich viele Messwerte (balancierte Varianzanalyse).

Die doppelte Varianzanalyse läßt sich z. B. zum Vergleichen von Analysenmethoden oder Analysengeräten einsetzen:

Wenn Sie eine Analysenmethode (oder ein Analysengerät) durch eine neue ersetzen wollen, werden Sie sich natürlich die Frage stellen, ob die neue Methode Ergebnisse liefert, die sich nicht von denen der alten unterscheiden.

(Statt nur zwei Methoden können Sie hier natürlich auch mehr Methoden vergleichen)

Dazu können Sie nun mehrere Chargen Ihres Produkts untersuchen, indem Sie mit beiden Methoden z. B. eine Doppel- oder Dreifach-Bestimmung durchführen.

Anschließend werten Sie die Daten mit der doppelten Varianzanalyse aus.

Die beiden Methoden sind dann der Faktor A, wobei jede Methode eine Stufe darstellt.

Die Chargen sind Faktor B und die einzelnen Chargen stellen die einzelnen Stufen dar.

Varianzanalyse / Doppelte Varianzanalyse / Allgemeines mathematisches Modell

		Stufen des Faktors B		
		1	j	q
Stufen	1	y_{111} . . . y_{11v} . . . y_{11n}	y_{1j1} . . . y_{1jv} . . . y_{1jn}	y_{1q1} . . . y_{1qv} . . . y_{1qn}
des Faktors A	i	y_{i11} . . . y_{i1v} . . . y_{i1n}	y_{ij1} . . . y_{ijv} . . . y_{ijn}	y_{1q1} . . . y_{1qv} . . . y_{1qn}
	q	y_{p11} . . . y_{p1v} . . . y_{p1n}	y_{pj1} . . . y_{pjv} . . . y_{pjn}	y_{pq1} . . . y_{pqv} . . . y_{pqn}

Allgemeines mathematisches Modell:

Es wird vorausgesetzt, daß sich jeder Messwert aus folgenden Anteilen additiv aufbaut:

$$y_{ijv} = \mu + a_i + \beta_i + (a\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijv}$$

μ = Gesamtmittelwert
αi = Einfluß der Stufe ¡ des Faktors A
ßj = Einfluß der Stufe j des Faktors B
(*αß*)*ij* = Wechselwirkung zwischen den Stufen
Eijv = Zufallsanteil

Bezüglich ***αi***, ***ßj*** und **(*αß*)*ij*** wird zwischen dem Systematischem, Zufalls und Gemischtem Modell unterschieden.

Doppelte Varianzanalyse - Modell mit systematischen Komponenten

Es existieren nur die ***p*** untersuchten Stufen des Faktors A und nur die ***q*** untersuchten Stufen des Faktors B oder nur diese sind von Interesse. Ein Beispiel zum systematischen Modell finden Sie unter 'Einfache Varianzanalyse'.

Die Theorie:
Die α_i, β_i und $(\alpha\beta)_{ij}$ sind nichtzufällige (systematische) Komponenten in der oben angegebenen Zerlegungsgleichung, deren Mittelwerte sind:

$$\frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} a_i = 0$$

$$\frac{1}{q}\sum_{j=1}^{q} \beta_i = 0$$

$$\frac{1}{pq}\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q} (a\beta)_{ij} = 0$$

Das systematische Modell enthält ***pq*** +1 unbekannte Parameter. Als da wären:

- Gesamtmittelwert μ
- ***p*** -1 systematische Abweichungen α_i
- ***q*** -1 systematische Abweichungen β_i
- (***p*** -1) (***q*** -1) systematische Abweichungen $(\alpha\beta)_{ij}$
- die σE^2 (Varianz).

Die Nullhypothese lautet bei diesem Modell:
Weder Faktor A noch Faktor B haben einen Einfluß auf die Versuchsergebnisse:

$$H_0 : \sum_{i=1}^{p} a^2 = 0$$

und

$$H_0 : \sum_{j=1}^{q} \beta^2 = 0$$

und

$$H_0 : \sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q} (a\beta)_{ij}^2 = 0$$

Doppelte Varianzanalyse - Modell mit Zufallskomponenten

Bei den ***p*** untersuchten Stufen des Faktors A handelt es sich um eine Zufallsstichprobe aus ***P>>p*** tatsächlich vorhandenen Stufen des Faktors A.

Das gleiche gilt für die ***q*** Stufen des Faktors B. Diese entstammen einer Grundgesamtheit ***Q>>q***.

Ein Beispiel zum zufälligen Modell finden Sie unter 'Einfache Varianzanalyse'

Die Theorie:

Die α_i, β_j und $(\alpha\beta)_{ij}$ sind zufällige Komponenten in der oben genannten Zerlegungsgleichung mit den folgenden Erwartungswerten und Varianzen:

$$E(a_i) = 0, V(a_i) = \sigma_A^2$$

$$E(\beta_j) = 0, V(\beta_j) = \sigma_B^2$$

$$E(a\beta) = 0, V(a\beta)_{ij} = \sigma_{AB}^2$$

Das Modell enthält fünf unbekannte Parameter:

- Gesamtmittelwert μ
- $\sigma^2 A$
- $\sigma^2 B$
- $\sigma^2 AB$
- $\sigma^2 E$

Die Nullhypothese lautet:

Weder der Faktor A, noch der Faktor B haben einen Einfluß auf die Versuchsergebnisse und es existiert auch keine Wechselwirkung:

$$H_0 : \sigma_A^2 = 0$$

und

$$H_0 : \sigma_B^2 = 0$$

und

$$H_0 : \sigma_{AB}^2 = 0$$

Doppelte Varianzanalyse - Gemischtes Modell

Bei diesem Modell sind die ***p*** Stufen des Faktors A alle Stufen die existieren, bzw. von Interesse sind.

Bei den ***q*** Stufen des Faktors B stellen diese eine zufällige Auswahl aus den tatsächlich existierenden Stufen ***Q*** dar.

Es liegt also eine Mischform der beiden gerade besprochenen Modelle vor.

Wichtig bei der Dateneingabe ist, daß die Stufen der systematischen Komponente spaltenweise eingegeben werden müssen.

Die Stufen der zufälligen Komponente stellen dann die Zeilen dar.

Das Modell enthält ***p*** +3 unbekannte Parameter:

- Gesamtmittelwert ***m***
- ***p*** -1 systematische Abweichungen α_i
- σ^2_B
- σ^2_{AB}
- σ^2_E

Die Nullhypothese lautet:

$$\sum_{i=1}^{p} \alpha^2 = 0$$

und

$$H_0 : \sigma^2_B = 0$$

und

$$H_0 : \sigma^2_{AB} = 0$$

Doppelte Varianzanalyse - Auswertung der Messreihe

Es werden die Summen der quadrierten Abweichungen ermittelt:

$$\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q}\sum_{v=1}^{n}(y_{ijv}-y)^2$$

=

$$nq\sum_{i=1}^{p}(y_i-y)^2$$

+

$$np\sum_{j=1}^{q}(y_j-y)^2$$

+

$$n\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q}(y_{ij}-y_i-y_j+y)^2$$

+

$$\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q}\sum_{v=1}^{n}(y_{ijv}-y_{ij})^2$$

S.d.q.A. gesamt:

S.d.q.A. zwischen den Zeilen
+ S.d.q.A. zwischen den Spalten
+ S.d.q.A. Wechselwirkung
+ S.d.q.A. innerhalb der Zelle

Oder auch:

QTotal = QA + QB + QAB + QRes

Freiheitsgrade wie folgt:

F0 = f IV + f III + f II + f I

npq -1 = ***p*** -1 + ***q*** -1 + (***p*** -1) (***q*** -1) + ***pq*** (***n*** -1)

Erklärungen:

Zellenmittelwert:

(Eine Zelle umfaßt alle Messwerte zu einer Stufe des Faktors A und einer Stufe des Faktors B)

$$y_{ij} = \frac{1}{n}\sum_{v=1}^{n} y_{ijv}$$

Zeilenmittelwert:

$$y_{i} = \frac{1}{qn}\sum_{j=1}^{q}\sum_{v=1}^{n} y_{ijv}$$

Spaltenmittelwert:

$$y_{j} = \frac{1}{pn}\sum_{i=1}^{p}\sum_{v=1}^{n} y_{ijv}$$

Gesamtmittelwert:

$$y = \frac{1}{npq}\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q}\sum_{v=1}^{n} y_{ijv}$$

Zur Berechnung der S.d.q.A. benutzt man nicht die angegebenen Definitionsgleichungen, sondern geht folgenderweise vor:

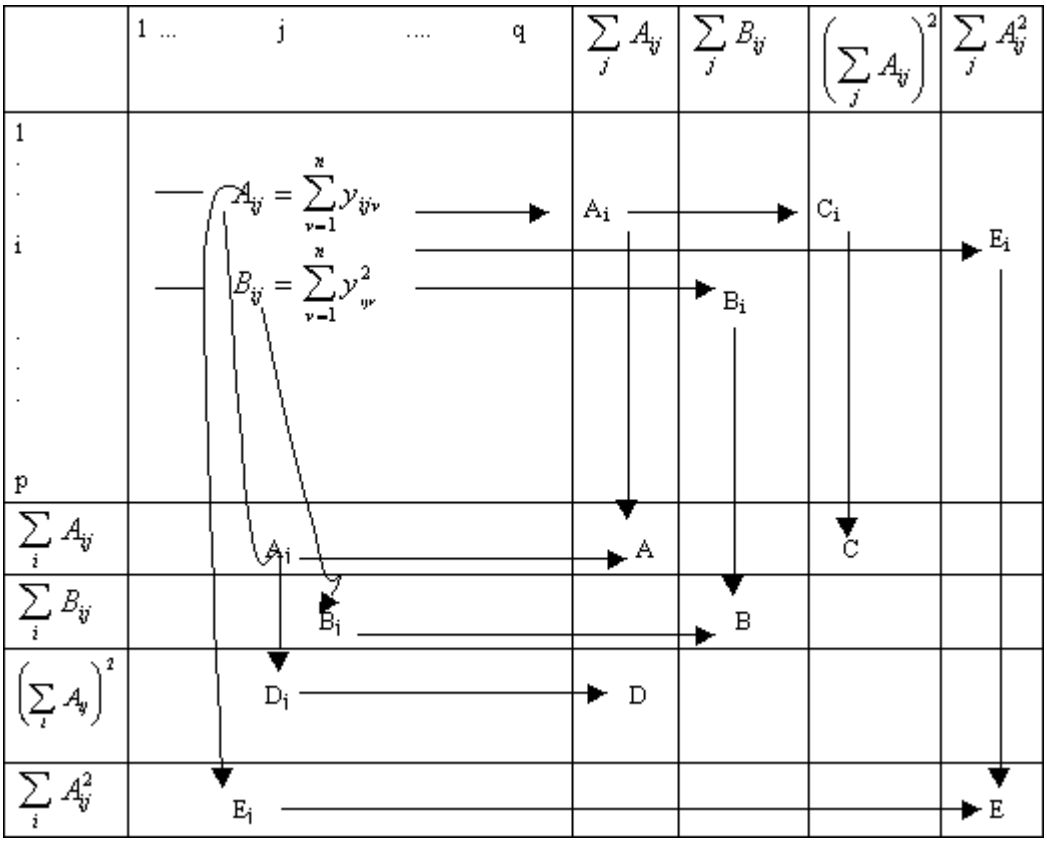
Man schreibt ein dem Einzelwertschema entsprechendes Schema von Zellensummen:

$$A_{ij} = \sum_{v=1}^{n} y_{ijv}$$

und Zellenquadratsummen:

$$B_{ij} = \sum_{v=1}^{n} y_{ijv}^{2}$$

auf, in dem man die Hilfssummen A, B, C, D und E bestimmt.



Mit den Hilfsgrößen A, B, C, D und E wird berechnet:

$$Q_A = \frac{C}{qn} - \frac{A^2}{pqn}$$

$$Q_B = \frac{D}{pn} - \frac{A^2}{pqn}$$

$$Q_{AB} = \frac{E}{n} - \frac{C}{qn} - \frac{D}{pn} - \frac{A^2}{pqn}$$

$$Q_{RES} = B - \frac{E}{n}$$

$$Q_{Total} = B - \frac{A^2}{pqn}$$

$$y = \frac{A}{pqn}$$

Standardabweichung zwischen den Zeilen:

$$S_{bL} = \sqrt{\frac{Q_A}{p-1}}$$

Standardabweichung zwischen den Spalten:

$$S_{bc} = \sqrt{\frac{Q_B}{q-1}}$$

Standardabweichung durch Wechselwirkungen:

$$S_i = \sqrt{\frac{Q_{AB}}{(p-1)(q-1)}}$$

Standardabweichung innerhalb der Zellen:

$$S_w = \sqrt{\frac{Q_{RES}}{pq(n-1)}}$$

Gesamtstandardabweichung:

$$S_t = \sqrt{\frac{Q_{Total}}{pqn-1}}$$

Die Prüfgrößen - mit denen in die F-Test-Tabelle gegangen wird - erhält man für die einzelnen Modelle durch:

Systematisches Modell

Einfluß Faktor A?	***FA = (QA / f IV) / (QRes / f I)***
Einfluß Faktor B?	***FB = (QB / f III) / (QRes / f I)***
Wechselwirkung AB?	***FAB = (QAB / f II) / (QRes / f I)***

Den Tabellenwert wird über die Freiheitsgrade:

Einfluß Faktor A?	***f 1 = p –1***	***und f 2 = pq (n -1)***
Einfluß Faktor B?	***f 1 = q –1***	***und f 2 = pq (n -1)***
Wechselwirkung AB?	***f 1 = (p -1) (q -1)***	***und f 2 = pq (n -1)***

bei der gewünschten Irrtumswahscheinlichkeit α abgelesen.

Zufälliges Modell

Einfluß Faktor A?	***FA = (QA / f IV) / (QAB/ f II)***
Einfluß Faktor B?	***FB = (QB / f III) / (QAB / f II)***
Wechselwirkung AB?	***FAB = (QAB / f II) / (QRes / f I)***

Den Tabellenwert wird über die Freiheitsgrade:

Einfluß Faktor A?	***f 1 = p –1***	***und f 2 = (p -1) (q -1)***
Einfluß Faktor B?	***f 1 = q –1***	***und f 2 = pq (n -1)***
Wechselwirkung AB?	***f 1 = (p -1) (q -1)***	***und f 2 = pq (n -1)***

bei der gewünschten Irrtumswahscheinlichkeit α abgelesen.

Gemischtes Modell

Einfluß Faktor A?	***FA = (QA / f IV) / (QAB/f II)***
Einfluß Faktor B?	***FB = (QB / f III) / (QB /f I)***
Wechselwirkung AB ?	***FAB = (QAB / f II) / (QRes /f I)***

Den Tabellenwert wird über die Freiheitsgrade:

Einfluß Faktor A?	***f 1 = p –1***	***und f 2 = (p -1) (q -1)***
Einfluß Faktor B?	***f 1 = q –1***	***und f 2 = pq (n -1)***
Wechselwirkung AB?	***f 1 = (p -1) (q -1)***	***und f 2 = pq (n -1)***

bei der gewünschten Irrtumswahscheinlichkeit α abgelesen.

Berechnung der Vertrauensbereiche (Systematisches Modell)
Wird die Nullhypothesen verworfen, dann werden die Vertrauensbereiche berechnet:

VB(Spalten):

$$t_{pq(n-1)\,\alpha} \times \frac{s_w}{\sqrt{nq}}$$

VB(Gesamt):

$$t_{pq(n-1)\,\alpha} \times \frac{s_w}{\sqrt{npq}}$$

VB(Zeilen):

$$t_{pq(n-1)\,\alpha} \times \frac{s_w}{\sqrt{np}}$$

Berechnung der Vertrauensbereiche (Zufälliges Modell)
Wird die Nullhypothesen verworfen, dann wird der Vertrauensbereich berechnet:

VB(Gesamt):

$$t_{(p-1)(q-1)\,\alpha} \times \frac{s_z}{\sqrt{npq}}$$

mit:

$$s_z^2 = \frac{1}{pqn}\left(s_{bL}^2 + s_{bC}^2 - s_i^2\right)$$

Berechnung der Vertrauensbereiche (Gemischtes Modell)
Wird die Nullhypothesen nicht verworfen, dann werden die Vertrauensbereiche berechnet:

VB(Spalten):

$$t_{(p-1)(n-1)\,\alpha} \times \frac{s_i}{\sqrt{nq}}$$

VB(Gesamt):

$$t_{pq(n-1)\,\alpha} \times \frac{s_w}{\sqrt{npq}}$$

Auswerteverfahren für die Varianzanalyse

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Test auf Normalverteilung nach David

Ein schneller und einfacher Test auf Vorliegen einer Normalverteilung geht auf David zurück.

Hier dient als Prüfgröße das Verhältnis von Spannweite ***R*** und der Standardabweichung ***s***

Prüfgröße:

$$PG_D = \frac{R}{s}$$

Die systematische Untersuchung dieses Quotienten bei Stichproben mit ***N*** Daten, die einer normalverteilten Grundgesamtheit angehören, führt zu kritischen Schranken für diesen Test.

Hierbei ist zu beachten, daß jeweils eine obere und eine untere Schranke existiert.

Üblicherweise werden die numerischen Werte für diese Schranken für verschiedene Irrtumswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Datenzahl tabelliert.

Test auf Normalverteilung nach Geary

Für eine Datenmenge läßt sich die mittlere absolute Abweichung ***d*** nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$d = \frac{1}{n}\sum\left|x_i - \bar{x}\right|$$

Als Prüfgröße ***PGG*** dient das Verhältnis ***d***/***s***, das auf gleiches ***N*** korrigiert wird:

$$PG_G = \frac{d}{s}\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{N-1}}$$

Dieser Wert muß zwischen folgenden Grenzen liegen:

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} - \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}\sqrt{\frac{N-1}{N}} \text{ und } \sqrt{\frac{2}{\pi}} + \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}\sqrt{\frac{N-1}{N}}$$

Prüfgröße

Die Prüfgröße ***PG*** wird nach den Gleichungen der statistischen Prüfverfahren berechnet. Sie ist in einem Zusammenhang mit einer Nullhypothese und einer Gegenhypothese zu sehen.

Anhand der Prüfgröße wird entschieden, ob eine Hypothese anerkannt oder abgelehnt wird.

Statistische Prüfverfahren

Statistische Prüfverfahren werden zur Interpretation von Analysenwerten herangezogen.

Sie geben eine von der persönlichen Meinung unbeeinflußte Antwort, ob sich beispielsweise zwei Standardabweichungen oder zwei Mittelwerte statistisch voneinander unterscheiden.

Die Entscheidung wird anhand entsprechender statistischer Schätzwerte getroffen, die aus den Messergebnissen der zu untersuchenden Grundgesamtheit gewonnen wurden.

Da der Wert des geschätzten Parameters gewissen zufälligen Schwankungen unterliegt, besteht auch eine gewisse Irrtumswahrscheinlichkeit für die getroffene Entscheidung.

Es ist allgemein darauf hinzuweisen, daß ein Test auf gewissen Voraussetzungen basiert, die zu erfüllen sind (z.B. Unabhängigkeit der Daten voneinander, Normalverteilung o.ä.).

Test auf Normalverteilung nach Kolmogoroff - Smirnov

Der Test von Kolmogoroff und Smirnov prüft die Anpassung einer beobachteten an eine theoretisch erwartete Verteilung.

Dieser Test ist verteilungsunabhängig.

Besonders beim Vorliegen kleiner Stichprobenumfänge entdeckt der Kolmogoroff-Smirnov eher Abweichungen von der Normalverteilung.

Man bestimmt die unter der Nullhypothese erwarteten absoluten Häufigkeiten ***E***, bildet die Summenhäufigkeiten dieser Werte ***FE*** und der beobachteten absoluten Häufigkeiten ***B***, also ***FB***, bildet die Differenzen ***FB*** - ***FE*** und dividiert die absolut größte Differenz durch den Stichprobenumfang ***n***.

$$\hat{D} = \frac{\max \left| F_B - F_E \right|}{n}$$

Diese Prüfgröße wird anhand von tabellierten kritischen Werte beurteilt:

Eine beobachtete Prüfgröße, die den Tabellenwert erreicht oder überschreitet, ist auf dem entsprechenden Niveau statistisch signifikant. D.h. es liegt keine Normalverteilung vor.

Test auf Normalverteilung nach Chi - Quadrat

Das Grundprinzip beim Chi Quadrat- Anpassungstest ist recht einfach:

Man klassiert die Stichprobe, berechnet sich aus der angenommenen Verteilungsfunktion die theoretisch zu den Klassen gehörenden Wahrscheinlichkeiten (Erwartungswerte) und vergleicht diese mit den Klassenhäufigkeiten der gegebenen Stichprobe (Beobachtungswerte).

Voraussetzungen:

- Alle Erwartungswerte müssen größer als 1 sein.
- Es dürfen nicht mehr als 20% aller Erwartungswerte kleiner als 5 sein.
- Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 40 betragen.

Nullhypothese: *Ho*

Die Stichprobe stammt aus der angenommenen Verteilung (z. B. Normalverteilung)

Alternativhypothese: *H1*

Die Stichprobe stammt **nicht** aus einer Normalverteilung.

Die Nullhypothese wird zugunsten der Alternativhypothese verworfen falls:

$$\sum \frac{(Beobachtungswert\text{-}Erwartungswert)^2}{Erwartungswert} \rangle CHI^2_{f,1-\alpha}$$

f = k-a -1
k = Klassenzahl
a = Anzahl der unbekannten Parameter die mit Hilfe der Stichprobe geschätzt wurden

Beim Test auf Normalverteilung ist $\alpha = 2$ wenn die Kennwerte der Datenmenge für Mittelwerte und Standardabweichung gleichzeitig die Schätzwerte für μ und σ der Grundgesamtheit sind. Das ist in der Regel gegeben.

Auswerteverfahren für die Varianzanalyse

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Trendtest nach von Neumann

Bei diesem Trendtest berechnet man zunächst die Summe der quadrierten Abweichungen aufeinanderfolgender Daten ***Sd*** nach:

$$S_d = \sum (x_{i+1} - x_i)$$

Liegen trendfreie Zufallsvariablen einer Normalverteilung ***X*** = ***N*** (***x***, ***s²***) vor, so ist ***Sd*** ungefähr doppelt so groß wie ***s*** bzw. ***Sd*** / (***N*** -1) >> 2 ***s²***. Sobald ein Trend vorliegt, werden im Mittel aufeinanderfolgende Differenzen kleiner und damit ***Sd*** < 2 ***s***. Hieraus resultiert die Prüfgröße ***PGN*** nach:

$$PG_N = \frac{S_d}{s}$$

Als Schranke für den Trendtest nach von Neumann kann man ***VN*** unter Zuhilfenahme der Schranke der Normalverteilung ***Zα*** nach folgender Gleichung berechnen:

$$V_N = 2 - 2z_\alpha \frac{\sqrt{N-2}}{\sqrt{(N-1)(N+1)}}$$

Trendtest nach Wallis-Moore

Beim diesem Trendtest handelt es sich um einen Phasenhäufigkeitstest.

Einen Bereich aufeinanderfolgender Differenzen mit gleichem Vorzeichen bezeichnet man als Phase.

Aus der Anzahl der Phasen ***p*** läßt sich eine Prüfgröße ***PGWM*** nach der unten angegebenen Gleichung berechnen.

Der Test läßt die Anfangs- und Endphase außer Betracht, deshalb steht in der Gleichung ***p*** -2.

Berechnungsformel:

$$PG_{WM} = \frac{\left(\left|p-2-\frac{2N-7}{3}\right|-\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{(16N-29)}{90}}}$$

Diese Prüfgröße ***PGWM*** läßt sich direkt mit der Standardnormalverteilung vergleichen.

Gilt hierbei ***TWM*** >$Z\alpha$ / 2, so ist die Nullhypothese ***Ho*** zu verwerfen.

Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 10 betragen.

Trendtest nach Cox-Stuart

Beim diesem Trendtest handelt es sich um einen Vorzeichentrendtest.

Liegen ***N*** Messwerte vor, so werden diese in drei Gruppen mit jeweils ***N***/3 Daten aufgeteilt.

Ist ***N*** nicht durch 3 teilbar, so wird die mittlere Gruppe entsprechend verringert.

Verglichen wird die erste und dritte Gruppe, wobei elementweise die Vorzeichen der Differenzen gebildet werden.

Dabei wird die Anzahl der positiven Vorzeichen mit ***N+***, die der negativen mit ***N-*** bezeichnet.

Ist ***N+*** > ***N-***, so besteht der Verdacht eines positiven, bei ***N-*** > ***N+*** eines negativen Trends.

Bezeichnet man die Anzahl der überwiegenden Vorzeichen mit ***Nh***, so berechnet sich die Prüfgröße ***PGCS*** wie folgt:

$$PG_{cs} = \frac{\left(\left|N_h - \frac{N}{6}\right| - \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{N}{12}}}$$

Ist ***PGCS*** >Z_{α} / 2, so ist die Nullhypothese ***Ho*** zu verwerfen.

Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 10 betragen.

Auswerteverfahren für die Varianzanalyse

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Ausreißertest nach 4 - Sigma

Liegen mehr als zehn Messungen vor, so gilt überschlägig der Wert als Ausreißer, wenn er mehr als vierfache Standardabweichung (***4*sdv(y)***) vom Mittelwert entfernt liegt.

Im Intervall ***4*** liegen bei einer Normalverteilung 99,99 % aller Werte.

Somit kann mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß ein Wert außerhalb des (***4*** Bereichs) ein Ausreißer ist.

Ausreißertest nach Grubbs

Das Aufdecken einzelner Ausreißerwerte kann z.B. nach dem Grubbs-Test erfolgen.

Hierzu werden zunächst der Mittelwert $\bar{x}$ und die Standardabweichung ***s*** der Messdaten berechnet.

Aus der Datenmenge wird derjenige Werte ***x**** mit der größten Differenz zum Mittelwert gesucht und nach der folgenden Bedingungsgleichung getestet:

$$PG_G = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s}$$

Die Prüfgröße ***PGG*** wird mit dem Grubbs-Tabellenwert ***rM***(***N***,***P%***) verglichen, der seinerseits von der Anzahl ***N*** der Daten und der Irrtumswahrscheinlichkeit α abhängt.

Ist die Prüfgröße größer als ***rM***, so wird der untersuchte Datenwert angezeigt.

Weitere ausreißerverdächtige Einzeldaten werden mit jeweils neu berechnetem Mittelwert und Standardabweichung nacheinander getestet.

Für die Datenzahl gilt: 4 **>** *N* **<** 147.

Ausreißertest nach Dixon

Beim Ausreißertest nach Dixon wird getestet, ob ein verdächtigter Ausreißer einer Grundgesamtheit angehört oder nicht.

Ermittlung der Prüfgröße

Die Messwerte ***X*** werden aufsteigend geordnet.

Ermittlung folgender Werte:

kleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X1***)
zweitkleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X2***)
drittkleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X3***)
größter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg***)
zweitgrößter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg-1***)
drittgrößter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg-2***)

a) Liegt ***n*** im Bereich 3-7, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_2 - x_1}{x_g - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-1}}{x_g - x_1}$$

b) Liegt ***n*** im Bereich 8-10, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_2 - x_1}{x_{g-1} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-1}}{x_g - x_2}$$

c) Liegt ***n*** im Bereich 11-13, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_3 - x_1}{x_{g-1} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-2}}{x_g - x_2}$$

d) Liegt ***n*** im Bereich 14-29, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_3 - x_1}{x_{g-2} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-2}}{x_g - x_3}$$

Die Prüfgröße ist der größere der beiden nach a) bzw. b, c, d) ermittelten Quotienten.
Vergleich der Prüfgröße mit dem zu ***n*** gehörenden Tabellenwert.

Wenn der Wert der Prüfgröße größer als der Tabellenwert ist, wird - sofern der erste der beide Quotienten größer ist - der kleinste Messwert als Ausreißer betrachtet, andernfalls der Größte.

Ausreißertest nach Nalimov

Ein bewährter Test ist der Nalimov-Ausreißertest.

Es werden mindestens drei Wiederholungs- oder Vergleichsmessungen benötigt.

Nach der Formel

$$y^* = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s} * \sqrt{\frac{n}{n-1}}$$

wird ***r**** für den ausreißerverdächtigen Wert ***x**** berechnet und mit dem Wert in der Tabelle verglichen.

Der ausreißerverdächtigen Wert x* ist der Wert mit der größten Abweichung von Mittelwert.

Ist ***r**** größer r (95), so gilt dieser Wert wahrscheinlich als Ausreißer.

Für ***r**** zwischen r (99) und r (99,9) ist dieser Wert signifikant ein Ausreißer, größer r (99,9) ist er hochsignifikant ein Ausreißer.

Signifikanz

Das Signifikanzniveau α gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine bestimmte Aussage nicht zutreffend ist (Irrtumswahrscheinlichkeit).

Bezogen auf den 'Vertrauensbereich des Mittelwertes' bedeutet z.B. die Vereinbarung von α = 5%, daß der gesuchte 'Erwartungswert' μ in 5% aller Fälle außerhalb des Bereiches (Mittelwert $\bar{x} \pm$ Vertrauensbereich ***VBx***) um den gefundenen Mittelwert $\bar{x}$ einer Reihe von Parallelbestimmungen derselben Probe erwarten werden kann.

Je kleiner der Wert von α gewählt wird, desto größer wird der Wert für den Vertrauensbereich ***VBx***

D.h. um so weiter ist der Bereich, in dem der wahre Wert zu erwarten ist.

Auswerteverfahren für den Ringversuch

Statistische Kenngrößen

- Wiederholstandardabweichung
- Wiederholgrenze
- Vergleichsstandardabweichung
- Vergleichbarkeit
- Kenndaten der Labors

Varianzenvergleich

- Bartlett
- Cochran
- Einfache Varianzanalyse
- Kruskal - Wallis

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Signifikanzniveau

- Signifikanz

Auswerteverfahren für den Ringversuch

Statistische Kenngrößen

- Wiederholstandardabweichung
- Wiederholgrenze
- Vergleichsstandardabweichung
- Vergleichbarkeit
- Kenndaten der Labors

Statistische Kenngrößen - Wiederholstandardabweichung

Die Wiederholstandardabweichung ***Sr*** ergibt sich zu:

$$s_r = s_I = \sqrt{\frac{1}{N-m}\sum_{i=1}^{m}\sum_{k=1}^{n(i)}(x_{ik}-\bar{x}_i)^2}$$

bzw.

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{N-m}\sum_{i=1}^{m} f(i)s_i^2}$$

Wiederholgrenze

Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Wiederholbedingungen gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann.

(Das benutzte Symbol ist ***r***)

Die Wiederholgrenze ***r*** kann aus der Wiederholstandardabweichung ***Sy*** berechnet werden.

Für ***r*** gilt gemäß DIN ISO 5725 [3]: Wiederholgrenze ***r*** = 2,8 ***Sy***

wobei ***Sy*** als Schätzwert für die wahre Standardabweichung σ***y*** zu betrachten ist.

Statistische Kenngrößen - Vergleichsstandardabweichung

Die Vergleichsstandardabweichung ***SR*** ergibt sich zu:

$$s_R = \sqrt{\frac{1}{a}\left[s_z^2 + (a-1)s_I^2\right]}$$

mit:

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

Sofern die ***n*** (***i***) alle gleich sind, gilt:

$$a = \frac{N}{m}$$

und ***SR*** vereinfacht sich zu:

$$s_R = \sqrt{\frac{N}{m}s_Z^2 + \frac{N-m}{N}s_i^2}$$

Statistische Kenngrößen - Vergleichbarkeit

Aus der Vergleichsstandardabweichung ***SR*** kann die sich auf die Differenz von zwei Messwerten unter Vergleichsbedingungen beziehende Kenngröße Vergleichbarkeit ***R*** abgeleitet werden.

Irrtumswahrscheinlichkeit 0,5% ***R*** = 2,83 ***SR***

Irrtumswahrscheinlichkeit 1,0% ***R*** = 3,65 ***SR***

Irrtumswahrscheinlichkeit 0,1% ***R*** = 4,66 ***SR***

Statistische Kenngrößen - Kenndaten der Labors

Die Gesamtzahl der Messungen in allen ***m*** Labors wird mit ***N*** bezeichnet.

$$N = \sum_{i=1}^{m} n(i)$$

im Falle, daß die Anzahl der Messwerte in jedem Labor ***n*** beträgt, folgt für ***N***:

$$N = m * n$$

Das arithmetische Mittel im ***i*** -ten Labor wird mit $\bar{x}_i$ bezeichnet
und die Standardabweichung im ***i*** -ten Labor mit s_i.

Es gilt:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n(i)} \sum_{k=1}^{n(i)} x_{ik}$$

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{n(i)-1} \sum_{k=1}^{n(i)} (x_{ik} - \bar{x}_i)^2}$$

Auswerteverfahren für den Ringversuch

Varianzenvergleich

- Bartlett
- Cochran
- Einfache Varianzanalyse
- Kruskal - Wallis

Varianzenvergleich - Bartlett -Test

Der Bartlett-Test ist ein zweiseitiger Test auf Homogenität der Varianzen.

Er setzt nicht voraus, daß die Anzahl der Messwerte in allen Laboratorien gleich ist; es sollten aber mindestens fünf Messwerte je Labor vorliegen.

Der Test ist nicht anwendbar, wenn eine der Varianzen null ist.

Er ist außerdem sehr empfindlich gegenüber der kleinsten Varianz, was zu beachten ist, wenn durch Rundungen der Messwerte sehr kleine Varianzen existieren.

Ermittlung der Prüfgröße

$$C = \frac{\sum_{i=1}^{m} \frac{1}{f(i)} - \frac{1}{N-m}}{3(m-1)} + 1$$

wobei ***f***(***i***) = ***n***(***i***) -1 die Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnet.

$$s^{*2} = \frac{\sum_{i=1}^{m} f(i) s_i^2}{N-m}$$

$$PG = \frac{1}{C}\left[(N-m)\ln s^{*2} - \sum_{i=1}^{m} f(i)\ln s_i^2\right]$$

Verglichen wird die Prüfgröße ***PG*** mit dem Tabellenwert aus der X^2-Verteilung mit ***f*** = ***m*** -1 Freiheitsgraden.

Wenn der Wert der Prüfgröße größer als der Tabellenwert ist, kann geschlossen werden, daß die Varianzen nicht alle gleich sind.

Varianzenvergleich - Cochran -Test

Der Cochran -Test überprüft, ob die Varianz eines Labors wesentlich größer als die der anderen; er ist auf Höchstwerte ausgerichtet und damit ein einseitiger Test.

Er setzt voraus, daß die Anzahl der Messwerte in allen Laboratorien gleich ist.

Ermittlung der Prüfgröße:

- Berechnung der S^2i für alle Laboratorien
- Ermittlung der größten Varianz (S^2 max).
- Berechnung der Prüfgröße

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^{m} s_i^2}$$

Wenn der Wert der Prüfgröße größer als der zu ***m*** und ***n*** gehörende Tabellenwert ist, kann geschlossen werden, daß die Varianz des Labors größer als die der anderen Laboratorien ist.

Varianzenvergleich - Einfache Varianzanalyse

Voraussetzung: Zwischen den Varianzen S^2i besteht kein Unterschied.

Ermittlung der Prüfgröße

- Berechnung der $\bar{x}i$ für alle Laboratorien
- Berechnung des Gesamtmittelwertes

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{m}\sum_{k=1}^{n(i)} x_{ik}$$

- Berechnung von

$$s_z^2 = \frac{1}{m-1}\sum_{i=1}^{m} n(i)(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$$

- Berechnung von

$$s_I^2 = \frac{1}{N-m}\sum_{i=1}^{m}\sum_{k=1}^{n(i)} (x_{ik} - \bar{x}_i)^2$$

- Berechnung der Prüfgröße

$$\frac{s_z^2}{s_I^2}$$

Vergleich der Prüfgröße mit dem Tabellenwert der F-Verteilung mit ***f1*** = ***m*** -1 und ***f2*** = ***N*** - ***m.***

Ist die ***PG*** größer als der Tabellenwert, kann auf Mittelwertunterschiede geschlossen werden.

Varianzenvergleich - Kruskal - Wallis -Test

Voraussetzung: Die Anzahl der Messwerte beträgt für alle Laboratorien ***n***(***i***) >= 5.

Ermittlung der Prüfgröße

- Alle ***N*** Messwerte werden sortiert, und eine Rangzahl von 1-***N*** zugeordnet.
- Für jedes Labor wird die Summe der Rangzahlen ermittelt; und mit ***Ri*** bezeichnet.

Berechnung der Prüfgröße:

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^{m} \frac{R_i^2}{n(i)} - 3(N+1)$$

Vergleich von ***H*** mit dem Tabellenwert aus der X^2-Verteilung mit ***f*** = ***m***-1 Freiheitsgraden.

Ist die ***PG*** größer als der Tabellenwert, kann auf Mittelwertunterschiede geschlossen werden.

Auswerteverfahren für den Ringversuch

Tests auf Normalverteilung

- David
- Geary
- Kolmogoroff - Smirnov
- Chi - Quadrat

Test auf Normalverteilung nach David

Ein schneller und einfacher Test auf Vorliegen einer Normalverteilung geht auf David zurück.

Hier dient als Prüfgröße das Verhältnis von Spannweite ***R*** und der Standardabweichung ***s***

Prüfgröße:

$$PG_D = \frac{R}{s}$$

Die systematische Untersuchung dieses Quotienten bei Stichproben mit ***N*** Daten, die einer normalverteilten Grundgesamtheit angehören, führt zu kritischen Schranken für diesen Test.

Hierbei ist zu beachten, daß jeweils eine obere und eine untere Schranke existiert.

Üblicherweise werden die numerischen Werte für diese Schranken für verschiedene Irrtumswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Datenzahl tabelliert.

Test auf Normalverteilung nach Geary

Für eine Datenmenge läßt sich die mittlere absolute Abweichung ***d*** nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$d = \frac{1}{n}\sum\left|x_i - \bar{x}\right|$$

Als Prüfgröße ***PGG*** dient das Verhältnis ***d***/***s***, das auf gleiches ***N*** korrigiert wird:

$$PG_G = \frac{d}{s}\frac{\sqrt{N}}{\sqrt{N-1}}$$

Dieser Wert muß zwischen folgenden Grenzen liegen:

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} - \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}\sqrt{\frac{N-1}{N}} \text{ und } \sqrt{\frac{2}{\pi}} + \frac{1}{\sqrt{2\pi N}}\sqrt{\frac{N-1}{N}}$$

Prüfgröße

Die Prüfgröße ***PG*** wird nach den Gleichungen der statistischen Prüfverfahren berechnet. Sie ist in einem Zusammenhang mit einer Nullhypothese und einer Gegenhypothese zu sehen.

Anhand der Prüfgröße wird entschieden, ob eine Hypothese anerkannt oder abgelehnt wird.

Statistische Prüfverfahren

Statistische Prüfverfahren werden zur Interpretation von Analysenwerten herangezogen.

Sie geben eine von der persönlichen Meinung unbeeinflußte Antwort, ob sich beispielsweise zwei Standardabweichungen oder zwei Mittelwerte statistisch voneinander unterscheiden.

Die Entscheidung wird anhand entsprechender statistischer Schätzwerte getroffen, die aus den Messergebnissen der zu untersuchenden Grundgesamtheit gewonnen wurden.

Da der Wert des geschätzten Parameters gewissen zufälligen Schwankungen unterliegt, besteht auch eine gewisse Irrtumswahrscheinlichkeit für die getroffene Entscheidung.

Es ist allgemein darauf hinzuweisen, daß ein Test auf gewissen Voraussetzungen basiert, die zu erfüllen sind (z.B. Unabhängigkeit der Daten voneinander, Normalverteilung o.ä.).

Test auf Normalverteilung nach Kolmogoroff - Smirnov

Der Test von Kolmogoroff und Smirnov prüft die Anpassung einer beobachteten an eine theoretisch erwartete Verteilung.

Dieser Test ist verteilungsunabhängig.

Besonders beim Vorliegen kleiner Stichprobenumfänge entdeckt der Kolmogoroff-Smirnov eher Abweichungen von der Normalverteilung.

Man bestimmt die unter der Nullhypothese erwarteten absoluten Häufigkeiten ***E***, bildet die Summenhäufigkeiten dieser Werte ***FE*** und der beobachteten absoluten Häufigkeiten ***B***, also ***FB***, bildet die Differenzen ***FB*** - ***FE*** und dividiert die absolut größte Differenz durch den Stichprobenumfang ***n***.

$$\hat{D} = \frac{\max\left|F_B - F_E\right|}{n}$$

Diese Prüfgröße wird anhand von tabellierten kritischen Werte beurteilt:

Eine beobachtete Prüfgröße, die den Tabellenwert erreicht oder überschreitet, ist auf dem entsprechenden Niveau statistisch signifikant. D.h. es liegt keine Normalverteilung vor.

Test auf Normalverteilung nach Chi - Quadrat

Das Grundprinzip beim Chi Quadrat- Anpassungstest ist recht einfach:

Man klassiert die Stichprobe, berechnet sich aus der angenommenen Verteilungsfunktion die theoretisch zu den Klassen gehörenden Wahrscheinlichkeiten (Erwartungswerte) und vergleicht diese mit den Klassenhäufigkeiten der gegebenen Stichprobe (Beobachtungswerte).

Voraussetzungen:

- Alle Erwartungswerte müssen größer als 1 sein.
- Es dürfen nicht mehr als 20% aller Erwartungswerte kleiner als 5 sein.
- Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 40 betragen.

Nullhypothese: *Ho*

Die Stichprobe stammt aus der angenommenen Verteilung (z. B. Normalverteilung)

Alternativhypothese: *H1*

Die Stichprobe stammt **nicht** aus einer Normalverteilung.

Die Nullhypothese wird zugunsten der Alternativhypothese verworfen falls:

$$\sum \frac{(Beobachtungswert\text{-}Erwartungswert)^2}{Erwartungswert} \rangle CHI^2_{f,1-\alpha}$$

f = k-a -1
k = Klassenzahl
a = Anzahl der unbekannten Parameter die mit Hilfe der Stichprobe geschätzt wurden

Beim Test auf Normalverteilung ist $\alpha = 2$ wenn die Kennwerte der Datenmenge für Mittelwerte und Standardabweichung gleichzeitig die Schätzwerte für μ und σ der Grundgesamtheit sind. Das ist in der Regel gegeben.

Auswerteverfahren für den Ringversuch

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Trendtest nach von Neumann

Bei diesem Trendtest berechnet man zunächst die Summe der quadrierten Abweichungen aufeinanderfolgender Daten ***Sd*** nach:

$$S_d = \sum (x_{i+1} - x_i)$$

Liegen trendfreie Zufallsvariablen einer Normalverteilung ***X*** = ***N*** (***x***, ***s²***) vor, so ist ***Sd*** ungefähr doppelt so groß wie ***s*** bzw. ***Sd*** / (***N*** -1) >> 2 ***s²***. Sobald ein Trend vorliegt, werden im Mittel aufeinanderfolgende Differenzen kleiner und damit ***Sd*** < 2 ***s***. Hieraus resultiert die Prüfgröße ***PGN*** nach:

$$PG_N = \frac{S_d}{s}$$

Als Schranke für den Trendtest nach von Neumann kann man ***VN*** unter Zuhilfenahme der Schranke der Normalverteilung ***Zα*** nach folgender Gleichung berechnen:

$$V_N = 2 - 2z_\alpha \frac{\sqrt{N-2}}{\sqrt{(N-1)(N+1)}}$$

Trendtest nach Wallis-Moore

Beim diesem Trendtest handelt es sich um einen Phasenhäufigkeitstest.

Einen Bereich aufeinanderfolgender Differenzen mit gleichem Vorzeichen bezeichnet man als Phase.

Aus der Anzahl der Phasen ***p*** läßt sich eine Prüfgröße ***PGWM*** nach der unten angegebenen Gleichung berechnen.

Der Test läßt die Anfangs- und Endphase außer Betracht, deshalb steht in der Gleichung ***p*** -2.

Berechnungsformel:

$$PG_{WM} = \frac{\left(\left|p-2-\frac{2N-7}{3}\right|-\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{(16N-29)}{90}}}$$

Diese Prüfgröße ***PGWM*** läßt sich direkt mit der Standardnormalverteilung vergleichen.

Gilt hierbei ***TWM*** >$Z\alpha$ / 2, so ist die Nullhypothese ***Ho*** zu verwerfen.

Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 10 betragen.

Trendtest nach Cox-Stuart

Beim diesem Trendtest handelt es sich um einen Vorzeichentrendtest.

Liegen ***N*** Messwerte vor, so werden diese in drei Gruppen mit jeweils ***N***/3 Daten aufgeteilt.

Ist ***N*** nicht durch 3 teilbar, so wird die mittlere Gruppe entsprechend verringert.

Verglichen wird die erste und dritte Gruppe, wobei elementweise die Vorzeichen der Differenzen gebildet werden.

Dabei wird die Anzahl der positiven Vorzeichen mit ***N+***, die der negativen mit ***N-*** bezeichnet.

Ist ***N+*** > ***N-***, so besteht der Verdacht eines positiven, bei ***N-*** > ***N+*** eines negativen Trends.

Bezeichnet man die Anzahl der überwiegenden Vorzeichen mit ***Nh***, so berechnet sich die Prüfgröße ***PGCS*** wie folgt:

$$PG_{cs} = \frac{\left(\left|N_h - \frac{N}{6}\right| - \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{N}{12}}}$$

Ist ***PGCS*** >Z_{α} / 2, so ist die Nullhypothese ***Ho*** zu verwerfen.

Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 10 betragen.

Auswerteverfahren für den Ringversuch

Ausreißertests

- 4 - Sigma
- Grubbs
- Dixon
- Nalimov

Ausreißertest nach 4 - Sigma

Liegen mehr als zehn Messungen vor, so gilt überschlägig der Wert als Ausreißer, wenn er mehr als vierfache Standardabweichung (***4****sdv(y)***) vom Mittelwert entfernt liegt.

Im Intervall ***4*** liegen bei einer Normalverteilung 99,99 % aller Werte.

Somit kann mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß ein Wert außerhalb des (***4*** Bereichs) ein Ausreißer ist.

Ausreißertest nach Grubbs

Das Aufdecken einzelner Ausreißerwerte kann z.B. nach dem Grubbs-Test erfolgen.

Hierzu werden zunächst der Mittelwert $\bar{x}$ und die Standardabweichung ***s*** der Messdaten berechnet.

Aus der Datenmenge wird derjenige Werte ***x**** mit der größten Differenz zum Mittelwert gesucht und nach der folgenden Bedingungsgleichung getestet:

$$PG_G = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s}$$

Die Prüfgröße ***PGG*** wird mit dem Grubbs-Tabellenwert ***rM***(***N***,***P%***) verglichen, der seinerseits von der Anzahl ***N*** der Daten und der Irrtumswahrscheinlichkeit α abhängt.

Ist die Prüfgröße größer als ***rM***, so wird der untersuchte Datenwert angezeigt.

Weitere ausreißerverdächtige Einzeldaten werden mit jeweils neu berechnetem Mittelwert und Standardabweichung nacheinander getestet.

Für die Datenzahl gilt: 4 **>** *N* **<** 147.

Ausreißertest nach Dixon

Beim Ausreißertest nach Dixon wird getestet, ob ein verdächtigter Ausreißer einer Grundgesamtheit angehört oder nicht.

Ermittlung der Prüfgröße

Die Messwerte ***X*** werden aufsteigend geordnet.

Ermittlung folgender Werte:

kleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X1***)
zweitkleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X2***)
drittkleinster Wert	(Kurzschreibweise ***X3***)
größter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg***)
zweitgrößter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg-1***)
drittgrößter Wert	(Kurzschreibweise ***Xg-2***)

a) Liegt ***n*** im Bereich 3-7, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_2 - x_1}{x_g - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-1}}{x_g - x_1}$$

b) Liegt ***n*** im Bereich 8-10, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_2 - x_1}{x_{g-1} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-1}}{x_g - x_2}$$

c) Liegt ***n*** im Bereich 11-13, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_3 - x_1}{x_{g-1} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-2}}{x_g - x_2}$$

d) Liegt ***n*** im Bereich 14-29, werden folgende Quotienten gebildet:

$$\frac{x_3 - x_1}{x_{g-2} - x_1} \quad \text{und} \quad \frac{x_g - x_{g-2}}{x_g - x_3}$$

Die Prüfgröße ist der größere der beiden nach a) bzw. b, c, d) ermittelten Quotienten.
Vergleich der Prüfgröße mit dem zu ***n*** gehörenden Tabellenwert.

Wenn der Wert der Prüfgröße größer als der Tabellenwert ist, wird - sofern der erste der beide Quotienten größer ist - der kleinste Messwert als Ausreißer betrachtet, andernfalls der Größte.

Ausreißertest nach Nalimov

Ein bewährter Test ist der Nalimov-Ausreißertest.

Es werden mindestens drei Wiederholungs- oder Vergleichsmessungen benötigt.

Nach der Formel

$$y^* = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s} * \sqrt{\frac{n}{n-1}}$$

wird ***r**** für den ausreißerverdächtigen Wert ***x**** berechnet und mit dem Wert in der Tabelle verglichen.

Der ausreißerverdächtigen Wert x* ist der Wert mit der größten Abweichung von Mittelwert.

Ist ***r**** größer r (95), so gilt dieser Wert wahrscheinlich als Ausreißer.

Für ***r**** zwischen r (99) und r (99,9) ist dieser Wert signifikant ein Ausreißer, größer r (99,9) ist er hochsignifikant ein Ausreißer.

Signifikanz

Das Signifikanzniveau α gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine bestimmte Aussage nicht zutreffend ist (Irrtumswahrscheinlichkeit).

Bezogen auf den 'Vertrauensbereich des Mittelwertes' bedeutet z.B. die Vereinbarung von α = 5%, daß der gesuchte 'Erwartungswert' μ in 5% aller Fälle außerhalb des Bereiches (Mittelwert $\bar{x} \pm$ Vertrauensbereich ***VBx***) um den gefundenen Mittelwert $\bar{x}$ einer Reihe von Parallelbestimmungen derselben Probe erwarten werden kann.

Je kleiner der Wert von α gewählt wird, desto größer wird der Wert für den Vertrauensbereich ***VBx***

D.h. um so weiter ist der Bereich, in dem der wahre Wert zu erwarten ist.

Auswerteverfahren für Raqs

Kartentyp

- Urwertkarte
- Mittelwertkarte
- Blindwertkarte
- Wiederfindungskarte
- Differenzkarte
- Cusumkarte
- Relative Spannweitenkarte
- Standardabweichungskarte
- Relative Spannweiten-Mittelwertkarte
- Standardabweichungs-Mittelwertkarte

Kartengrenzen

- Grenzen woher
- Grenzen wie
- Grenzen Lagemaße
- Grenzen Streumaße
- Ausschluß / Spezifikationsgrenzen

Auffällige Werte

- Auffällige Werte

Kartenvergleich

- Vergleich von Karten

Prozeßfähigkeit

- Prozeßfähigkeit - Prüfmittelfähigkeit

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Übersicht der Auswerteverfahren / Raqs

Signifikanzniveau

- Signifikanz

Graphische Darstellung

- Regelkarte
- Gauß-Verteilung
- Box-Whisker
- Kartenübersicht

Raqs / Kartentyp

Auswerteverfahren für Raqs

Kartentyp

- Urwertkarte
- Mittelwertkarte
- Blindwertkarte
- Wiederfindungskarte
- Differenzkarte
- Cusumkarte
- Relative Spannweitenkarte
- Standardabweichungskarte
- Relative Spannweiten-Mittelwertkarte
- Standardabweichungs-Mittelwertkarte

Kartentyp - Urwertkarte

In dieser Regelkarte werden die einzelnen Werte dargestellt.

Es wird mit den Daten vorher keine Berechnung durchgeführt und dann die berechneten Werte in die Regelkarte eingetragen, wie sonst bei den anderen Regelkartentypen.

Diese Vorgehensweise erhöht in bestimmten Fällen den Informationsgehalt der Kontrollperioden.

Sie wird auch als Extremwertkarte bezeichnet.

In diese Karte werden ohne jede weitere Berechnung einfach die einzelnen Werte einer Mehrfachbestimmung übereinander eingetragen.

Der Vorteil einer solchen Karte ist, daß in einer Karte sowohl die Lage der Messwerte als auch die Streuung abgelesen werden kann.

Im Zeitalter der EDV wird diese Karte jedoch kaum noch benutzt, da mit kombinierten Mittelwert und Standardabweichungskarten gearbeitet werden.

Die einzelnen Werte einer Mehrfachbestimmung liegen naturgemäß weiter auseinander, als der Mittelwert dieser Werte.

Aus dieser Überlegung kann geschlossen werden, daß die Kartengrenzen bei einer Urwertkarte weiter auseinander liegen, als bei einer Mittelwertkarte.

Es dürfen also keine Mittelwerte eingetragen werden.

Wird nur eine Einzelbestimmung durchgeführt, liegt der einfachste Fall der Urwertkarte vor.

In diesem Fall ist die Lage der Kartengrenzen identisch mit der Mittelwertkarte mit $n = 1$.

Bei diesem Regelkartentyp werden in der Regelkarte keine Verbindungslinien eingezeichnet.

Kartentyp - Mittelwertkarte

Dieser Kartentyp stellt den Mittelwert der zu einer Probe eingegebenen Einzelwerte dar.

Wenn Sie also von einer Probe z. B. eine Dreifachmessung machen, werden die drei Werte auf der Karteikarte Daten eingetragen.

RAQS errechnet aus diesen Werten den Mittelwert und stellt ihn in der Regelkarte dar.

Wurde unter Auswerteverfahren die Berechnung der Kartengrenzen über ***2s*** bzw. ***3s*** festgelegt, errechnen sich die Grenzwerte wie folgt:

Obere Kontrollgrenze = $\bar{\bar{x}}$ + 3 * ***s***
Obere Warngrenze = $\bar{\bar{x}}$ + 2 * ***s***
Untere Warngrenze = $\bar{\bar{x}}$ - 2 * ***s***
Untere Kontrollgrenze = $\bar{\bar{x}}$ - 3 * ***s***

Werden die Grenzen über den ***95%*** - bzw. ***99%*** Vertrauensbereich errechnet, erhält man die Grenzen durch folgende Formeln:

Obere Kontrollgrenze = $\bar{\bar{x}}$ + AK * ***s***
Obere Warngrenze = $\bar{\bar{x}}$ + AW * ***s***
Untere Warngrenze = $\bar{\bar{x}}$ - AW * ***s***
Untere Kontrollgrenze = $\bar{\bar{x}}$ - AK * ***s***

$\bar{\bar{x}}$ = Mittelwert über alle Mittelwerte
s = Standardabweichung über alle Mittelwerte

Wobei:

Werte	**AW**	**AK**
2	1,960	2,576
3	1,386	1,821
4	1,132	1,487
5	0,980	1,288

Aus je mehr Einzelwerten sich ein Eintrag der Regelkarte zusammensetzt, desto enger also die Grenzen.

Das funktioniert natürlich auch dann, wenn Sie nur einen Messwert zu einer Probe eingeben.

Kartentyp - Blindwertkarte

Dieser Kartentyp entspricht vom Prinzip her der Mittelwertkarte.

Lediglich die Bezeichnung der Karte bei der Darstellung der Regelkarte und im Report ist eine andere.

(Blindwertkarte statt Mittelwertkarte).

Während in der Mittelwertkarte Messwerte von Proben dargestellt werden, enthält die Blindwertkarte die Werte von Blindwert-Messungen.

Wurde unter Auswerteverfahren die Berechnung der Kartengrenzen über ***2s*** bzw. ***3s*** festgelegt, errechnen sich die Grenzwerte wie folgt:

Obere Kontrollgrenze = $\bar{\bar{x}}$ + 3 * ***s***
Obere Warngrenze = $\bar{\bar{x}}$ + 2 * ***s***
Untere Warngrenze = $\bar{\bar{x}}$ - 2 * ***s***
Untere Kontrollgrenze = $\bar{\bar{x}}$ - 3 * ***s***

Werden die Grenzen über den ***95%*** - bzw. ***99%*** Vertrauensbereich errechnet, erhält man die Grenzen durch folgende Formeln:

Obere Kontrollgrenze = $\bar{\bar{x}}$ + AK * ***s***
Obere Warngrenze = $\bar{\bar{x}}$ + AW * ***s***
Untere Warngrenze = $\bar{\bar{x}}$ - AW * ***s***
Untere Kontrollgrenze = $\bar{\bar{x}}$ - AK * ***s***

$\bar{\bar{x}}$ = Mittelwert über alle Mittelwerte
s = Standardabweichung über alle Mittelwerte

Wobei:

Werte	**AW**	**AK**
2	1,960	2,576
3	1,386	1,821
4	1,132	1,487
5	0,980	1,288

Aus je mehr Einzelwerten sich ein Eintrag der Regelkarte zusammensetzt, desto enger also die Grenzen.

Das funktioniert natürlich auch dann, wenn Sie nur einen Messwert zu einer Probe eingeben.

Kartentyp - Wiederfindungskarte

Diese Karte dient der Kontrolle von Analysenläufen mittels Proben bekannten Gehalts oder mittels dotierter Proben.

Es sind also zwei Wege möglich, mit diesem Kartentyp zu arbeiten:

Wenn Sie während der Messreihe eine Probe bekannten Gehalts mitmessen (z. B. eine Standardlösung), tragen Sie in der Karteikarte Daten in der Zeile ***Zuwaage***/***Soll*** den Sollwert ein, und in der Zeile ***Probe***/***Ist*** den gefundenen Wert.

RAQS errechnet die Wiederfindungsrate in Prozent.

Überprüfen Sie die Analyse durch Zuwägen einer definierten Menge des zu bestimmenden Parameters zu einer der Proben, dann geben Sie die Zuwaage in Zeile ***Zuwaage*** /***Soll***, den Messwert der aufgestockten Probe in Zeile ***Probe*** + ***Zuwaage*** und den Messwert der nicht aufgestockten Probe in Zeile ***Probe***/***Ist*** ein.

RAQS errechnet auch hier die Wiederfindung.

Wurde unter Auswerteverfahren die Berechnung der Kartengrenzen über ***2s*** bzw. ***3s*** festgelegt, errechnen sich die Grenzwerte wie folgt:

Obere Kontrollgrenze = $\bar{x} + 3 * s$
Obere Warngrenze = $\bar{x} + 2 * s$
Untere Warngrenze = $\bar{x} - 2 * s$
Untere Kontrollgrenze = $\bar{x} - 3 * s$

Werden die Grenzen über den ***95%*** - bzw. ***99%*** Vertrauensbereich errechnet, erhält man die Grenzen durch folgende Formeln:

Obere Kontrollgrenze = $\bar{x} + 2{,}576 * s$
Obere Warngrenze = $\bar{x} + 1{,}960 * s$
Untere Warngrenze = $\bar{x} - 1{,}960 * s$
Untere Kontrollgrenze = $\bar{x} - 2{,}576 * s$

$\bar{x}$ = Mittelwert der Wiederfindungsraten
s = Standardabweichung über alle Mittelwerte

Kartentyp - Differenzkarte

Dieser Kartentyp stellt im Prinzip eine Spannweitenkarte dar.

Der Unterschied ist der, daß bei der Differenzkarte nur zwei Werte eingegeben werden und diese Werte auch anders gewonnen werden.

Die Daten für die Differenzkarte erhält man, in dem zu Beginn und am Ende einer Analysenserie eine Probe bekannten Gehalts bestimmt wird.

Der erste Wert wird auf der Karteikarte Daten in die Zeile ***Wert 1***, der zweite Wert in die Zeile ***Wert 2*** eingegeben.

Die Grenzen der Differenzkarte werden gemäß AQS-Richtlinien nach Rees und Henry [Accuracy, Precision, Quality and Miscellaneous Statistics, Clinical Chemistry Principles and Technics, Chapter 12, 287-341] wie folgt berechnet:

Obere Kontrollgrenze = 2,65 * $\bar{x}$
Obere Warngrenze = 1,77 * $\bar{x}$
Untere Warngrenze = -1,77 * $\bar{x}$
Untere Kontrollgrenze = -2,65 * $\bar{x}$

$\bar{x}$ = Mittelwert über die ***Beträge*** aller Differenzen

Die Standardabweichung der Differenzkarte wird gegen den normalen Mittelwert errechnet.

Wer die Daten dieser Art der Überprüfung einer Analysenmethode lieber wie eine Spannweite auswerten möchte, wählt bitte diesen Regelkartentyp an.

Kartentyp - Cusumkarte

Unter der cumulativen Summe ***S*** (Cusum) wird die Summe der Abweichungen von einem Zielwert verstanden.

Der Zielwert kann beispielsweise dem in einer Vorperiode bestimmten Mittelwert einer Kontrollperiode entsprechen.

Dieser Mittelwert, auch als Referenzwert ***k*** bezeichnet, wird von jeder Kontrollanalyse x_i subtrahiert und die Differenz wiederum zu der Summe aller vorhergehenden Differenzen hinzuaddiert.

Cumulative Summe:

S1 = (x1 – k)
S2 = S1 + (x2 – k)
S3 = S2 + (x3 – k)
S4 = S3 + (x4 – k)
.
.
.
SN = SN -1 + (xn – k)

Die Cusum-Werte ***SN*** (Ordinate) werden kann gegen die Anzahl der beobachteten Ergebnisse ***N*** (Abzisse) in eine Kontrollkarte eingetragen.

Zur Festlegung einer Außer-Kontrollsituation wird die Steigung der Cusum-Linie beurteilt.

Läuft der Prozeß unter Kontrolle, schwanken die Ergebnisse der Kontrollanalysen zufällig um den Referenzwert ***k***, die cumulativen Summen liegen um den Wert 0 angeordnet.

Eine Änderung des Verfahrens führt zu einem Ansteigen oder Abnehmen der cumulativen Summe, die Steigung der Cusum-Linie ändert sich, und eine Außer-Kontroll-Situation wird angezeigt.

Kartentyp - Relative Spannweitenkarte

Dieser Kartentyp dient der Überwachung der Streuung von Messwerten. Sofern Sie an einer Probe eine Mehrfachbestimmung durchführen, geben Sie die einzelnen Werte auf der Karteikarte Daten in den Zeilen ein. RAQS ermittelt den größten und kleinsten Wert und bildet die Differenz ***Xmin - Xmax*** und außerdem den Mittelwert $\bar{x}$ der Werte:

$$R_{rel} = \frac{x_{min} - x_{max}}{\bar{x}} .100$$

mit

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

xi = Einzelanalysenergebnis der jeweilige Kontrollprobe
n = Anzahl der Mehrfachbestimmungen der jeweiligen Kontrollprobe

Die Grenzwerte errechnen sich wie folgt:

Obere Kontrollgrenze = $\bar{R}$***rel*** * ***DKo***
$\bar{R}$***rel*** = Mittelwert über alle relativen Spannweiten

DKo hängt von der Anzahl der Einzelwerte und von der Art der Berechnung ab. Wird die Berechnung der Kartengrenzen über ***2s*** bzw. ***3s*** festgelegt, errechnen sich die Grenzwerte wie folgt:

Werte	***DKo***
2	3,267
3	2,575
4	2,282
5	2,115

Werden die Grenzen über ***95% / 99%*** Vertrauensbereich errechnet, erhält man die Grenzen durch:

Obere Kontrollgrenze =	$\bar{R}$***rel*** * ***DKo***
Obere Warngrenze =	$\bar{R}$***rel*** * ***DWo***
Untere Warngrenze =	$\bar{R}$***rel*** * ***DWu***
Untere Kontrollgrenze =	$\bar{R}$***rel*** * ***DKu***

Werte	***DKo***	***DWo***	***DWu***	***DKu***
2	3,518	2,809	0,039	0,008
3	2,614	2,176	0,179	0,080
4	2,280	1,935	0,289	0,166
5	2,100	1,804	0,365	0,239

Kartentyp - Standardabweichungskarte

Dieser Kartentyp dient der Überwachung der Streuung von Messwerten. Sofern Sie an einer Probe eine Mehrfachbestimmung durchführen, geben Sie die einzelnen Werte auf der Karteikarte Daten in den Spalten ***Wert 1*** bis ***Wert 5*** ein.

RAQS ermittelt die Standardabweichung der zu einer Probe eingegebenen Werte und stellt diese in der Regelkarte dar.

Sofern Sie nur eine Einfachmessung an einer Probe machen, macht diese Kartenart keinen Sinn. Ein Wert kann nicht streuen...

Die Grenzwerte errechnen sich wie folgt:

Obere Kontrollgrenze = $\bar{s}$ * Wko

$\bar{s}$ = Mittelwert über alle Standardabweichungen

WKo hängt von der Anzahl der Einzelwerte pro Kartenwert (Datenzeile) und von der Art der Berechnung ab.

Wurde unter Auswerteverfahren die Berechnung der Kartengrenzen über ***2s*** bzw. ***3s*** festgelegt, errechnen sich die Grenzwerte wie folgt:

Werte	**WKo**
2	3,267
3	2,568
4	2,266
5	2,089

Werden die Grenzen über ***95% / 99%*** Vertrauensbereich errechnet, erhält man die Grenzen durch:

Obere Kontrollgrenze = $\bar{s}$ * WKo
Obere Warngrenze = $\bar{s}$ * WWo
Untere Warngrenze = $\bar{s}$ * WWu
Untere Kontrollgrenze = $\bar{s}$ * WKu

$\bar{s}$ = Mittelwert über alle Standardabweichungen

Wobei:

Werte	**WKo**	**WWo**	**WWu**	**WKu**
2	3,518	2,809	0,039	0,008
3	2,597	2,167	0,180	0,080
4	2,245	1,916	0,291	0,168
5	2,050	1,776	0,370	0,242

Kartentyp - Relative Spannweiten-Mittelwertkarte

Dieser Kartentyp stellt gleichzeitig eine Mittelwert- und eine relative Spannweitenkarte als Regelkarte dar.

Kartentyp - Standardabweichungs-Mittelwertkarte

Dieser Kartentyp stellt gleichzeitig eine Mittelwert- und eine Standardabweichungskarte als Regelkarte dar.

Kartentyp - Anzahl der Messwerte und Kartengrenzen

Beim Führen von Regelkarten muß u. a. folgendes beachtet werden:

Alle Karten müssen die gleiche Anzahl von Messwerten pro Probe haben!

Je mehr Messungen an einer Probe durchgeführt werden, desto enger liegen die Kartengrenzen.

Beispiel:

Für den Vorlauf untersuchen Sie 20 Proben.

Da Sie gründlich sind, wird jede Probe 4 mal gemessen.

Alle vier Werte tragen Sie in RAQS ein oder verwenden sie, um die Kartengrenzen zu berechnen.

Für alle folgenden Regelkarten **muß** nun ebenfalls eine Vierfachbestimmung durchgeführt werden.

Auf Grund der Vierfachbestimmung wird die Streuung des einzelnen Wertes als geringer angenommen, als bei einer Einfachbestimmung.

Das führt zu engen Grenzen, die Ihnen sicherlich Probleme bereiten werden, wenn Sie in den folgenden Karten nur eine Einfachbestimmung durchführen.

In der Vorperiode eine Einfachbestimmung durchzuführen und in den Folgekarten eine Mehrfachbestimmung, macht Grenzverletzungen unwahrscheinlicher, ist aber statistisch absolut nicht in Ordnung.

Dies gilt in RAQS nicht für Wiederfindungs- und Differenzkarten, da dort generell mit nur einem Wert gerechnet wird.

Im ersten Fall wird aus den Eingaben **ein** Wert der Wiederfindung errechnet, im zweiten Fall liegen immer zwei Werte zugrunde, deren Differenz verwendet wird.

Auswerteverfahren für Raqs

Kartengrenzen

- Grenzen woher
- Grenzen wie
- Grenzen Lagemaße
- Grenzen Streumaße
- Ausschluß / Spezifikationsgrenzen

Kartengrenzen - Grenzen woher

Wie die Kartengrenzen ermittelt werden, hängt vom Modus (Grenzen woher und Grenzen wie) ab, den Sie unter **Auswerteverfahren** einstellen können.

1) Die Kartengrenzen werden aus der jeweils vorherigen Karte berechnet:

Die Grenzen, die in die Regelkarte eingezeichnet werden, resultieren aus den Werten der vorherigen Karte.

Wenn Sie in die Karte Nr. 3 Werte eingeben, werden die Grenzwerte für diese Karte aus den Werten der Karte Nr. 2 errechnet.

Wenn Sie in die Karte Nr. 4 Werte eingeben, werden die Grenzwerte für diese Karte aus den Werten der Karte Nr. 3 errechnet. usw.

Für die Karte 1 werden die Werte dieser (1.Karte) Karte zugrunde gelegt, da es keine vorherige Karte gibt.

Unter **Grenzen wie** kann der Vertrauensbereich gewählt werden.

Anmerkung:

Dies ist der Modus für AQS gemäß dem Merkblatt 11 des Landesamtes für Wasser und Abfall, aus NRW.

Unter **Grenzen wie** wird ***2s*** bzw. ***3s*** (Grenzen aus 2 mal, bzw. 3 mal der Standardabweichung) ausgewählt, um es genau wie vorgeschrieben zu machen. In diesem Fall würde bei den Streukarten nur die obere Kontrollgrenze errechnet und angezeigt.

Wird statt dessen ***95%*** bzw. ***99%*** (Grenzen gemäß 95% bzw. 99% Vertrauensbereich) angewählt, werden alle vier Kartengrenzen errechnet und angezeigt (Warn- und Kontrollgrenzen).

2) Die Kartengrenzen werden immer aus der Vorperiode berechnet:

Die Grenzen, die in die Regelkarte eingezeichnet werden, resultieren grundsätzlich aus den Werten der 1.Karte.

Unter **Grenzen wie** kann der Vertrauensbereich gewählt werden.

3) Die Kartengrenzen werden manuell eingegeben:

Die Grenzen, die in die Regelkarte eingezeichnet werden, resultieren grundsätzlich aus den unter **Grenzen Lagemaße** bzw. **Grenzen Streumaße** eingegeben Werten.

Eine Auswahl des Vertrauensbereiches ist in diesem Fall nicht möglich.

Kartengrenzen - Grenzen wie

Sofern die Kartengrenzen aus der **Vorperiode** oder der **Vorgängerkarte** errechnet werden, wird hier festgelegt, ob die Kartengrenzen aus dem zweifachem bzw. dreifachem der Standardabweichung errechnet werden, oder über den 95 % - bzw. 99 % Vertrauensbereich.

Wird ***2s*** bzw. ***3s*** gewählt, wird bei **Streukarten** nur die obere Kontrollgrenze eingezeichnet.

Bei Wahl von ***95%*** bzw. ***99%*** werden alle vier Grenzen (Warn- und Kontrollgrenze) eingezeichnet.

Falls die Kartengrenzen manuell eingegeben werden, stehen diese Optionen nicht zur Verfügung.

Kartengrenzen - Grenzen Lagemaße

Ist unter **Auswerteverfahren** die Option **Grenzen eingeben** ausgewählt können hier die Kartengrenzen der Lagemaße eingegeben werden.

In den fünf Eingabefeldern werden die Grenzen bzw. der Sollwert eingegeben.

Es müssen nicht alle Felder gefüllt sein, Sie können auch alle Felder leer lassen.

Derart können Regelkarten ohne Grenzen erzeugt werden.

Die eingegebenen Werte auf korrekte Reihenfolge (die Werte müssen von oben nach unten kleiner werden) überprüft und es wird gegebenenfalls eine Warnung ausgegeben.

Das Feld ***s*** nimmt die Standardabweichung der Vorperiode auf. ***n*** steht für die Anzahl der Messwerte der Vorperiode.

Beide Angaben sind wichtig, wenn ein Vergleich der aktuellen Regelkarte mit der Vorperiode per **F-Test** und **t-Test** gewünscht wird.

Kartengrenzen - Grenzen Streumaße

Ist unter **Auswerteverfahren** die Option **Grenzen eingeben** ausgewählt können hier die Kartengrenzen der Streumaße eingegeben werden.

In den fünf Eingabefeldern werden die Grenzen bzw. der Sollwert eingegeben.

Es müssen nicht alle Felder gefüllt sein, Sie können auch alle Felder leer lassen.

Derart können Regelkarten ohne Grenzen erzeugt werden.

Die eingegebenen Werte auf korrekte Reihenfolge (die Werte müssen von oben nach unten kleiner werden) überprüft und es wird gegebenenfalls eine Warnung ausgegeben.

Das Feld ***s*** nimmt die Standardabweichung der Vorperiode auf. ***n*** steht für die Anzahl der Messwerte der Vorperiode.

Beide Angaben sind wichtig, wenn ein Vergleich der aktuellen Regelkarte mit der Vorperiode per **F-Test** und **t-Test** gewünscht wird.

Kartengrenzen - Ausschluß - Spezifikationsgrenzen

Mitunter ist es nötig, weitere Grenzen in die Regelkarte einzuzeichnen.

Das ist der Fall, wenn Sie Spezifikationsgrenzen berücksichtigen wollen, die nicht über- bzw. unterschritten werden dürfen.

In einigen Vorschriften ist die Rede von Ausschlußgrenzen.

In diesem Fall dürfen die Werte nicht unter bzw. über einem bestimmten Prozentsatz des Mittelwertes liegen.

Sie haben Sie die Möglichkeit zwischen den Spezifikationsgrenzen und den Ausschlußgrenzen zu wählen.

Bei den Spezifikationsgrenzen müssen Sie noch die obere und die untere Grenze eingeben.

Bei den Ausschlußgrenzen müssen Sie den Prozentsatz eingeben.

Auffällige Werte

Die eingegebenen Daten werden auf auffällige Werte untersucht.

Folgende Kriterien werden berücksichtigt:

- Fünf aufeinander folgende Werte zeigen steigende Tendenz
- Fünf aufeinander folgende Werte zeigen fallende Tendenz
- Fünf aufeinander folgende Werte liegen oberhalb des Mittelwertes
- Fünf aufeinander folgende Werte liegen unterhalb des Mittelwertes
- Sieben aufeinander folgende Werte zeigen steigende Tendenz
- Sieben aufeinander folgende Werte zeigen fallende Tendenz
- Sieben aufeinander folgende Werte liegen oberhalb des Mittelwertes
- Sieben aufeinander folgende Werte liegen unterhalb des Mittelwertes
- Ein Wert liegt außerhalb der Kontrollgrenzen
- Mehr als 1/3 aller Werte liegen außerhalb der Warngrenzen
- 2 von 3 aufeinander folgende Werte liegen außerhalb der Warngrenzen
- 10 von 11 aufeinander folgende Werte liegen außerhalb der Warngrenzen

Im Report werden die auffälligen Werte aufgelistet.

In der Darstellung der Regelkarte werden die auffälligen Werte durch besondere Farben und Symbole dargestellt.

Aus der Seite **Auswerteverfahren** können die einzelnen Kriterien aus bzw., abgewählt werden.

Vergleich von Karten

Wenn unter Auswerteverfahren die Option Kartenvergleich ausgewählt ist, wird im Report unter anderem die aktuelle Karte mit der Referenzkarte verglichen. Dies geschieht in Abhängigkeit vom Kartenmodus.

Sofern die Kartengrenzen der aktuellen Karte aus den Werten der vorherigen Karte errechnet werden, wird die Streuung und die Lage des Mittelwertes der aktuellen Karte mit den korrespondierenden Daten der vorherigen Karte verglichen.

Die jeweils vorherige Karte ist in diesem Modus die Referenzkarte.

Wurden die Kartengrenzen eingegeben, so wird die erste Karte mit den eingegebenen Parameter verglichen. Stammen die Kartengrenzen aller Karten aus der Vorperiode, so wird jede Karte mit der ersten Karte verglichen, da diese nun die Referenzkarte ist.

Wurden die aus der Vorperiode ermittelten Grenzen eingegeben, so werden alle Karten - auch die erste Karte - mit den eingegebenen Parameter verglichen.

Verglichen werden die Mittelwerte der Karten über den zweiseitigen **t-Test**, und die Standardabweichung der Karten mit dem zweiseitigen **F-Test**. Das Konfidenz-Niveau ist jeweils ***99%***.

Das Ergebnis dieses Vergleichs wird kommentiert, d. h. es erscheint ein Text, der angibt, ob die Mittelwerte bzw. Standardabweichungen verschieden sind oder nicht.

Anmerkung:

Wenn Sie auf die Idee kommen sollten, das Beispiel aus dem AQS-Merkblatt nachzurechnen, werden Sie merken, daß der Vergleich der Regelkarten beim F-Test andere Werte liefert.

Zum einen sollten Sie beachten, daß für den Vergleich im Merkblatt nur mit den ersten 20 Werten der zweiten Karte gerechnet wird.

Zum anderen wird im Merkblatt mit einem einseitigen F-Test gearbeitet, obwohl der zweiseitige verwendet werden muß.

Wenn Sie testen wollen, ob die Kartenmittelwerte verschieden sind, ist dies eine zweiseitige Betrachtung und genau das ist hier die Fragestellung.

Wenn Sie jedoch fragen, ob der Mittelwert von Karte 2 höher ist als der von Karte 1, ist dies eine einseitige Betrachtung.

Gleiches gilt, wenn Sie sich fragen, ob der Mittelwert der Karte 2 niedriger ist als der der Karte 1.

RAQS arbeitet also mit der zweiseitigen Fragestellung auf einem Konfidenzniveau von 99 %.

Prozeßfähigkeit - Prüfmittelfähigkeit

Wenn Qualitätsregelkarten mit Toleranzgrenzen geführt werden, läßt sich eine Fähigkeit errechnen. Diese Größe ist ein Maß dafür, ob z.B. ein Prüfmittel fähig ist, seine Aufgabe zu erfüllen.

Dazu wird die Streuung des Prozesses (der Wert der Überprüfung) gegen die Toleranzen verglichen:

Cp = T / 6 s

Cp muß größer ***1*** (in der Regel 1***,33***) sein, damit die Toleranzgrenzen weiter auseinander liegen als die natürliche Prozeßstreuung.

Das ist aber nur eine Bedingung.

Die andere Bedingung ist, daß der Prozeß in der Mitte der Toleranzen zentriert ist.

Dies stellt man durch folgende Vorgehensweise fest:

Cpu =(m - Tun) / 3 s

Cpo = (Tob - m) / 3 s

Der kleinere dieser beiden Werte wird als Cpk als Maß für die Zentrierung verwendet.

Auch er muß mindestens ***1***, besser größer ***1,33*** sein.

Dann gilt ein Prozeß als fähig und kann gefahren werden.

Raqs / Trendtests

Auswerteverfahren für Raqs

Trendtests

- Neumann
- Wallis
- Cox

Trendtest nach von Neumann

Bei diesem Trendtest berechnet man zunächst die Summe der quadrierten Abweichungen aufeinanderfolgender Daten ***Sd*** nach:

$$S_d = \sum (x_{i+1} - x_i)$$

Liegen trendfreie Zufallsvariablen einer Normalverteilung ***X*** = ***N*** (***x***, ***s²***) vor, so ist ***Sd*** ungefähr doppelt so groß wie ***s*** bzw. ***Sd*** / (***N*** -1) >> 2 ***s²***. Sobald ein Trend vorliegt, werden im Mittel aufeinanderfolgende Differenzen kleiner und damit ***Sd*** < 2 ***s***. Hieraus resultiert die Prüfgröße ***PGN*** nach:

$$PG_N = \frac{S_d}{s}$$

Als Schranke für den Trendtest nach von Neumann kann man ***VN*** unter Zuhilfenahme der Schranke der Normalverteilung ***Zα*** nach folgender Gleichung berechnen:

$$V_N = 2 - 2z_\alpha \frac{\sqrt{N-2}}{\sqrt{(N-1)(N+1)}}$$

Trendtest nach Wallis-Moore

Beim diesem Trendtest handelt es sich um einen Phasenhäufigkeitstest.

Einen Bereich aufeinanderfolgender Differenzen mit gleichem Vorzeichen bezeichnet man als Phase.

Aus der Anzahl der Phasen ***p*** läßt sich eine Prüfgröße ***PGWM*** nach der unten angegebenen Gleichung berechnen.

Der Test läßt die Anfangs- und Endphase außer Betracht, deshalb steht in der Gleichung ***p*** -2.

Berechnungsformel:

$$PG_{WM} = \frac{\left(\left|p-2-\frac{2N-7}{3}\right|-\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{(16N-29)}{90}}}$$

Diese Prüfgröße ***PGWM*** läßt sich direkt mit der Standardnormalverteilung vergleichen.

Gilt hierbei ***TWM*** >$Z\alpha$ / 2, so ist die Nullhypothese ***Ho*** zu verwerfen.

Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 10 betragen.

Trendtest nach Cox-Stuart

Beim diesem Trendtest handelt es sich um einen Vorzeichentrendtest.

Liegen ***N*** Messwerte vor, so werden diese in drei Gruppen mit jeweils ***N***/3 Daten aufgeteilt.

Ist ***N*** nicht durch 3 teilbar, so wird die mittlere Gruppe entsprechend verringert.

Verglichen wird die erste und dritte Gruppe, wobei elementweise die Vorzeichen der Differenzen gebildet werden.

Dabei wird die Anzahl der positiven Vorzeichen mit ***N+***, die der negativen mit ***N-*** bezeichnet.

Ist ***N+*** > ***N-***, so besteht der Verdacht eines positiven, bei ***N-*** > ***N+*** eines negativen Trends.

Bezeichnet man die Anzahl der überwiegenden Vorzeichen mit ***Nh***, so berechnet sich die Prüfgröße ***PGCS*** wie folgt:

$$PG_{cs} = \frac{\left(\left|N_h - \frac{N}{6}\right| - \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\frac{N}{12}}}$$

Ist ***PGCS*** >Z_{α} / 2, so ist die Nullhypothese ***Ho*** zu verwerfen.

Die Datenzahl ***N*** soll mindestens 10 betragen.

Signifikanz

Das Signifikanzniveau α gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine bestimmte Aussage nicht zutreffend ist (Irrtumswahrscheinlichkeit).

Bezogen auf den 'Vertrauensbereich des Mittelwertes' bedeutet z.B. die Vereinbarung von α = 5%, daß der gesuchte 'Erwartungswert' μ in 5% aller Fälle außerhalb des Bereiches (Mittelwert $\bar{x} \pm$ Vertrauensbereich ***VBx***) um den gefundenen Mittelwert $\bar{x}$ einer Reihe von Parallelbestimmungen derselben Probe erwarten werden kann.

Je kleiner der Wert von α gewählt wird, desto größer wird der Wert für den Vertrauensbereich ***VBx***

D.h. um so weiter ist der Bereich, in dem der wahre Wert zu erwarten ist.

Auswerteverfahren für Raqs

Graphische Darstellung

- Regelkarte
- Gauß-Verteilung
- Box-Whisker
- Kartenübersicht

Graphische Darstellung - Regelkarte

In der Regelkarte werden die Kartenwerte, die Kartengrenzen und auffälligen Werte dargestellt.

Sofern eine obere Kontrollgrenze oder eine obere Warngrenze existiert (per Berechnung oder per Eingabe), so wird diese als oberer darzustellender Wert verwendet.

Existieren keine oberen Grenzen, so wird der größte Messwert als größter darzustellender Wert angenommen.

Für die untere Grenze des darzustellenden Bereichs gilt das gerade beschriebene analog.

Manchmal ist es sinnvoll, sich Teile der Regelkarte genauer anzuschauen.

Zu diesem Zweck können Sie den gewünschten Bereich zoomen.

Sofern ein Regelkartentyp mit nur einer Darstellung gewählt wurde, füllt diese Regelkarte die gesamte Karteikarte aus.

Haben Sie eine Mittelwert - Spannweiten oder Mittelwert - Standardabweichungskarte gewählt, sehen Sie oben die Mittelwertkarte und darunter die Karte mit den Streumaßen.

Über den Menüpunkt **Bearbeiten / Kopieren** kann die Regelkarte in die Zwischenablage kopiert werden.

Von dort aus kann sie in andere Windowsanwendungen (z. B. Textverarbeitungsprogramme) übernommen werden.

Basierend auf den Grenzen dieser Regelkarte kann eine Leerkarte ausgedruckt werden.

Graphische Darstellung - Gauß-Verteilung

Die Präzision eines Verfahrens wird als Standardabweichung angegeben, als Quadratwurzel aus den mittleren Fehlerquadraten.

Die Standardabweichung erhält die gleiche Dimension wie der Mittelwert.

Je kleiner die Standardabweichung ist, um so größer die Präzision.

Bei einer großen Anzahl von Messungen kann die Messwert große in Abhängigkeit von der Häufigkeit des Auftretens in vielen Fällen in Form der Gauß- oder Normalverteilung dargestellt werden.

Das Kurvenmaximum, ***m*** ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel aller Messwerte.

Die Breite der Kurve, die durch den Abstand der beiden Wendetangenten gegeben ist, stellt die Standardabweichung ***s*** dar.

68% aller Messwerte liegen in diesem Bereich **Mittelwert** ***s***.

Die Wahrscheinlichkeit (statistische Sicherheit), daß ein mit einem Zufallsfehler behafteter Messwert innerhalb des Bereiches **Mittelwert** ***2s*** liegt, beträgt bereits über 95%.

Die relative Häufigkeit von Messwerten mit großer Abweichung vom Mittelwert ist dagegen gering:

Außerhalb von **Mittelwert** ***3s*** liegen nur 0,26% der Messwerte.

Die Darstellung Gauß-Glocke kann nur bei Lage-Regelkartenkartentypen gewählt werden.

Graphische Darstellung - Box-Whisker

Eine Box-Whisker-Grafik dient zum besserem Verstehen der einzelnen statistischen Größen, wie Mittelwert, Standardabweichung und Vertrauensbereich, und vor allem das Verhältnis dieser Größen zueinander.

Die Höhe der Box stellt die Standardabweichung dar, die mittlere Linie den Mittelwert.

Der Vertrauensbereich bei der zweiseitigen Irrtumswahrscheinlichkeit, 0,05 wird auch eingezeichnet.

Die Box-Whisker-Grafik kann nur bei Lage-Regelkartenkartentypen angewählt werden.

Graphische Darstellung - Kartenübersicht

Hier werden alle Karten als eine Box-Whisker-Grafik einzelner Stichproben dargestellt.

Mit Hilfe dieser Übersicht behält man den Überblick über alle Karten.

So kann frühzeitig erkannt werden, ob ein Parameter zu entschwinden droht.

Vor allem, wenn Sie die Grenzen aus der vorherigen Kontrollperiode heranziehen, kann es passieren, daß ein systematischer Fehler zu einem Wegdriften der Werte führt.

Das Problem bei dieser Art der Grenzen ist, daß der Vergleich der Karten miteinander eine schleichende Veränderung nicht aufdecken kann.

Hier kann eine Regelkartenübersicht eine große Hilfe sein.

Hilfe Menü – Tipps und Anleitungen

Hier können Sie Tipps und Anleitungen zur grundlegenden Arbeitsweise von Valoo anschauen. Die Anleitungen sind als PowerPoint Präsentationen vorhanden. Außerdem besteht die Möglichkeit die Anleitungen als Video auf der analytik software Homepage anzuschauen.

Folgende PowerPoint Präsentationen stehen zur Verfügung:

- Statistikprojekt Messreihe
- Statistikprojekt Kalibrierung
- Statistikprojekt RAQS / Regelkarte
- Einstellungen für die Dateneingabe
- Auswerteverfahren Speichern / Laden
- Kommentare erstellen und bearbeiten
- Zeilen / Spalten bei der Dateneingabe
- Tipps und Hinweise zum Modul RAQS

So erreichen Sie uns

analytik-software
Sonnentauweg 11
D-26789 Leer

Telefon: 0491 9921919

Fax: 0491 97968238

Internet: https://www.analytik-software.de

Email: info@analytik-software.de