



Praktikum Wasserchemie/Wasseranalytik

**im Bachelor-Studiengang *Water Science*;
*Chemie***

Praktikumsleiter: PD Dr. Ursula Telgheder; Dr. Jörg Hippler

Leitfaden zur Auswertung analytischer Ergebnisse

Dr. Ursula Telgheder

Stand: 25.09.2013

Liste der verwendeten Abkürzungen

a	Ordinatenabschnitt der Regressions- bzw. Kalibriergeraden
f	Anzahl der Freiheitsgrade
i	Laufzahl für Einzelbestimmungen der Analysenprobe ($i = 1,2,3 \dots \hat{N}$), Leerprobenmessungen ($i = 1,2,3 \dots N_L$) bzw. Laufzahl der Kalibrierproben ($i = 1,2,3 \dots N$)
$\frac{1}{k}$	Relative Ergebnisunsicherheit zur Charakterisierung der Bestimmungsgrenze
b	Steigung der Regressions- bzw. Kalibriergeraden
n	Anzahl der Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. Gesamtanzahl der Kalibriermessungen („Parallelbestimmung“)
m	Anzahl der Einzelbestimmungen an der Analysenprobe
r	Wiederholdifferenz
R	Spannweite
s	Standardabweichung der Stichprobe
s_a	Standardabweichung des Ordinatenabschnitts der Regressionsgeraden
s_L	Standardabweichung der Signalwerte der Leerprobe
s_b	Standardabweichung der Steigung der Regressionsgeraden
s_{x0}	Verfahrensstandardabweichung
s_y	Reststandardabweichung
$t_{f,\alpha}$	Quantil der Studentischen t-Verteilung für Fehler 1. Art (α -Fehler)
$t_{f,\beta}$	Quantil der Studentischen t-Verteilung für Fehler 2. Art (β -Fehler)
u_i	normierte Residuen
V_{x0}	relative Verfahrensstandardabweichung
WFR	Wiederfindungsrate
x	Gehalts- bzw. Konzentrationswert (unabhängige Größe)
x_i	Gehaltsgröße bzw. Konzentration der Kalibrierprobe
x_{BG}	Bestimmungsgrenze
x_{EG}	Erfassungsgrenze
x_{NG}	Nachweisgrenze
\bar{x}	Arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben (Abszisse des Schwerpunktes der Regressions- bzw. der Kalibriergeraden)
x_0	Bestimmter Konzentrationswert für die Urprobe

x_A	Bestimmter Konzentrationswert für die aufgestockte Urprobe
\hat{x}_i	Mit Hilfe der Kalibrierfunktion berechnete Gehaltsgröße der Analysenprobe
\hat{x}_{mittel}	Arithmetisches Mittel der mit Hilfe der Kalibrierfunktion berechneten Gehaltsgrößen der Analysenprobe für \hat{N} Einzelbestimmungen bzw. Mittelwert der Stichprobe mit Umfang \hat{N}
y	Signalwert (abhängige Größe)
y_i	Signalwert der Kalibrierprobe
$y_{L,i}$	Signalwert der Leerprobe
\bar{y}	Arithmetisches Mittel der Signalwerte aller Kalibrierproben (Ordinate des Schwerpunktes der Regressions- bzw. der Kalibriergeraden)
\bar{y}_L	Leerwert = Arithmetisches Mittel der Signalwerte der Leerprobe bei N_L Analysen der Leerprobe
\hat{y}_i	Signalwert der Analysenprobe
α	Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art (Signifikanzniveau)
β	Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art
Δx	Konzentrationswert, um den eine Urprobe aufgestockt wurde

Kalibrierung und Regressionsanalyse

Lineare Regression

Viele Analysenmethoden bedürfen der vorherigen Kalibrierung, um aus einem für eine unbekannte Probe gemessenen Signalwert y_i (Messwert) einen Konzentrationswert \hat{x}_i zu berechnen. Häufig ist innerhalb eines bestimmten Arbeitsbereiches, dem linearen Bereich der Analysenmethode, der gemessene Signalwert y dem Konzentrationswert x des Analyten in der Probe direkt proportional. Dann kann der Konzentrationswert einer unbekannt Probe aus dem Signalwert mit Hilfe einer linearen Kalibrierfunktion (Kalibriergeraden), die durch Analyse von Kalibrierproben mit bekanntem Gehalt des Analyten ermittelt werden kann, berechnet werden.

Die Ermittlung der linearen Kalibrierfunktion erfolgt mittels linearer Regression (Methode der kleinsten Quadrate). Ziel der linearen Regression ist es, eine „Ausgleichsgerade“ (Regressionsgerade) zu finden, die die Abhängigkeit des Signalwertes y vom Konzentrationswert x optimal, d. h. am wenigsten fehlerbehaftet, beschreiben kann.

Die entsprechende Geradengleichung lautet:

$$y = b \cdot x + a \tag{1}$$

Sind die Steigung b und der Ordinatenabschnitt a der Geradengleichung bekannt, kann von jedem Signalwert y_i der dazugehörige Konzentrationswert \hat{x}_i berechnet werden gemäß:

$$\hat{x}_i = \frac{y_i - a}{b} \tag{2}$$

Aus den vorliegenden x/y -Wertepaaren, die durch die Analyse der Kalibrierproben erhalten werden können, lassen sich die Steigung und der Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden berechnen.

Es ist zweckmäßig, zunächst folgende Größen, die sogenannten Quadratsummen, zu definieren:

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n} \quad (3)$$

$$Q_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n} \quad (4)$$

$$Q_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i) - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (5)$$

Die Steigung b der Regressionsgeraden läßt sich dann wie folgt berechnen:

$$b = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}} \quad (6)$$

Sie stellt ein Maß für die Empfindlichkeit der Methode dar. Je größer die Steigung der Geraden ist, desto höher ist die Empfindlichkeit des Verfahrens.

Der Ordinatenabschnitt a lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (7)$$

Dabei stellt \bar{x} das arithmetische Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben (die Abszisse des Schwerpunktes der Regressionsgeraden) und \bar{y} das arithmetische Mittel der Signalwerte aller Kalibrierproben (die Ordinate des Schwerpunktes der Regressionsgeraden) dar. Sie ergeben sich aus:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{und} \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (8)$$

Präzision der linearen Regression und Güte der Kalibrierung

Bei jeder Durchführung der Kalibrierung ist die ermittelte Kalibrierfunktion immer nur eine Abschätzung. Es stellt sich dann die Frage, ob die beiden Parameter b und a die Geradenfunktion richtig beschreiben, d. h. ob die Abschätzung akzeptabel ist.

Die Präzision der linearen Regression wird durch die sogenannte Reststandardabweichung s_y ausgedrückt. Darunter versteht man das Maß für die Streuung der Residuen, also der Streuung der Signalwerte y_i in y -Richtung um die Regressionsgerade. Unter den Residuen (auch Restfehler genannt) versteht man die Differenz in y -Richtung zwischen Meßpunkt $(x_i; y_i)$ und dem zugehörigen Punkt auf der Regressionsgeraden $(x_i; b \cdot x_i + a)$, also $y_i - (b \cdot x_i + a)$.

Die Reststandardabweichung wird daher folgendermaßen berechnet:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (b \cdot x_i + a)]^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{Q_{yy} - \frac{Q_{xy}^2}{Q_{xx}}}{n-2}} \quad (9)$$

Je größer die Reststandardabweichung ist, um so mehr streuen die Residuen, d. h. desto geringer ist die Präzision der linearen Regression. Im Idealfall, wenn alle Wertepaare auf der Regressionsgeraden liegen würden, wäre die Reststandardabweichung $s_y = 0$.

Mit Hilfe der Reststandardabweichung s_y kann die Standardabweichung der Steigung der Regressionsgeraden sowie des Ordinatenabschnitts ermittelt werden. Für die Standardabweichung s_b der Steigung der Regressionsgeraden gilt:

$$s_b = \frac{s_y}{\sqrt{Q_{xx}}} \quad (10)$$

Die Standardabweichung s_a des Ordinatenabschnitts der Regressionsgeraden wird berechnet nach:

$$s_a = s_y \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \cdot Q_{xx}}} \quad (11)$$

Es ist üblich, die Reststandardabweichung s_y und die Empfindlichkeit (Steigung der Regressionsgeraden b) zu einem gütebestimmenden Kennwert, der Verfahrensstandardabweichung s_{x0} , zusammenzufassen nach:

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b} \quad (12)$$

Daraus folgt, dass bei gleicher Reststandardabweichung das Verfahren die bessere Güte (die geringere Verfahrensstandardabweichung) liefert, dessen Empfindlichkeit höher ist.

Eine weitere abgeleitete statistische Kenngröße bei der Kalibrierungsbewertung ist die relative Verfahrensstandardabweichung V_{x0} . Sie bezieht die Verfahrensstandardabweichung s_{x0} auf die Mitte des Konzentrationsbereiches (Abszisse des Schwerpunktes der Regressions- bzw. der Kalibriergeraden) \bar{x} nach:

$$V_{x0} = \frac{s_{x0} \cdot 100\%}{\bar{x}} \quad (13)$$

Häufig werden auch der Korrelationskoeffizient r oder das Bestimmtheitsmaß r^2 herangezogen, um die Güte der Anpassung durch die Regressionsgerade zu beurteilen. Der Korrelationskoeffizient vergleicht die Streuung der Punkte von der Regressionsgeraden mit der Gesamtstreuung des Verfahrens. Der Korrelationskoeffizient ist eine Indexzahl, die angibt, ob und wie ein Variablenpaar $(x;y)$ miteinander verknüpft ist (korreliert). Die Werte des Korrelationskoeffizienten liegen zwischen -1 und $+1$ (negatives Vorzeichen für fallende Gerade, positives Vorzeichen für aufsteigende Gerade). Die Berechnung des Korrelationskoeffizienten erfolgt gemäß:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (14)$$

Ist der Korrelationskoeffizient in der Nähe von Null, ist ein funktionaler Zusammenhang zwischen x und y nicht erkennbar. Nimmt der Korrelationskoeffizient Werte in der Nähe von Eins ein, ist ein linearer Zusammenhang zwischen den Konzentrationswerten x und den Signalwerten y wahrscheinlich.

Das Quadrat des Korrelationskoeffizienten nennt man Bestimmtheitsmaß r^2 . Der Vorteil des Bestimmtheitsmaßes als Indexzahl ist, dass zum einen r^2 immer positiv ist

und zum anderen der Indexwert „schärfer“ wird (z. B. ergibt sich für $r = 0,95$ ein Wert von $r^2 = 0,9025$).

Der Korrelationskoeffizient bzw. das Bestimmtheitsmaß sind jedoch nur bedingt tauglich, um die Güte einer Anpassung zu beurteilen. Man kann aus diesen Indexzahlen z. B. nicht entnehmen, ob eine lineare oder eine quadratische Anpassung günstiger wären.

Um die Qualität des linearen Ansatzes zu bewerten, ist die Residualanalyse geeignet. Hierzu werden die Residuen (Restfehler) normiert. Dazu dividiert man die Residuen aller Meßpunkte durch die Standardabweichung aller Residuen, also die Verfahrenstandardabweichung. Man erhält die normierten Residuen nach:

$$u_i = \frac{y_i - (b \cdot x_i + a)}{s_y} \quad (15)$$

Ist der lineare Ansatz richtig, sollten die normierten Größen u_i normalverteilt sein, daher ergibt sich eine Gleichverteilung unter und über der Nulllinie. Ein optischer Test besteht darin, dass die normierten Größen in Abhängigkeit der Laufzahl i aufgetragen werden. Man erhält ein typisches Bild anhand dessen man das Verfahren beurteilen kann. Wurde der richtige Modellansatz gewählt, sind die normierten Residuen in etwa gleicher Zahl und gleichem Betrag über und unter der Nulllinie verteilt.

Probenauswertung und Prognoseintervall

Nach der Kalibrierung wird die ermittelte lineare Kalibrierfunktion benutzt, um aus dem gemessenen Signalwert y_i den Konzentrationswert \hat{x}_i des Analyten in der untersuchten Probe zu berechnen:

$$\hat{x}_i = \frac{y_i - a}{b} \quad (16)$$

Dabei ist zu beachten, dass der wahre Wert μ des Analyten in der Probe nicht bekannt ist und nur durch das Analysenverfahren „abgeschätzt“ werden kann. Jede Analysenmethode ist jedoch fehlerbehaftet. Der Gesamtfehler, der dabei gemacht

wird, besteht aus der Summe der Fehler, die bei der Analyse der Probe gemacht werden, und den Fehlern, die bei der Kalibrierung entstehen.

Aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz erfolgt, dass die „wahre“ (jedoch unbekannte) Kalibriergerade zwischen zwei Hyperbeln liegt, die das sogenannte Prognoseband umschließt. Diese werden für eine Kalibration mit n Kalibrierproben (bei Einfachbestimmungen) bzw. n Kalibriermessungen und m Parallelbestimmungen pro Analysenprobe wie folgt berechnet:

$$y_o = (b \cdot x + a) \pm s_y \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (17)$$

Für eine Reihe von x -Werten lassen sich somit jeweils eine obere und untere Grenze für das Vorhersageintervall berechnen. Die Größe der Vorhersageintervalle hängt unter anderem von der Reststandardabweichung und der Anzahl der Messungen ab. Der Wert von $t_{f,\alpha}$ bringt die statistische Sicherheit in die Gleichung ein und stellt das Quantil der Studentischen t-Verteilung für den Fehler 1. Art (α -Fehler, hier für zweiseitige Fragestellung) dar. Diese hängt von der Anzahl der Freiheitsgrade $f = n - 2$ und dem Signifikanzniveau α (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art) ab. Ein üblicher Wert ist $\alpha = 0,05$ und entspricht einer Wahrscheinlichkeit für einen Fehler von 5 %, oder anders ausgedrückt, einer statistischen Sicherheit von 95 %.

Durch Auflösen von Gleichung (17) nach x ergibt sich für einen Signalwert von y_i der aus der Kalibrierung berechnete Konzentrationswert \hat{x}_i (Erwartungswert) sowie eine untere (\hat{x}_u) und obere Grenze \hat{x}_o des Vorhersageintervalls wie folgt:

$$\hat{x}_{u,o} = \frac{\hat{y}_i - a}{b} \pm \frac{s_y \cdot t_{f,\alpha}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{b^2 \cdot Q_{xx}}} \quad (18)$$

Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

(nach DIN 32 645)

Die Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze kann entweder durch zusätzliche Analysen von Leerproben oder nur mit Hilfe der Kalibrierdaten allein erfolgen. Bei allen Berechnungen muß vorausgesetzt werden können, dass die Signalwerte der Kalibrierproben und die der Leerprobe voneinander unabhängig und normalverteilt sind, dass im Bereich zwischen Leerwert und höchstem Kalibrierwert Homogenität der Varianzen besteht und dass zwischen Signalwert und Konzentrationswert ein Zusammenhang besteht, der durch eine Gerade dargestellt werden kann.

Leerwertmethode

Für eine Anzahl von n Analysen der Leerprobe (unter Idealbedingungen eine Probe, die den Analyten nicht enthält, sonst aber mit der Analysenprobe übereinstimmt) wird der Leerwert aus den Signalwerten $y_{L,i}$ der einzelnen Analysen berechnet nach:

$$\bar{y}_L = \frac{\sum_{i=1}^n y_{L,i}}{n} \quad (19)$$

Die Standardabweichung der Signalwerte der Leerprobe s_L läßt sich folgendermaßen berechnen:

$$s_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{L,i} - \bar{y}_L)^2}{n-1}} \quad (20)$$

Daraus kann der kritische Wert y_k für die Signalwerte bei m Bestimmungen an der Analysenprobe folgendermaßen ermittelt werden:

$$y_k = \bar{y}_L + s_L \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad (21)$$

Der Faktor $t_{f,\alpha}$ dient zur Berücksichtigung der statistischen Sicherheit (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art, hier für die einseitige Fragestellung). Er hängt von der Anzahl der Freiheitsgrade $f = n - 1$ und dem Signifikanzniveau α ab. Als den kritischen Wert des Signalwertes (der Meßgröße) wird derjenige Signalwert verstanden, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegen einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit (bzw. statistischen Sicherheit) erkannt wird, dass der Gehalt des Analyten in der Analysenprobe größer ist als derjenige in der Leerprobe.

Aus dem ermittelten kritischen Wert y_k kann dann die Nachweisgrenze x_{NG} berechnet werden. Dazu wird dieser in die Kalibrierfunktion $y = b \cdot x + a$ eingesetzt und nach x aufgelöst, wobei bei der Leerwertmethode anstelle des Ordinatenabschnitts a der Leerwert \bar{y}_L verwendet wird. Dann folgt:

$$x_{NG} = \frac{y_k - \bar{y}_L}{b} \quad (22)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung für den kritischen Wert folgt schließlich für die Nachweisgrenze:

$$x_{NG} = \frac{s_L}{b} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad (23)$$

Die Nachweisgrenze stellt denjenigen Gehalt bzw. Konzentrationswert dar, der unter Verwendung der ermittelten Kalibrierfunktion dem kritischen Wert der Meßgröße zuzuordnen ist.

Bei der Erfassungsgrenze wird zusätzlich der Fehler 2. Art (β -Fehler) berücksichtigt. Sie stellt den kleinsten Gehalt des Analyten in der Probe dar, bei dem mit der Wahrscheinlichkeit von $1 - \beta$ der Nachweis möglich ist. Für ein einseitiges Prognoseintervall (einseitige Fragestellung) gilt die folgende Gleichung:

$$x_{EG} = x_{NG} + \frac{s_L}{b} \cdot t_{f,\beta} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad (24)$$

Wird für die Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art derselbe Wert gewählt wie für den Fehler 1. Art, folgt wegen $\alpha = \beta$ unmittelbar:

$$x_{EG} = 2 \cdot x_{NG} \quad (25)$$

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze erfolgt allein aus den Kalibrierdaten, siehe dazu unter Kalibriergeradenmethode.

Kalibriergeradenmethode

Bei der Kalibriergeradenmethode wird der kritische Wert y_k des Signalwertes aus der oberen Grenze des einseitigen Prognoseintervalls analog Gleichung (17) an der Stelle $x = 0$ ermittelt.

$$y_k = a + s_y \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad (26)$$

Aus dem ermittelten kritischen Wert y_k kann die Nachweisgrenze x_{NG} berechnet werden, indem y_k in die Kalibrierfunktion $y = b \cdot x + a$ eingesetzt wird und nach x aufgelöst wird:

$$x_{NG} = \frac{s_y}{b} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad (27)$$

Die Erfassungsgrenze läßt sich dann wie folgt berechnen:

$$x_{EG} = x_{NG} + \frac{s_y}{b} \cdot t_{f,\beta} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad (28)$$

Zur Charakterisierung der Bestimmungsgrenze wird die relative Ergebnisunsicherheit $\frac{1}{k}$ ($k > 1$ frei wählbar, $k = 3$ wird üblicherweise empfohlen) berücksichtigt, die definiert ist als:

$$\frac{1}{k} = \frac{\Delta x_{BG}}{x_{BG}} \quad (29)$$

Für die Breite Δx_{BG} des zweiseitigen Prognoseintervalls der Bestimmungsgrenze (zweiseitige Fragestellung) und $f = n - 2$ Freiheitsgrade gilt:

$$\Delta x_{BG} = \frac{s_y}{b} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (30)$$

Damit ergibt sich für die Bestimmungsgrenze die folgende Gleichung:

$$x_{BG} = k \cdot \frac{s_y}{b} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{BG} - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (31)$$

Die Gleichung lässt sich in eine gemischt quadratische Gleichung umformen und wie folgt nach x_{BG} lösen:

$$x_{BG} = \frac{-\eta + \sqrt{\eta^2 + 4\varepsilon\xi}}{2\varepsilon} \quad (32)$$

Hierbei ist:

$$K = k \cdot \frac{s_y t_{f,\alpha}}{b} \quad (33)$$

$$\varepsilon = nm (Q_{xx} - \kappa^2) \quad (34)$$

$$\eta = 2 \kappa^2 nm \bar{x} \quad (35)$$

$$\xi = \kappa^2 (Q_{xx}m + Q_{xx}n + nm \bar{x}^2) \quad (36)$$

Man erhält eine gute Näherung für die Bestimmungsgrenze, wenn im Wurzelausdruck von Gleichung (31) x_{BG} durch $k \cdot x_{NG}$ ersetzt wird, also für:

$$x_{BG} = k \cdot \frac{s_y}{b} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(k \cdot x_{NG} - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (37)$$

Angabe von Analyseergebnissen

Nach Ermittlung der Grenzen des Analysenverfahrens wird das Ergebnis einer Analyse nach den in folgender Tabelle getroffenen Festlegungen (DIN 32 645) angegeben:

Ergebnis	Angabe	Zusatzangabe
$x \geq x_{BG}$	Gehalt	Konfidenzintervall
$x_{NG} \leq x < x_{BG}$	nachgewiesen	
$x < x_{NG}$	nicht nachgewiesen	Höchstgehalt x_{EG}

Wiederholbarkeit

Bei der Anwendung von Analysemethoden stellt sich im Falle von Wiederholbestimmungen an der Analysenprobe die Frage: Welche Differenz zwischen den Einzelwerten der Bestimmungen sollte noch akzeptiert werden?

Um ein Urteil abgeben zu können, muß für m Einzelbestimmungen an der Analysenprobe zunächst der Mittelwert der Gehaltsgröße \hat{x}_{mittel} der Einzelbestimmungen und die Standardabweichung s der Stichprobe (der ermittelten Konzentrationswerte \hat{x}_i) berechnet werden. Diese wird bestimmt nach:

$$\hat{x}_{mittel} = \frac{\sum_{i=1}^m \hat{x}_i}{m} \quad \text{und} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\hat{x}_i - \hat{x}_{mittel})^2}{m-1}} \quad (38)$$

Danach erfolgt die Ermittlung der Spannweite R , die die Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten bestimmten Konzentrationswert darstellt, und für die gelten sollte:

$$R \leq r \quad (39)$$

Die kritische Wiederholdifferenz r ergibt sich aus der Standardabweichung s in Abhängigkeit vom Signifikanzniveau (von der statistischen Sicherheit):

$$r = 2,3 \cdot s \text{ (90 \%)}, r = 2,8 \cdot s \text{ (95 \%) und } r = 3,65 \cdot s \text{ (99 \%)}. \quad (40)$$

Richtigkeit

Stehen keine Referenzproben zur Verfügung, lässt sich die Richtigkeit anhand der Wiederfindungsrate WFR beurteilen. Hierzu kann ein Schnelltest verwendet werden, der aber nur dann sinnvoll ist, wenn die Zusammensetzung der Proben relativ konstant ist. Bei diesem Test wird eine reale Probe dem Analysenverfahren unterworfen und aus dem Signalwert mit Hilfe der Kalibrierfunktion der Konzentrationswert x_0 (Konzentration der Urprobe) ermittelt. Dann wird die Urprobe mit etwa der gleichen Konzentration um den Betrag Δx aufgestockt. Diese so aufgestockte Probe wird analysiert und aus dem Signalwert der entsprechende Konzentrationswert x_A ermittelt. Die Wiederfindungsrate lässt sich aus den beiden Analysen folgendermaßen berechnen:

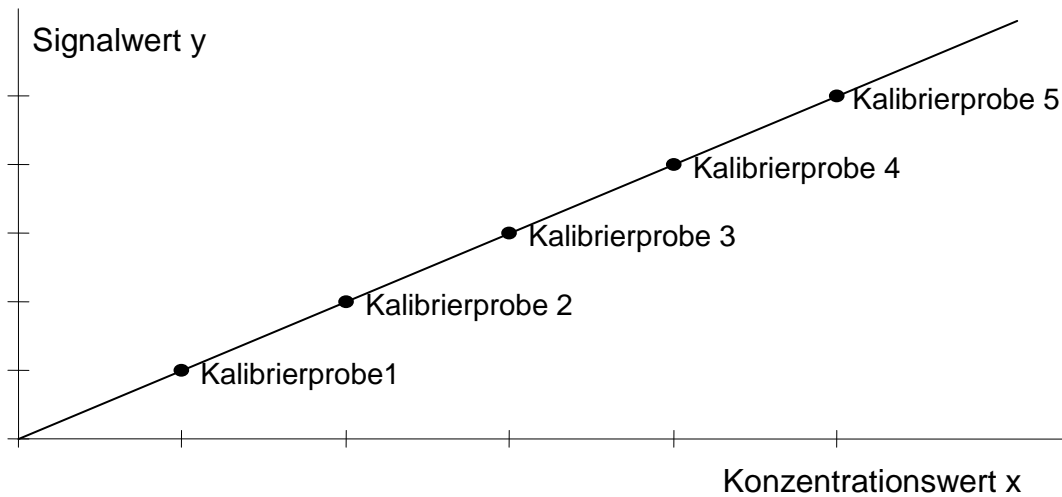
$$WFR\% = \frac{x_A - x_0}{\Delta x} \cdot 100\% \quad (41)$$

Erfahrungsgemäß werden in der Praxis Wiederfindungsraten-Abweichungen von $\pm 8\%$ akzeptiert.

Kalibrierverfahren

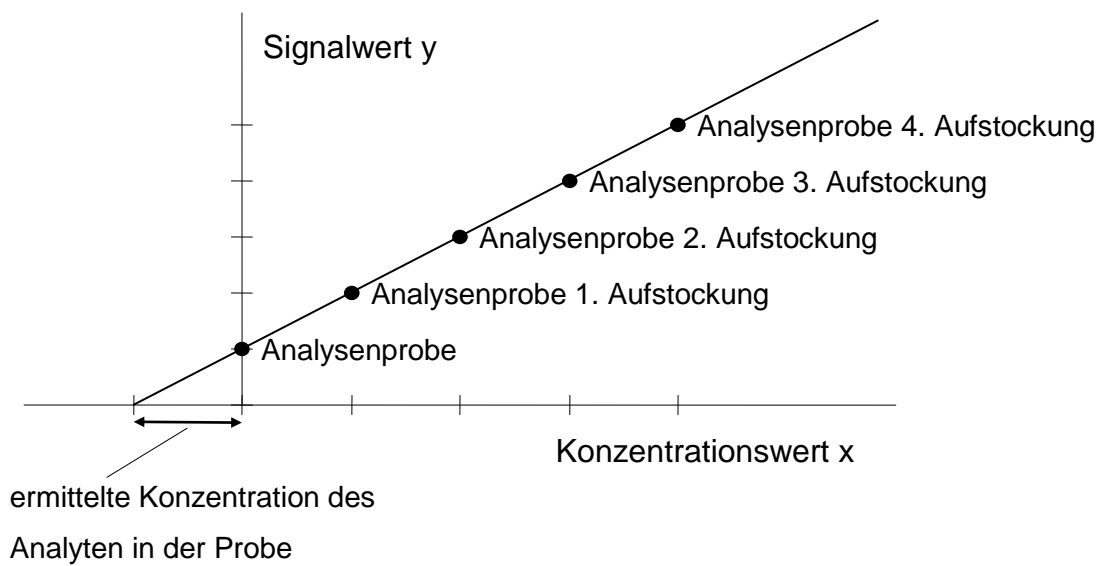
Standardkalibrierverfahren

Regressionsgerade für die Kalibrierproben (Bezugslösungen)

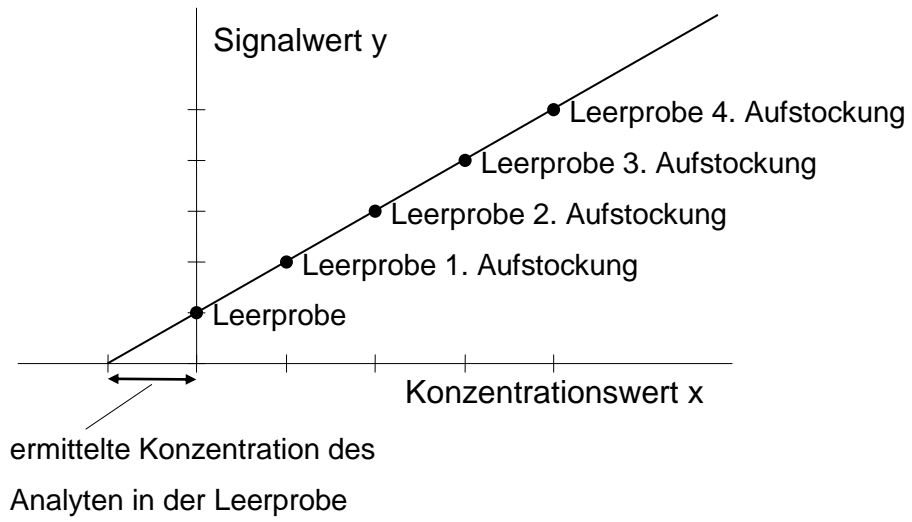


Additionsverfahren

Regressionsgerade für die Analysenprobe



Regressionsgerade für die Leerprobe



Quantil der Studentischen t-Verteilung (einseitige Fragestellung)

f	$\alpha = 0,10$ P = 90 %	$\alpha = 0,05$ P = 95 %	$\alpha = 0,01$ P = 99 %	$\alpha = 0,005$ P = 99,5 %	$\alpha = 0,001$ P = 99,9 %
1	3,078	6,314	31,821	63,656	318,289
2	1,886	2,920	6,965	9,925	22,328
3	1,638	2,353	4,541	5,841	10,214
4	1,533	2,132	3,747	4,604	7,173
5	1,476	2,015	3,365	4,032	5,894
6	1,440	1,943	3,143	3,707	5,208
7	1,415	1,895	2,998	3,499	4,785
8	1,397	1,860	2,896	3,355	4,501
9	1,383	1,833	2,821	3,250	4,297
10	1,372	1,812	2,764	3,169	4,144
11	1,363	1,796	2,718	3,106	4,025
12	1,356	1,782	2,681	3,055	3,930
13	1,350	1,771	2,650	3,012	3,852
14	1,345	1,761	2,624	2,977	3,787
15	1,341	1,753	2,602	2,947	3,733
16	1,337	1,746	2,583	2,921	3,686
17	1,333	1,740	2,567	2,898	3,646
18	1,330	1,734	2,552	2,878	3,610
19	1,328	1,729	2,539	2,861	3,579
20	1,325	1,725	2,528	2,845	3,552
21	1,323	1,721	2,518	2,831	3,527
22	1,321	1,717	2,508	2,819	3,505
23	1,319	1,714	2,500	2,807	3,485
24	1,318	1,711	2,492	2,797	3,467
25	1,316	1,708	2,485	2,787	3,450
26	1,315	1,706	2,479	2,779	3,435
27	1,314	1,703	2,473	2,771	3,421
28	1,313	1,701	2,467	2,763	3,408
29	1,311	1,699	2,462	2,756	3,396
30	1,310	1,697	2,457	2,750	3,385
40	1,303	1,684	2,423	2,704	3,307
50	1,299	1,676	2,403	2,678	3,261
60	1,296	1,671	2,390	2,660	3,232
70	1,294	1,667	2,381	2,648	3,211
80	1,292	1,664	2,374	2,639	3,195
90	1,291	1,662	2,368	2,632	3,183
100	1,290	1,660	2,364	2,626	3,174
200	1,286	1,653	2,345	2,601	3,131
300	1,284	1,650	2,339	2,592	3,118
400	1,284	1,649	2,336	2,588	3,111
500	1,283	1,648	2,334	2,586	3,107
1000	1,282	1,646	2,330	2,581	3,098
∞	1,282	1,645	2,326	2,576	3,090

Quantil der Studentschen t-Verteilung (zweiseitige Fragestellung)

f	$\alpha = 0,10$ P = 90 %	$\alpha = 0,05$ P = 95 %	$\alpha = 0,01$ P = 99 %	$\alpha = 0,005$ P = 99,5 %	$\alpha = 0,001$ P = 99,9 %
1	6,314	12,706	63,656	127,321	636,578
2	2,920	4,303	9,925	14,089	31,600
3	2,353	3,182	5,841	7,453	12,924
4	2,132	2,776	4,604	5,598	8,610
5	2,015	2,571	4,032	4,773	6,869
6	1,943	2,447	3,707	4,317	5,959
7	1,895	2,365	3,499	4,029	5,408
8	1,860	2,306	3,355	3,833	5,041
9	1,833	2,262	3,250	3,690	4,781
10	1,812	2,228	3,169	3,581	4,587
11	1,796	2,201	3,106	3,497	4,437
12	1,782	2,179	3,055	3,428	4,318
13	1,771	2,160	3,012	3,372	4,221
14	1,761	2,145	2,977	3,326	4,140
15	1,753	2,131	2,947	3,286	4,073
16	1,746	2,120	2,921	3,252	4,015
17	1,740	2,110	2,898	3,222	3,965
18	1,734	2,101	2,878	3,197	3,922
19	1,729	2,093	2,861	3,174	3,883
20	1,725	2,086	2,845	3,153	3,850
21	1,721	2,080	2,831	3,135	3,819
22	1,717	2,074	2,819	3,119	3,792
23	1,714	2,069	2,807	3,104	3,768
24	1,711	2,064	2,797	3,091	3,745
25	1,708	2,060	2,787	3,078	3,725
26	1,706	2,056	2,779	3,067	3,707
27	1,703	2,052	2,771	3,057	3,689
28	1,701	2,048	2,763	3,047	3,674
29	1,699	2,045	2,756	3,038	3,660
30	1,697	2,042	2,750	3,030	3,646
40	1,684	2,021	2,704	2,971	3,551
50	1,676	2,009	2,678	2,937	3,496
60	1,671	2,000	2,660	2,915	3,460
70	1,667	1,994	2,648	2,899	3,435
80	1,664	1,990	2,639	2,887	3,416
90	1,662	1,987	2,632	2,878	3,402
100	1,660	1,984	2,626	2,871	3,390
200	1,653	1,972	2,601	2,838	3,340
300	1,650	1,968	2,592	2,828	3,323
400	1,649	1,966	2,588	2,823	3,315
500	1,648	1,965	2,586	2,820	3,310
1000	1,646	1,962	2,581	2,813	3,300
∞	1,645	1,960	2,576	2,807	3,290

Literatur

DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

DIN 32 645

Beuth Verlag, Berlin, 1994

Wolfgang Gottwald

Statistik für Anwender

Wiley-VCH, Weinheim, 2000

Matthias Otto

Chemometrie

VCH, Weinheim, 1997

Mario F. Triola

Elementary Statistics

8th Ed., Addison Wesley Longman, 2001