

## **Validierung der Software LaborValidate – Testbericht**

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

Stand 01/2004

# RHEINISCHE FRIEDRICH - WILHELMS - UNIVERSITÄT BONN

Institut für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmittelchemie  
Prof. Dr. H. Büning-Pfaue

Institut für Lebensmittelwissenschaft und Lebensmittelchemie,  
Endenicher Allee 11-13, D-53115 Bonn

Telefon 0228 73-4890 / 2964 / 2692  
Fax 0228 73-3499  
E-Mail LMC@uni-bonn.de

Bonn, den 11. Mai 2004

## Testbericht zu LaborValidate

Die Entwicklung der Software LaborValidate wurde von uns wissenschaftlich begleitet. Im März dieses Jahres wurde sie im Rahmen eines wissenschaftlichen Beitrags präsentiert, der als Kurzmitteilung in der Zeitschrift „Lebensmittelchemie“ publiziert werden wird.

Die Software wird seit Anfang des Jahres erfolgreich in studentischen Praktika und Übungen eingesetzt.

Darüber hinaus können wir bestätigen, dass die im beiliegendem Testbericht dokumentierten Prüfungen mit LaborValidate und Excel ordnungsgemäß durchgeführt wurden und dadurch die volle Funktionsfähigkeit des Statistikprogrammes nachgewiesen ist.



Prof. Dr. Hans Büning-Pfaue



Dr. Ursula Wölwer-Rieck

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

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

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

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

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

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



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

# 1. Einführung

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

Der Testbericht dokumentiert die GLP - Konformität der Software.

Allerdings wurde bewusst auf eine völlige GLP - Konformität verzichtet, weil es mit dieser Software möglich ist, die berechneten Werte nachträglich zu ändern.

In der Vergangenheit haben sich Programme, bei denen die nachträgliche Änderung von berechneten Werten unmöglich ist, haben sich in der Laborpraxis als äußerst umständlich erwiesen.

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

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

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

## 2. Vorgehensweise

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

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

### **3. Standardauswertung:**

#### **3.1. Arithmetischer Mittelwert**

##### **3.1.1. Mathematische Grundlagen**

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

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

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

$N$  = *Anzahl der Messwerte*

$x_i$  = *Einzelwerte*

Zur Berechnung werden alle Einzelwerte ( $x_i$ ) aufsummiert ( $\sum$ ) und durch die Anzahl der Messwerte ( $N$ ) dividiert.

Der Mittelwert wird gewöhnlich mit einer Stelle mehr angegeben, als der „ungenaueste“ Messwert Stellen besitzt.

##### **3.1.2. Berechnung des arithmetischen Mittelwertes mittels LaborValidate**

Der arithmetische Mittelwert der Werte:

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

aus Spalte A beträgt: 204,6371

### **3.1.3. Berechnung des arithmetischen Mittelwertes mittels Excel**

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

204,6371

=MITTELWERT(A1:A18)

### 3.1.4. Fazit arithmetischer Mittelwert

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

## 3.2. Varianz

### 3.2.1. Mathematische Grundlagen

Die Varianz  $s_x^2$  berechnet sich nach folgender Formel:

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

$s_x^2 = \text{Varianz der Messwerte}$

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

$N = \text{Anzahl der Messwerte}$

$x_i = \text{Einzelwerte}$

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

### 3.2.2. Berechnung der Varianz mittels LaborValidate

Die Varianz der Werte:

184,31

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

aus Spalte A beträgt: 105,5940

### **3.2.3. Berechnung der Varianz mittels Excel**

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

211,66  
211,522

105,5940  
=VARIANZ(A1:A18)

### 3.2.4. Fazit Varianz

Beide Berechnungen liefern eine Varianz von 105,5940.

Das Programm LaborValidate liefert für die Varianz einen korrekten Wert.

## 3.3. Standardabweichung

### 3.3.1. Mathematische Grundlagen

Die Standardabweichung  $s_x$  berechnet sich nach folgender Formel:

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

$s_x$  = Standardabweichung

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

$N$  = Anzahl der Messwerte

$x_i$  = Einzelwerte

Die Standardabweichung ist die Quadratwurzel der Varianz.

### 3.3.2. Berechnung der Standardabweichung mittels LaborValidate

Die Standardabweichung der Werte:

184,31  
185,342  
183,262  
206,247  
202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

aus Spalte A beträgt: 10,2759

### **3.3.3. Berechnung der Standardabweichung mittels**

#### **Excel**

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522



10,2759  
=STABW(A1:A18)

### 3.3.4. Fazit Standardabweichung

Beide Berechnungen liefern eine Standardabweichung von 10,2759.

Das Programm LaborValidate liefert für die Standardabweichung einen korrekten Wert.

## 3.4. Relative Standardabweichung

### 3.4.1. Mathematische Grundlagen

Die relative Standardabweichung  $V$  berechnet sich nach folgender Formel:

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

$s_x$  = Standardabweichung

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

### 3.4.2. Berechnung der relativen Standardabweichung mittels LaborValidate

Die relative Standardabweichung der Werte:

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665  
215,464  
215,585  
209,271  
211,66  
211,522

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

### 3.4.3. Berechnung der relativen Standardabweichung mittels Excel

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

5,0215%

=STABW(A1:A18)/MITTELWERT(A1:A18)

### 3.4.4. Fazit relative Standardabweichung

Beide Berechnungen liefern eine relative Standardabweichung von 5,0215.

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

## 3.5. Spannweite

### 3.5.1. Mathematische Grundlagen

Die Spannweite  $R$  berechnet sich nach folgender Formel:

$$R = \text{größter Wert} - \text{kleinster Wert}$$

$$R = \text{Spannweite}$$

### 3.5.2. Berechnung der Spannweite mittels

#### LaborValidate

Die Spannweite der Werte:

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

Der Minimalwert beträgt: 183,2620

Der Maximalwert beträgt: 215,5850

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

### 3.5.3. Berechnung der Spannweite mittels Excel

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

183,2620 =MIN(A1:A18)

215,5850 =MAX(A1:A18)

32,3230 =A21-A20

### 3.5.4. Fazit Spannweite

Beide Berechnungen liefern eine Spannweite von 32,3230.

Das Programm LaborValidate liefert für die Spannweite einen korrekten Wert.

## 3.6. Streuintervall der Einzelwerte

### 3.6.1. Mathematische Grundlagen

Das Streuintervall berechnet sich nach folgender Formel:

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

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

*$x_i$  = Einzelwerte*

### **3.6.2. Berechnung des Streuintervalls der Einzelwerte mittels LaborValidate**

Das Streuintervall der Werte:

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

arithmetische Mittelwert: 204,6371

Der Wert mit der maximalen Abweichung vom arithmetischen Mittelwert beträgt:

183,2620

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

### 3.6.3. Berechnung des Streuintervalls der Einzelwerte mittels Excel

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

204,6371 =MITTELWERT(A1:A18)

183,2620 =MITTELWERT(A1:A18)-MAX(B1:B18)

21,3751 =abs(A21-A20)

### 3.6.4. Fazit Streuintervall der Einzelwerte

Beide Berechnungen liefern eine Spannweite von 21,3751.

Das Programm LaborValidate liefert für die Spannweite einen korrekten Wert.

## 4. Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit:

### 4.1. Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze

#### 4.1.1. Mathematische Grundlagen

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

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

$s_j^2 = \text{Varianz der Spalte}$

$N_j = \text{Pr obenanzahl der Spalte}$

$k = \text{Zahl der ausgewählten Spalten}$

$N = \text{Gesamtzahl der Messergebnisse in allen Spalten}$

Die gegenüber der Wiederholstandardabweichung  $s_r$  erhöhte

Vergleichstandardabweichung  $s_R$  unter Vergleichbedingungen wird berechnet nach folgender Gleichung:

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

$s_j^2 = \text{Varianz der Spalte}$

$N_j = \text{Pr obenanzahl der Spalte}$

$k = \text{Zahl der ausgewählten Spalten}$

$N = \text{Gesamtzahl der Messergebnisse in allen Spalten}$

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

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

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

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

$s_r = \text{Wiederholstandardabweichung}$

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

$$R_{95\%} = 2,8 * s_R$$

$s_R = \text{Vergleichstandardabweichung}$

## 4.1.2. Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze mittels LaborValidare

Berechnung von Wiederhol- und Vergleichgrenze

Grunddaten:

Spalte: A

196,142

195,99

194,793

184,016

183,945

193,832

208,65

201,346

194,37

205,869

200,957

203,428

210,179

202,267

212,713

216,151

217,421

210,597

Spalte: B

184,31

185,342

183,262

206,247



202,139  
201,138  
210,635  
208,344  
208,906  
206,224  
205,991  
202,763  
214,665  
215,464  
215,585  
209,271  
211,66  
211,522

Spalte: C

178,142  
170,736  
166,512  
340,796  
339,84  
335,294  
201,608  
195,336  
196,035  
187,624  
193,434  
199,69  
199,8  
202,525  
191,432  
179,948  
185,176  
178,291

Anzahl der Spalten: 3

Gesamtzahl der Messproben: 54

Berechnungen:

Mittelwert aller Messdaten: 206,6362

Mittelwert der Spalte A: 201,8148

Mittelwert der Spalte B: 204,6371

Mittelwert der Spalte C: 213,4566

Wiederholstandardabweichung: 34,7925

Vergleichstandardabweichung: 34,3533

Wiederholgrenze bei P = 95%: 97,4190

Vergleichgrenze bei P = 95%: 96,1891

### **4.1.3. Berechnung der Wiederhol- und Vergleichgrenze mittels Excel**

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

206,636167 =Mittelwert aller Spalten  
 201,814778 204,637111 213,4566111 =Mittelwert der Spalten  
 97,2087 105,5940 3428,7490 =Varianz der Spalten  
 18,0000 18,0000 18,0000 =Probenanzahl der Spalten

=Probenanzahl der Spalten²

324,0000 324,0000 324,0000  
 23,2457908 3,99622311 46,51846242  $= (\bar{x}_j - \bar{x}_G)^2$

418,424235 71,9320161 837,3323236  $= N_j * (\bar{x}_j - \bar{x}_G)^2$

6 6 6 =Nj²/N  
 1652,5485 1795,0988 58288,7330 =(Nj-1)\*Sj²

34,7925  $= \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N [(N_j - 1) * s_j^2]}{N - k}}$

18,0000  $= \frac{1}{k - 1} * \left[ N - \sum_{j=1}^N \left( \frac{N_j^2}{N} \right) \right]$

663,8442  $= \frac{\sum_{j=1}^N [N_j * (\bar{x}_j - \bar{x}_G)^2]}{k - 1}$

1210,5172  $= \frac{\sum_{j=1}^N [(N_j - 1) * s_j^2]}{N - k}$

34,3532  $= \sqrt{\frac{1 * \sum_{j=1}^N [N_j * (\bar{x}_j - \bar{x}_G)^2] * \frac{1}{k - 1} * \left[ N - \sum_{j=1}^N \left( \frac{N_j^2}{N} \right) \right] - 1 * \sum_{j=1}^N [(N_j - 1) * s_j^2]}{\frac{1}{k - 1} * \left[ N - \sum_{j=1}^N \left( \frac{N_j^2}{N} \right) \right] * \frac{1}{k - 1} * \left[ N - \sum_{j=1}^N \left( \frac{N_j^2}{N} \right) \right] * (N - k)}}$

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

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

#### 4.1.4. Fazit Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsgrenze

Beide Berechnungen liefern:

Wiederholstandardabweichung: 34,7925

Vergleichstandardabweichung: 34,3533

Wiederholgrenze bei  $P = 95\%$ : 97,4190

Vergleichgrenze bei  $P = 95\%$ : 96,1891

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

### 4.2. Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen

#### 4.2.1. Mathematische Grundlagen

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

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

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

## 4.2.2. Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen mittels LaborValidate

Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen

Spalte: A = y1

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665

215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

Spalte: B = y2

73,405

74,293

76,365

78,451

81,64

78,029

68,452

70,522

71,018

70,729

74,323

67,331

$$34,7925 = 2.8 * sr$$

Mittelwert von  $y_1 = 204,6371$

mit  $n_1 = 18$  Bestimmungen

Mittelwert von  $y_2 = 73,7132$

mit  $n_2 = 12$  Bestimmungen

Der Wert von  $|y_1 - y_2| = 130,9239$

CD = 9,1686

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

### 4.2.3. Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen mittels Excel

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

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

34,7925 = r

=Mittelwerte

204,6371      73,7132

=Anzahl

18              12

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

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

#### 4.2.4.      **Fazit Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen**

Beide Berechnungen liefern:

$|y_1 - y_2|$ : 130,9239

CD: 9,1686

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 4.3. Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen

### 4.3.1. Mathematische Grundlagen

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

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

Ist der Wert  $|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|$  größer als der Wert  $\sqrt{R^2 - r^2 \left( 1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2} \right)}$ , können die

Einzelwerte nicht zu einem gemeinsamen Mittelwert zusammen gefasst werden.

### 4.3.2. Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen mittels LaborValidate

Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen

Spalte: A = y1

184,31

185,342

183,262

206,247

202,139

201,138

210,635

208,344

208,906

206,224

205,991

202,763

214,665



215,464

215,585

209,271

211,66

211,522

Spalte: B = y2

73,405

74,293

76,365

78,451

81,64

78,029

68,452

70,522

71,018

70,729

74,323

67,331

$34,7925 = 2.8 * sr$

$34,3532 = 2.8 * sR$

Mittelwert von y1 = 204,6371

mit n1 = 18 Bestimmungen

Mittelwert von y2 = 73,7132

mit n2 = 12 Bestimmungen

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

CD = 7,3272

Da  $130,9239 > 7,3272$  können die Einzelwerte nicht zu einem gemeinsamen Mittelwert zusammen gefasst werden

### 4.3.3. Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen mittels Excel

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

34,7925 = r  
34,3532 = R

=Mittelwerte

204,6371      73,7132

=Anzahl

18                      12

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

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

## 4.3.4. Fazit Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichbedingungen

Beide Berechnungen liefern:

$|y_1 - y_2|$ : 130,9239

CD: 7,3272

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 5. Ausreißertest:

### 5.1. nach Grubbs

#### 5.1.1. Mathematische Grundlagen

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

Der Grubbs-Test berechnet sich nach folgenden Formeln:

Für den kleinsten Wert gilt:

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

Für den größten Wert gilt:

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

$s_x$  = Standardabweichung

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

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

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

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

## 5.1.2. Ausreißertest nach Grubbs mittels

### LaborValidate

Grubbstest für Spalte E

Bezugsdaten:

347

351

352

355

357

359

364

384

Mittelwert: 358,6250

Standardabweichung: 11,5008

Anzahl der Datensätze: 8

Auswertung für den größten Wert:

Die Prüfgröße 2,2064 ist größer/gleich als der Tabellenwert 2,032, also ist der Wert 384 signifikant ein Ausreißer

mit einer statistischen Sicherheit von 95%

Auswertung für den kleinsten Wert:

Die Prüfgröße 1,0108 ist kleiner als der Tabellenwert 2,032, also ist der Wert 347 signifikant kein Ausreißer

mit einer statistischen Sicherheit von 95%

### 5.1.3. Ausreißertest nach Grubbs mittels Excel

355

359

351

364

357

352

347

384

358,6250 = Mittelwert

11,5008 = Standardabweichung

384 = Max

347 = Min

1,0108 =  $PG_1$

2,2064 =  $PG_2$

= (P=95% nach Grubbs,

2,032 N=8)

$PG_1$  ist keine Ausreißer nach Grubbs

$PG_2$  ist ein Ausreißer nach Grubbs

### 5.1.4. Fazit Ausreißertest nach Grubbs

Beide Berechnungen liefern:

Mittelwert: 358,6250

Standardabweichung: 11,5008

PG<sub>1</sub>: 1,0108

PG<sub>2</sub>: 2,2064

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

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 5.2. nach Dixon

### 5.2.1. Mathematische Grundlagen

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

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

Für Stichprobenanzahl 3 bis 7 gelten folgende Formeln:

Prüfwert nach unten                  Prüfwert nach oben

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

Für Stichprobenanzahl 8 bis 10 gelten folgende Formeln:

Prüfwert nach unten                  Prüfwert nach oben

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

Für Stichprobenanzahl 11 bis 13 gelten folgende Formeln:

Prüfwert nach unten                  Prüfwert nach oben

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

Für Stichprobenanzahl 14 bis 29 gelten folgende Formeln:

Prüfwert nach unten      Prüfwert nach oben

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

$x_1 =$  *niedrigster Messwert*

$x_2 =$  *zweitniedrigster Messwert*

$x_3 =$  *drittniedrigster Messwert*

$x_N =$  *höchster Messwert*

$x_{N-1} =$  *zweithöchster Messwert*

$x_{N-2} =$  *dritthöchster Messwert*

## 5.2.2. Ausreißertest nach Dixon mittels LaborValidate

Dixontest für Spalte E

Bezugsdaten:

347

351

352

355

357

359

364

384

Anzahl der Datensätze: 8

Betrachtung des größten Wertes:

Die Prüfgröße 0,6061 ist größer/gleich als der Tabellenwert 0,554, also ist der Wert 384 signifikant ein Ausreißer

mit einer statistischen Sicherheit von 95%.

Betrachtung des kleinsten Wertes:

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

mit einer statistischen Sicherheit von 95%.

### 5.2.3. Ausreißertest nach Dixon mittels Excel

355

359

351

364

357

352

347

384

384 =  $X_N$

364 =  $X_{N-1}$

347 =  $X_1$

351 =  $X_2$

0,2353 =  $PW_{\text{unten}}$

0,6061 =  $PW_{\text{oben}}$

= Signifikanzschranke aus

0,554 Tabelle

$PW_{\text{unten}}$  ist keine Ausreißer nach Dixon

$PW_{\text{oben}}$  ist eine Ausreißer nach Dixon

### 5.2.4. Fazit Ausreißertest nach Dixon

Beide Berechnungen liefern:

$PW_{\text{unten}}$ : 0,2353

$PW_{\text{oben}}$ : 0,6061

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



Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 5.3. nach Nalimov

### 5.3.1. Mathematische Grundlagen

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

Die Prüfgröße nach Nalimov berechnet sich nach folgender Formel:

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

$x^*$  = *ausreißerverdächtiger Wert*

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

$s_x$  = *Standardabweichung*

$N$  = *Anzahl der Stichproben*

### 5.3.2. Ausreißertest nach Nalimov mittels LaborValidate

Ausreißertest nach Nalimov für Spalte E

Bezugsdaten:

355

359

351

364

357

352

347

384

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

Anzahl der Datensätze: 8

Arithmetischer Mittelwert: 358,6250

Standardabweichung: 11,5008

Folgende Werte sind als Ausreißer festgestellt worden:

384

### 5.3.3. Ausreißertest nach Nalimov mittels Excel

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

358,6250 = Mittelwert

11,5008 = Standardabweichung

8 = Anzahl (N)

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

### 5.3.4. Fazit Ausreißertest nach Nalimov

Beide Berechnungen liefern:

Mittelwert: 358,6250

Standardabweichung: 11,5008

Als Ausreißer haben beide Berechnungen 384 angegeben.

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

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 6. Trendtest:

### 6.1. nach Neumann

#### 6.1.1. Mathematische Grundlagen

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

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

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

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

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

die PG direkt berechnet werden.

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

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

#### 6.1.2. Trendtest nach Neumann mittels LaborValidate

Trendtest nach Neumann für Spalte H

Bezugsdaten:

352  
362  
368  
351  
364  
351  
347  
365

Trendtest nach Neumann für Spalte H bei 95%

Anzahl der Datensätze: 8

Standardabweichung: 8,0534

Varianz: 64,8571

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

### 6.1.3. Trendtest nach Neumann mittels Excel

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

64,8571 = Varianz

8,0534 = Standardabweichung

2,4295 = PG

= Tabellenwert (N=8,

0,9825 P=95%)

### 6.1.4. Fazit Ausreißertest nach Nalimov

Beide Berechnungen liefern:

Varianz: 64,8571

Standardabweichung: 8,0534

PG: 2,4295

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

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 7. t-Test:

### 7.1. Einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert

#### 7.1.1. Mathematische Grundlagen

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

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

Die Daten sollen ausreißerfrei sein.

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

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

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

$s_x$  = Standardabweichung

$x_s$  = Sollwert

$N$  = Anzahl der Einzelmessungen

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

## 7.1.2. Einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels LaborValidate

Einseitiger T-Test für die Spalte I

Bezugsdaten:

2,16

1,98

2,01

2,09

Einseitiger T-Test für die Spalte I

Anzahl der Datensätze: 4

Mittelwert: 2,0600

Standardabweichung: 0,0812

Sollwert: 2,0000

Weil  $PG \leq t(P,f)$ ;  $1,4771 \leq 2,3500$ , passt der Sollwert zu den ausgewählten Daten.

## 7.1.3. Einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels Excel

2,16

1,98

2,01

2,09

2,00 = Sollwert

4 = Anzahl

2,0600 = Mittelwert

=

0,0812 Standardabweichung

1,4771 = PG

Einseitig

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

## 7.1.4. Fazit einseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 4

Arithmetischer Mittelwert: 2,0600

Standardabweichung: 0,0812

PG: 1,4771

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

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 7.2. Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert

### 7.2.1. Mathematische Grundlagen

Der folgende Test deckt auf, ob zwischen dem Mittelwert von Analyseergebnissen und einem vorgegebenen Sollwert ein Unterschied besteht oder nicht.

Die Daten sollen ausreißerfrei sein.

Die Prüfgröße PG berechnet sich mit folgender Formel:

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

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

$s_x$  = Standardabweichung

$x_s$  = Sollwert

$N$  = Anzahl der Einzelmessungen

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

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

## 7.2.2. Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels LaborValidate

Zweiseitiger T-Test für die Spalte I

Bezugsdaten:

2,16

1,98

2,01

2,09

Zweiseitiger T-Test für die Spalte I

Anzahl der Datensätze: 4

Mittelwert: 2,0600

Standardabweichung: 0,0812

Sollwert: 2,0000

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



### 7.2.3. Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert mittels Excel

2,16

1,98

2,01

2,09

2,00 = Sollwert

4 = Anzahl

2,0600 = Mittelwert

=

0,0812 Standardabweichung

1,4771 = PG

Zweiseitig

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

### 7.2.4. Fazit Zweiseitiger Vergleich eines Mittelwertes mit einem Sollwert

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 4

Arithmetischer Mittelwert: 2,0600

Standardabweichung: 0,0812

PG: 1,4771

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

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 7.3. Mittelwert t-Test

### 7.3.1. Mathematische Grundlagen

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

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

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

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

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

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

$s_D$  = mittlere, gewichtete Standardabweichung beider Datenreihen

$N_1$  = Anzahl der Messwerte der ersten Stichprobenreihe

$N_2$  = Anzahl der Messwerte der zweiten Stichprobenreihe

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

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

$s_1^2$  = Varianz der ersten Stichprobenreihe

$s_2^2$  = Varianz der zweiten Stichprobenreihe

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

$$f = N_1 + N_2 - 2$$

Dabei werden folgende Grenzen vorgeschlagen:

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

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

## 7.3.2. Mittelwert t-Test mittels LaborValidate

Mittelwert t-Test

Bezugsdaten:

Spalte E:

355

359

351

364

357

352

347

384

Spalte F:

361

364

372

359

348

381

373

367

Mittelwert t-Test der Spalte E und der Spalte F:

statistische Sicherheit  $P = 95\%$

Wegen  $PG \leq t\text{-Wert}$  ( $1,2944 \leq 2,1450$ ) ist ein Unterschied nicht feststellbar

d.h. beide Mittelwert entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

### 7.3.3. Mittelwert t-Test mittels Excel

355	361
359	364
351	372
364	359
357	348
352	381
347	373
384	367

358,6250	365,6250	= Mittelwert
8,0000	8,0000	= Anzahl
132,2679	101,6964	= Varianz

10,8158 =  $S_D$

1,2944 = PG

= ( $f=N_1+N_2-2$ ,  
2,1450 P=95%)

### 7.3.4. Fazit Mittelwert t-Test

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 8 für beide Spalten

Arithmetischer Mittelwert für die 1. Spalte: 358,625

Arithmetischer Mittelwert für die 2. Spalte: 365,625

Varianz für die 1. Spalte: 132,2679

Varianz für die 2. Spalte: 101,6964

PG: 1,2944

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

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 7.4. Vertrauensbereich für den Mittelwert

### 7.4.1. Mathematische Grundlagen

Die DIN 55350 versteht unter den Vertrauensbereich VB „ein aus Stichprobenergebnissen berechneter Schätzbereich, der den wahren Wert der zu schätzenden Kenngröße auf dem Niveau einschließt“.

Sofern keine systematischen Abweichungen vorliegen und eine Normalverteilung vorausgesetzt werden kann, lässt sich der Vertrauensbereich des Mittelwertes wie folgt berechnen:

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

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

$t$  = Wert der  $t$  – Verteilung von Student

$s_x$  = Standardabweichung

$N$  = Anzahl der Werte

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

Der Wert der  $t$ -Verteilung ist abhängig von der gewählten statistischen Sicherheit  $P$  und von dem zur Standardabweichung gehörenden Freiheitsgrad  $f$  ( $N-1$ ).

Das Ergebnis der Berechnung ist eine Aussage mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit  $P$  über ein Intervall um den Mittelwert, in dem sich der wahre Wert befindet.

Je größer die statistische Sicherheit  $P$  gewählt wurde ( $P = 95\%$  oder  $99\%$ ) um so breiter wird das Intervall. Die statistische Sicherheit  $P$  wird über die entsprechende  $t$ -Wert-Spalte aus der Tabelle ausgewählt.

Der Vertrauensbereich wird mit steigender Stichprobenanzahl  $N$  immer enger. Der Vertrauensbereich kann aber dadurch verengt werden, dass die statistische Sicherheit  $P$  reduziert wird.

## 7.4.2. Vertrauensbereich für den Mittelwert mittels LaborValidate

Vertrauensbereich für den Mittelwert der Spalte H

Bezugsdaten:

352

362

368

351

364

351

347

365

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

Anzahl der Datensätze: 8

Mittelwert: 357,5000

Standardabweichung: 8,0534

Wert aus t-Tabelle: 2,3650

Vertrauensbereich: 6,7339

Der Mittelwert hat einen Vertrauensbereich von:

350,7661 - 364,2339.

## 7.4.3. Vertrauensbereich für den Mittelwert mittels Excel

352

362

368

351

364

351

347

365

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

350,7661 = von  
364,2339 = bis

#### **7.4.4. Fazit Vertrauensbereich für den Mittelwert**

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 8

Arithmetischer Mittelwert: 357,5000

Standardabweichung: 8,0534

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

Vertrauensbereich: 6,7339

Von 350,7661 bis 364,2339

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

### **7.5. Differenzen t-Test**

#### **7.5.1. Mathematische Grundlagen**

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

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

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

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

$\Delta x_i = \text{Merkmalsdifferenzen}$

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

$\Delta \bar{x} = \text{Mittelwert der Merkmalsdifferenzen}$

$\Delta s_x = \text{Standardabweichung der Merkmalsdifferenzen}$

$N = \text{Anzahl der Merkmalsdifferenzen}$

Die berechnete Prüfgröße PG wird mit dem Wert aus der zweiseitigen t-Tabelle mit f und P verglichen.

Gilt  $PG \leq t(P, f)$  dann liegt kein Unterschied zwischen den Datenreihen vor.

Gilt  $PG > t(P, f)$  dann liegt ein Unterschied zwischen den Datenreihen vor. Die Merkmalsergebnisse entstammen unterschiedlichen Grundgesamtheiten.

## 7.5.2. Differenzen t-Test mittels LaborValidate

Differenz t-Test

Bezugsdaten:

Spalte G:

374

351

347

362

355

361

367

360

Spalte H:

352

362

368



351  
364  
351  
347  
365

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

statistische Sicherheit  $P = 95\%$

Wegen  $PG \leq t\text{-Wert}$  ( $0,3816 \leq 2,3650$ ) ist ein Unterschied nicht feststellbar  
d.h. beide Spalten entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

### 7.5.3. Differenzen t-Test mittels Excel

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

2,1250 = Mittelwert

15,7520 = Standardabweichung

8,0000 = Anzahl

2,3650 =  $(f=N-1, P=95\%)$

0,3816 = PG

### 7.5.4. Fazit Differenzen t-Test

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 8

Arithmetischer Mittelwert: 2,1250

Standardabweichung: 15,7520

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

PG: 0,3816

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 8. Regression:

### 8.1. Lineare Regression

#### 8.1.1. Mathematische Grundlagen

##### 8.1.1.1. Lineare Regression

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

Eine „Ausgleichsgerade“ kann durch die Geradengleichung beschrieben werden.

Sie lautet:

$$y = mx + b$$

*y = abhängige Größe, Messwert, z.B. die Peakfläche*

*x = unabhängige Größe, Konzentration, z.B. der Gehalt in  $\frac{mg}{L}$*

*m = Steigung der Geraden*

*b = Ordinatenabschnitt*

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

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

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

Für die Steigung:

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

$m =$  Steigung

$x_i, y_i =$  Wertepaare der Einzelmessungen

$N =$  Anzahl der Datenpunkte

Für den Ordinatenabschnitt:

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

$b =$  Ordinatenabschnitt

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

$m =$  Steigung

### 8.1.1.2. Reststandardabweichung

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

Die Reststandardabweichung wird mit folgender Formel berechnet:

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

$s_y =$  Reststandardabweichung

$N =$  Anzahl der Datenpunkte

$m =$  Steigung

$b =$  Ordinatenabschnitt

$y_i =$  Signalwert (Extinktion)

$x_i =$  Konzentrationswert

### 8.1.1.3. Verfahrenstandardabweichung

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

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

$s_{x0}$  = Verfahrenstandardabweichung

$s_y$  = Reststandardabweichung

$m$  = Steigung

### 8.1.1.4. relative Verfahrenstandardabweichung

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

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

$V_{x0}$  = relative Verfahrenstandardabweichung

$s_{x0}$  = Verfahrenstandardabweichung

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

## 8.1.2. Lineare Regression mittels LaborValidate

Lineare Regression:

X - Reihe: Spalte J

Y - Reihe: Spalte K

Bezugsdaten (X;Y):

(0,1; 0,081)

(0,5; 0,23)

(0,75; 0,327)

(1; 0,433)

(1,25; 0,511)

(1,5; 0,595)

Steigung: 0,3709

Ordinatenabschnitt: 0,0476

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

Korrelationskoeffizient: 0,9991

Bestimmtheitsmaß: 0,9982

Reststandardabweichung: 0,0089

Verfahrensstandardabweichung: 0,0239

Relative Verfahrensstandardabweichung: 2,8141 %

Summe X: 5,1000

Summe Y: 2,1770

Summe  $X^2$ : 5,6350

Summe  $Y^2$ : 0,9690

Summe XY: 2,3326

Anzahl Datensätze: 6,0000.

### 8.1.3. Lineare Regression mittels Excel

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

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

6 = Anzahl

0,3709 = Steigung

0,0476 = Ordinatenabschnitt

0,9991 = Korrelationskoeffizient

0,9982 = Bestimmtheitsmaß

0,0089 = Reststandardabweichung

0,0239 = Verfahrensstandardabweichung

2,8141% = relative Verfahrensstandardabweichung

## 8.1.4. Fazit lineare Regression

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl: 6

Steigung: 0,3709

Ordinatenabschnitt: 0,0476

Korrelationskoeffizient: 0,9991

Bestimmtheitsmaß: 0,9982

Reststandardabweichung: 0,0089

Verfahrensstandardabweichung: 0,0239

Relative Verfahrensstandardabweichung: 2,8141%

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 8.2. Quadratische Regression:

### 8.2.1. Mathematische Grundlagen

#### 8.2.1.1. Quadratische Regression

Eine quadratische Anpassung kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

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

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

Als erstes werden 5 Hilfsfunktionen eingeführt:

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

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

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

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

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

$x_i$  = Konzentrationswert

$y_i$  = Signalwert

$N$  = Anzahl der Datenpunkte

Die Berechnung der quadratischen Steigung  $n$  erfolgt mit:

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

Der Parameter  $m$  wird mit folgender Gleichung berechnet:

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

Der Parameter  $b$  wird mit folgender Gleichung berechnet:

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

### 8.2.1.2. Reststandardabweichung

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

Die Reststandardabweichung wird mit folgender Formel berechnet:

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

$s_y$  = Reststandardabweichung

$N$  = Anzahl der Datenpunkte

$n$  = Steigung1

$m$  = Steigung2

$b$  = Ordinatenabschnitt

$y_i$  = Signalwert(Extinktion)

$x_i$  = Konzentrationswert

### 8.2.1.3. Verfahrensstandardabweichung

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

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

$s_{x0}$  = Verfahrensstandardabweichung

$s_y$  = Reststandardabweichung

$E$  = Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit wird mittels folgender Formel berechnet:

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

$E$  = Empfindlichkeit

$m$  = Steigung2

$n$  = Steigung1

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert



### 8.2.1.4. relative Verfahrensstandardabweichung

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

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

$V_{x0}$  = relative Verfahrensstandardabweichung

$s_{x0}$  = Verfahrensstandardabweichung

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

### 8.2.2. Quadratische Regression mittels LaborValidate

Quadratische Regression:

X - Reihe: Spalte J

Y - Reihe: Spalte K

Bezugsdaten (X;Y):

(0,1; 0,081)

(0,5; 0,23)

(0,75; 0,327)

(1; 0,433)

(1,25; 0,511)

(1,5; 0,595)

Steigung1: 0,4098

Steigung2: -0,0243

Ordinatenabschnitt: 0,0373

Korrelationskoeffizient: 0,9995

Bestimmtheitsmaß: 0,9990

Die Funktion lautet:  $-0,0243X^2 + 0,4098X + 0,0373 = Y$

Reststandardabweichung: 0,0076

Verfahrensstandardabweichung: 0,0205

Relative Verfahrensstandardabweichung: 2,4163 %

Summe X: 5,1000

Summe Y: 2,1770

Summe  $Y^2$ : 0,9690

Summe  $X^2$ : 5,6350

Summe  $X^3$ : 6,8760

Summe  $X^2 \cdot X^2$ : 8,8829

Summe  $X^2 Y$ : 2,8124

Summe XY: 2,3326

Anzahl Datensätze: 6,0000.

### 8.2.3. Quadratische Regression mittels Excel

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

6 = Anzahl

5,6350 = Summe  $X^2$

0,9690 = Summe  $Y^2$

5,1000 = Summe X

2,1770 = Summe Y

2,3326 = Summe XY

6,8760 = Summe  $X^3$

8,8829 = Summe  $X^4$

2,8124 = Summe  $X^2 Y$

1,3000 =  $Q_{xx}$

0,4822 =  $Q_{xy}$

2,0863 =  $Q_{x^3}$

3,5907 =  $Q_{x^4}$

0,7679 =  $Q_{x^2 y}$

-0,0243 = Steigung n

0,4098 = Steigung m

0,0373 = Ordinatenabschnitt

0,9990 = Bestimmtheitsmaß

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

## 8.2.4. Fazit quadratische Regression

Beide Berechnungen liefern:

Steigung1 (m): 0,4098

Steigung2 (n): -0,0243

Ordinatenabschnitt (b): 0,0373

Korrelationskoeffizient: 0,9995

Bestimmtheitsmaß: 0,9990

Reststandardabweichung: 0,0076

Verfahrensstandardabweichung: 0,0205

Relative Verfahrensstandardabweichung: 2,4163 %

Summe X: 5,1000

Summe Y: 2,1770

Summe Y<sup>2</sup>: 0,9690

Summe X<sup>2</sup>: 5,6350

Summe X<sup>3</sup>: 6,8760

Summe X<sup>4</sup>: 8,8829

Summe X<sup>2</sup>Y: 2,8124

Summe XY: 2,3326

Anzahl: 6,0000.

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 8.3. Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber

### 8.3.1. Mathematische Grundlagen

Nach Huber ist ein Datenpunkt einer Kalibrierreihe ein Ausreißer, wenn er das untere Prognoseband unter- oder das obere Prognoseband überschreitet.

Die Prognosebänder werden für diesen Test ohne das verdächtige Wertepaar berechnet.

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

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

m = Steigung

b = Ordinatenabschnitt

s<sub>y</sub> = Reststandardabweichung

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

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

N = Anzahl der Messungen (Wertepaare)

$\hat{N}$  = Anzahl der Parallelbestimmungen

### 8.3.2. Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber mittels LaborValidate

Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (10; 0,1354)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression:  $Y = -0,3495 + 0,0142X$

Reststandardabweichung: 0,4377

Verfahrensstandardabweichung: 30,8909

$Q_{xx}$ : 450535,7143

arithmetischer Mittelwert: 246,4286

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

Da  $Y_{u,o} = -0,2078 \pm 1,2667$

beträgt das zulässige Signalintervall -1,4745 bis 1,0588

Der gemessene Y-Wert beträgt: 0,1354 für den X-Wert: 10,0000

Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,

ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von  $P=95\%$

nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (25; 0,2984)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression:  $Y = -0,3339 + 0,0141X$

Reststandardabweichung: 0,4447

Verfahrensstandardabweichung: 31,4589

$Q_{xx}$ : 457371,4286

arithmetischer Mittelwert: 244,2857

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

Da  $Y_{u,o} = 0,0195 \pm 1,2771$

beträgt das zulässige Signalintervall -1,2577 bis 1,2966

Der gemessene Y-Wert beträgt: 0,2984 für den X-Wert: 25,0000

Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,

ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von  $P=95\%$

nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (50; 0,5530)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

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

Reststandardabweichung: 0,4541

Verfahrensstandardabweichung: 32,2543

Qxx: 467621,4286

arithmetischer Mittelwert: 240,7143

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

Da  $Y_{u,o} = 0,3975 \pm 1,2899$

beträgt das zulässige Signalintervall -0,8925 bis 1,6874

Der gemessene Y-Wert beträgt: 0,5530 für den X-Wert: 50,0000

Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,

ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%

nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (100; 1,0802)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression:  $Y = -0,2661 + 0,0140X$

Reststandardabweichung: 0,4579

Verfahrensstandardabweichung: 32,6734

Qxx: 483835,7143

arithmetischer Mittelwert: 233,5714

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

Da  $Y_{u,o} = 1,1353 \pm 1,2787$

beträgt das zulässige Signalintervall -0,1433 bis 2,4140

Der gemessene Y-Wert beträgt: 1,0802 für den X-Wert: 100,0000

Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,

ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von  $P=95\%$

nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (150; 1,7892)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression:  $Y = -0,2688 + 0,0140X$

Reststandardabweichung: 0,4581

Verfahrensstandardabweichung: 32,6701

$Q_{xx}: 494335,7143$

arithmetischer Mittelwert: 226,4286

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

Da  $Y_{u,o} = 1,8343 \pm 1,2655$

beträgt das zulässige Signalintervall 0,5688 bis 3,0999



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

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (200; 2,3728)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression:  $Y = -0,2521 + 0,0140X$

Reststandardabweichung: 0,4523

Verfahrensstandardabweichung: 32,2569

Qxx: 499121,4286

arithmetischer Mittelwert: 219,2857

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

Da  $Y_{u,o} = 2,5522 \pm 1,2435$

beträgt das zulässige Signalintervall 1,3087 bis 3,7957

Der gemessene Y-Wert beträgt: 2,3728 für den X-Wert: 200,0000

Da der gemessene Y-Wert innerhalb des Y-Intervalls liegt,

ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%

nicht als Ausreißer nachzuweisen und verbleibt in der Datenreihe

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

ausgeschlossenes Wertepaar: (400; 4,5087)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression:  $Y = -0,2293 + 0,0144X$

Reststandardabweichung: 0,2027

Verfahrensstandardabweichung: 14,0768

Qxx: 461121,4286

arithmetischer Mittelwert: 190,7143

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

Da  $Y_{u,o} = 5,5317 \pm 0,5799$

beträgt das zulässige Signalintervall 4,9518 bis 6,1116

Der gemessene Y-Wert beträgt: 4,5087 für den X-Wert: 400,0000

Da der gemessene Y-Wert außerhalb des Y-Intervalls liegt,

ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von P=95%

als Ausreißer nachzuweisen und muss aus Datenreihe entfernt werden

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

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

ausgeschlossenes Wertepaar: (800; 11,3933)

Aus den übrigen Wertepaaren wurden folgende Daten berechnet:

lineare Regression:  $Y = 0,0195 + 0,0113X$

Reststandardabweichung: 0,0644

Verfahrensstandardabweichung: 5,6760

$Q_{xx}$ : 110835,7143

arithmetischer Mittelwert: 133,5714

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

Da  $Y_{u,0} = 9,0899 \pm 0,3755$

beträgt das zulässige Signalintervall 8,7144 bis 9,4654

Der gemessene Y-Wert beträgt: 11,3933 für den X-Wert: 800,0000

Da der gemessene Y-Wert außerhalb des Y-Intervalls liegt,

ist das Wertepaar mit einer statistischen Sicherheit von  $P=95\%$

als Ausreißer nachzuweisen und muss aus Datenreihe entfernt werden.

### 8.3.3. Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber mittels Excel

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

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

7 = Anzahl

0,0142 = Steigung

-0,3495 = Ordinatenabschnitt

0,9947 = Korrelationskoeffizient

0,9895 = Bestimmtheitsmaß

0,4377 = Reststandardabweichung

30,8909 = Verfahrensstandardabweichung  
= relative

12,5355% Verfahrensstandardabweichung

450535,71429 =  $Q_{xx}$

2,57100 =  $t(P=95\%, f=N-2)$

Ausgeschlossenes Wertepaar:

0,13540            10,00000

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

-1,47450 = von

1,05883 = bis

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

7 = Anzahl

0,0141 = Steigung

-0,3339 = Ordinatenabschnitt

0,9946 = Korrelationskoeffizient

0,9893 = Bestimmtheitsmaß

0,4447 = Reststandardabweichung

31,4589 = Verfahrensstandardabweichung  
 = relative  
 12,8779% Verfahrensstandardabweichung  
 457371,4286 =  $Q_{xx}$   
 2,5710 =  $t(P=95\%, f=N-2)$   
 Ausgeschlossenes Wertepaar:  
 0,2984                      25,0000  
  
 0,0195                      1,2771 =  $y_{u,o}$   
  
 -1,2577 = von  
 1,2966 = bis

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

7 = Anzahl  
 0,0141 = Steigung  
 -0,3065 = Ordinatenabschnitt  
 0,9945 = Korrelationskoeffizient  
 0,9890 = Bestimmtheitsmaß  
 0,4541 = Reststandardabweichung  
 32,2543 = Verfahrensstandardabweichung  
 = relative  
 13,3994% Verfahrensstandardabweichung  
 467621,4286 =  $Q_{xx}$   
 2,5710 =  $t(P=95\%, f=N-2)$   
 Ausgeschlossenes Wertepaar:  
 0,5530                      50,0000  
  
 0,3975                      1,2899 =  $y_{u,o}$   
  
 -0,8925 = von  
 1,6874 = bis

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

7 = Anzahl

0,0140 = Steigung

-0,2661 = Ordinatenabschnitt

0,9945 = Korrelationskoeffizient

0,9891 = Bestimmtheitsmaß

0,4579 = Reststandardabweichung

32,6734 = Verfahrensstandardabweichung

= relative

13,9886% Verfahrensstandardabweichung

483835,7143 =  $Q_{xx}$

2,5710 =  $t(P=95\%, f=N-2)$

Ausgeschlossenes Wertepaar:

1,0802            100,0000

1,1353            1,2787 =  $y_{u,o}$

-0,1433 = von

2,4140 = bis

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

7 = Anzahl

0,0140 = Steigung

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

Ausgeschlossenes Wertepaar:

1,7892                    150,0000

1,8343                    1,2655 =  $y_{u,o}$

0,5688 = von

3,0999 = bis

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

7 = Anzahl

0,0140 = Steigung

-0,2521 = Ordinatenabschnitt

0,9948 = Korrelationskoeffizient

0,9897 = Bestimmtheitsmaß

0,4523 = Reststandardabweichung

32,2569 = Verfahrensstandardabweichung  
           = relative

14,7100% Verfahrensstandardabweichung

499121,4286 =  $Q_{xx}$

2,5710 =  $t(P=95\%, f=N-2)$

Ausgeschlossenes Wertepaar:

2,3728                    200,0000

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

1,3087 = von

3,7957 = bis

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

7 = Anzahl

0,0144 = Steigung

-0,2293 = Ordinatenabschnitt

0,9989 = Korrelationskoeffizient

0,9979 = Bestimmtheitsmaß

0,2027 = Reststandardabweichung

14,0768 = Verfahrensstandardabweichung

= relative

7,3811% Verfahrensstandardabweichung

461121,4286 =  $Q_{xx}$

2,5710 =  $t(P=95\%, f=N-2)$

Ausgeschlossenes Wertepaar:

4,5087                    400,0000

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

4,9518 = von

6,1116 = bis

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



7 = Anzahl  
 0,0113 = Steigung  
 0,0195 = Ordinatenabschnitt  
 0,9993 = Korrelationskoeffizient  
 0,9985 = Bestimmtheitsmaß  
 0,0644 = Reststandardabweichung  
 5,6760 = Verfahrensstandardabweichung  
           = relative  
 4,2494% Verfahrensstandardabweichung  
 110835,7143 =  $Q_{xx}$   
 2,5710 =  $t(P=95\%, f=N-2)$   
 Ausgeschlossenes Wertepaar:  
 11,3933                   800,0000  
  
 9,0899                   0,3755 =  $y_{u,o}$   
  
 8,7144 = von  
 9,4654 = bis

### 8.3.4.    **Fazit Ausreißertest in Kalibrierdaten nach Huber**

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

Steigung: 0,0142

Ordinatenabschnitt: -0,3495

Reststandardabweichung: 0,4377

Verfahrensstandardabweichung: 30,8909

$Q_{xx}$ : 450535,7143

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

$Y_{u,o}$ : -0,2078 +/- 1,2667

von -1,4745 bis 1,0588

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

Steigung: 0,0141

Ordinatenabschnitt: -0,3339  
Reststandardabweichung: 0,4447  
Verfahrensstandardabweichung: 31,4589  
Qxx: 457371,4286  
 $t(P=95\%, f=n-2)$ : 2,5710  
 $Y_{u,o}$ : 0,0195 +/- 1,2771  
von -1,2577 bis 1,2966

Für das ausgeschlossene Wertepaar (50; 0,5530) lieferten beide Verfahren:  
Steigung: 0,0141  
Ordinatenabschnitt: -0,3065  
Reststandardabweichung: 0,4541  
Verfahrensstandardabweichung: 32,2543  
Qxx: 467621,4286  
 $t(P=95\%, f=n-2)$ : 2,5710  
 $Y_{u,o}$ : 0,3975 +/- 1,2899  
von -0,8925 bis 1,6874

Für das ausgeschlossene Wertepaar (100; 1,0802) lieferten beide Verfahren:  
Steigung: 0,0140  
Ordinatenabschnitt: -0,2661  
Reststandardabweichung: 0,4579  
Verfahrensstandardabweichung: 32,6734  
Qxx: 483835,7143  
 $t(P=95\%, f=n-2)$ : 2,5710  
 $Y_{u,o}$ : 1,1353 +/- 1,2787  
von -0,1433 bis 2,4140

Für das ausgeschlossene Wertepaar (150; 1,7892) lieferten beide Verfahren:  
Steigung: 0,0140  
Ordinatenabschnitt: -0,2688  
Reststandardabweichung: 0,4581  
Verfahrensstandardabweichung: 32,6701  
Qxx: 494335,7143

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

$Y_{u,o}: 1,8343 \pm 1,2655$

von 0,5688 bis 3,0999

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

Steigung: 0,0140

Ordinatenabschnitt: -0,2521

Reststandardabweichung: 0,4523

Verfahrensstandardabweichung: 32,2569

$Q_{xx}: 499121,4286$

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

$Y_{u,o}: 2,5522 \pm 1,2435$

von 1,3087 bis 3,7957

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

Steigung: 0,0144

Ordinatenabschnitt: -0,2293

Reststandardabweichung: 0,2027

Verfahrensstandardabweichung: 14,0768

$Q_{xx}: 461121,4286$

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

$Y_{u,o}: 5,5317 \pm 0,5799$

von 4,9518 bis 6,1116

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

Steigung: 0,0113

Ordinatenabschnitt: 0,0195

Reststandardabweichung: 0,0644

Verfahrensstandardabweichung: 5,6760

$Q_{xx}: 110835,7143$

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

$Y_{u,o}: 9,0899 \pm 0,3755$

von 8,7144 bis 9,4654

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 8.4. Anpassungstest nach Mandel

### 8.4.1. Mathematische Grundlagen

Für den Anpassungstest nach Mandel wird die Varianzendifferenz  $\Delta s^2$  berechnet.

Sie berechnet sich mit folgender Formel:

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

$\Delta s^2 =$  Varianzendifferenz

$N_L =$  Anzahl der Datenpunkte der linearen Regression

$s_L^2 =$  Quadrat der Reststandardabweichung der linearen Regression

$N_Q =$  Anzahl der Datenpunkte der quadratischen Regression

$s_Q^2 =$  Quadrat der Reststandardabweichung der quadratischen Regression

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

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

$\Delta s^2 =$  Varianzendifferenz

$s_Q^2 =$  Quadrat der Reststandardabweichung der quadratischen Regression

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

$$f_2 = N - 3$$

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

## 8.4.2. Anpassungstest nach Mandel mittels

### LaborValidate

Anpassungstest nach Mandel bei  $P = 95\%$

Spalte B vs Spalte A

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

Spalte B anzahl der Datensätze: 8

Spalte A anzahl der Datensätze: 8

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

mit der Reststandardabweichung: 0,4185

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

mit der Reststandardabweichung: 0,1617

Wegen  $PW > F\text{-Wert}$  ( $35,2091 > 6,6100$ )

wird durch die Kalibrierfunktion 2. Grades eine signifikant bessere Anpassung erreicht;

d.h. die Kalibrierfunktion ist nicht linear.

Der Arbeitsbereich muss soweit eingeengt werden bis

$PW \leq F\text{-Wert}$  oder die Kalibrierfunktion muss nach einem

Regressionsmodell höherer Ordnung berechnet werden.

### 8.4.3. Anpassungstest nach Mandel mittels Excel

Y	X	lineare Regression
0,1354	10	0,0140 = Steigung
0,2984	25	-0,2758 = Ordinatenabschnitt
0,5530	50	0,4185 = Reststandardabweichung
1,0802	100	quadratische Regression
1,7892	150	0,0000 = Steigung n
2,3728	200	0,0090 = Steigung m
4,5087	400	0,1228 = Ordinatenabschnitt
11,3933	800	0,1617 = Reststandardabweichung

Auswertung

35,2091 = PW

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

### 8.4.4. Fazit Anpassungstest nach Mandel

Beide Berechnungen liefern:

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

mit der Reststandardabweichung: 0,4185

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

mit der Reststandardabweichung: 0,1617

PW: 35,2091

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

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 8.5. Residualanalyse

### 8.5.1. Mathematische Grundlagen

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

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

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

$u_i$  = normierte Größe der Residuen

$y_i$  = berechneter  $y$ -Wert mit Hilfe der Regressionsgleichung

$\hat{y}_i$  = Messwert

$s_y$  = Reststandardabweichung

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

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

## 8.5.2. Residualanalyse mittels LaborValidate

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

## 8.5.3. Residualanalyse mittels Excel

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

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

## 8.5.4. Fazit Residualanalyse

Beide Berechnungen liefern:

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

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

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

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

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 8.6. Regressionsgrafiken

### 8.6.1. Mathematische Grundlagen

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

Die Vertrauensbänder berechnen sich nach folgender Formel:



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

$s_y$  = Reststandardabweichung

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

$N$  = Anzahl der Kalibrierlösungen

$\hat{N}$  = Anzahl der Parallelbestimmungen

$\bar{x}$  = arithmetischer Mittelwert

$y_{u,o}$  = Vertrauenswert

$x, x_i$  = Konzentrationswerte

$m$  = Steigung

$b$  = Ordinatenabschnitt

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

## 8.6.2. Regressionsgrafiken mittels LaborValidate

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

## 8.6.3. Regressionsgrafiken mittels Excel

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

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

## 8.6.4. Fazit Regressionsgrafiken

Beide Berechnungen liefern:

Geradenwerte: (-0,1355; 0,0749; 0,4256; 1,1269; 1,8283; 2,5297; 5,3351; 10,9460)

Kurvenwerte: (0,2137; 0,3524; 0,5898; 1,0881; 1,6178; 2,1788; 4,7361; 11,3543)

Vertrauensband: (1,1268; 1,1213; 1,1128; 1,0994; 1,0905; 1,0865; 1,1182; 1,3762)

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 8.7. Daten mit linearer Regression berechnen

### 8.7.1. Mathematische Grundlagen

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

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

$x$  = Konzentrationswert

$y$  = Messsignal

$m$  = Steigung

$b$  = Ordinatenabschnitt

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

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

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

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

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

$b$  = Ordinatenabschnitt

$m$  = Steigung

$s_y$  = Reststandardabweichung

$\hat{y}$  = Messwert

$\bar{y}$  = Mittelwert der Kalibrierdaten

$N$  = Anzahl der Kalibrierlösungen

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

$x_i$  = Konzentrationdaten aus den Kalibrierdaten

## 8.7.2. Daten mit linearer Regression berechnen mittels LaborValidate

lineare Regression:

X - Reihe: Spalte B

Y - Reihe: Spalte A

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)

(150; 1,7892)

(200; 2,3728)

(400; 4,5087)

(800; 11,3933)

Steigung: 0,0140

Ordinatenabschnitt: -0,2758  
 Die Funktion lautet:  $0,0140X + -0,2758 = Y$   
 Korrelationskoeffizient: 0,9947  
 Bestimmtheitsmaß: 0,9894  
 Reststandardabweichung: 0,1752  
 Summe X: 1735,0000  
 Summe Y: 22,1310  
 Summe  $X^2$ : 875725,0000  
 Summe  $Y^2$ : 160,5471  
 Summe XY: 11805,5440  
 Anzahl Datensätze: 8,0000

Berechnung mittels linearer Regression

Spalte C

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

### 8.7.3. Daten mit linearer Regression berechnen

#### mittels Excel

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

4,5087 400 6,2977 468,6219 81,6874 0,6830 0,1228 = Ordinatenabschnitt  
11,3933 800 1,3633 116,8503 78,1233 0,2000 0,1617 = Reststandardabweichung

2,4470 =  $t(f=N-2; P=95\%)$

## 8.7.4. Fazit Daten mit linearer Regression berechnen

Beide Berechnungen liefern:

Ergebnis: (260,1811; 491,2064; 248,3725; 732,2723; 235,3408; 326,5987;  
468,6219; 116,8503)

+/- Genauigkeit aus Vertrauensband: (77,5660; 82,4599; 77,5052; 93,9754;  
77,4604; 78,2621; 81,6874; 78,1233)

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten  
Funktionsergebnisse.

## 8.8. Daten mit quadratischer Regression berechnen

### 8.8.1. Mathematische Grundlagen

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

### 8.8.2. Daten mit quadratischer Regression berechnen mittels LaborValidate

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

X - Reihe: Spalte B

Y - Reihe: Spalte A

Bezugsdaten (X;Y):

(10; 0,1354)

(25; 0,2984)

(50; 0,5530)

(100; 1,0802)  
(150; 1,7892)  
(200; 2,3728)  
(400; 4,5087)  
(800; 11,3933)

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

Korrelationskoeffizient: 0,9990

Bestimmtheitsmaß: 0,9980

Summe X: 22,1310

Summe Y: 1735,0000

Summe Y<sup>2</sup>: 875725,0000

Summe X<sup>2</sup>: 160,5471

Summe X<sup>3</sup>: 1591,1334

Summe X<sup>2</sup>\*X<sup>2</sup>: 17306,5842

Summe X<sup>2</sup>Y: 113717,7827

Summe XY: 11805,5440

Anzahl Datensätze: 8,0000

Berechnung mittels quadratischer Regression

Spalte C

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

### 8.8.3. Daten mit quadratischer Regression berechnen mittels Excel

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

X	Y	Messdaten	Ergebnis
	10	0,1354	3,3738
	25	0,2984	6,6145
	50	0,5530	3,2082
	100	1,0802	9,9960
	150	1,7892	3,0254
	200	2,3728	4,3055
	400	4,5087	6,2977
	800	11,3933	1,3633

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

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

## 8.8.4. Fazit Daten mit quadratischer Regression berechnen

Beide Berechnungen liefern:

Ergebnis: (297,2338; 537,8948; 283,5882; 735,5071; 268,3732; 371,5640;  
516,5818; 122,7042)

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 8.9. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen:

### 8.9.1. DIN 32645

#### 8.9.1.1. Mathematische Grundlagen

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

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

Dieser Grenzwert ist die Summe aus dem Blindwert und der Breite des einseitigen Prognoseintervalls.



- Leerwertmethode:

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

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

$s_y$  = Standardabweichung der Blindwerte

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

$\hat{N}$  = Anzahl der Parallelmessungen

$N$  = Anzahl der Blindwerte

- Kalibriergeradenmethode:

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

$b$  = Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden

$s_y$  = Reststandardabweichung der Kalibriergeraden

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

$\hat{N}$  = Anzahl der Parallelmessungen

$N$  = Anzahl der Blindwerte

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

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

$x_i$  = Einzel Gehalte aller Kalibrierproben

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

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

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

- Leerwertmethode:

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

$m$  = Steigung der Kalibriergeraden

$s_y$  = Standardabweichung der Blindwerte

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

$\hat{N}$  = Anzahl der Parallelmessungen

$N$  = Anzahl der Blindwerte

- Schnellschätzungen der Nachweisgrenze  $x_{NG}$ :

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

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

$m$  = Steigung der Kalibriergeraden

$s_y$  = Reststandardabweichung der Kalibriergeraden

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

$N$  = Anzahl der Kalibrierdaten

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

$m$  = Steigung der Kalibriergeraden

$s_y$  = Standardabweichung der Blindwerte

- Kalibriergeradenmethode:

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

$s_{x0}$  = Verfahrensstandardabweichung der Kalibriergeraden

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

$\hat{N}$  = Anzahl der Parallelmessungen

$N$  = Anzahl der Blindwerte

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

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

$x_i$  = Einzel Gehalte aller Kalibrierproben

- Schnellschätzung:

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

$s_{x0}$  = Verfahrensstandardabweichung

### 8.9.1.1.3. Vertrauensbereiche der Grenzwerte (nach DIN 32645)

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

Tabelle der Vertrauensbereiche der Grenzwerte

Mit

$$f = N - 1$$

$N$  = Anzahl der Messwerte

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

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

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

- Leerwertmethode:

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

$x_{NG}$  = Nachweisgrenze

$s_y$  = Standardabweichung der Blindwerte

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

$\hat{N}$  = Anzahl der Parallelmessungen

$N$  = Anzahl der Blindwerte

- Kalibriergeradenmethode:

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

$x_{NG}$  = Nachweisgrenze

$s_{x0}$  = Verfahrensstandardabweichung der Kalibriergeraden

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

$\hat{N}$  = Anzahl der Parallelmessungen

$N$  = Anzahl der Blindwerte

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

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

$x_i$  = Einzel Gehalte aller Kalibrierproben

- Schnellschätzung

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

$s_{x0}$  = Verfahrensstandardabweichung

### 8.9.1.1.5. Bestimmungsgrenze $x_{BG}$ (nach DIN

#### 32645):

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

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

- Leerwertmethode:

- Schnellschätzung 1:

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

$N$  = Anzahl der Blindwerte

$k = 3$  (Üblicherweise)

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

$s_y$  = Standardabweichung der Blindwerte

$m$  = Steigung der Kalibriergeraden

- Schnellschätzung 2:

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

$s_y$  = Standardabweichung der Blindwerte

$m$  = Steigung der Kalibriergeraden

- Kalibriergeradenmethode:

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

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

$s_{x0}$  = Verfahrensstandardabweichung der Kalibriergeraden

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

$\hat{N}$  = Anzahl der Parallelmessungen

$N$  = Anzahl der Blindwerte

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

$x_{NG}$  = Nachweisgrenze (Kalibriergeradenmethode)

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

$x_i$  = Einzel Gehalte aller Kalibrierproben

- Schnellschätzung

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

$s_y$  = Reststandardabweichung der Kalibriergeraden

$m$  = Steigung der Kalibriergeraden

## 8.9.1.2. DIN 32645 mittels LaborValidate

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

Bezugsdaten (X; Y):

(10; 0,01)

(15; 0,02)

(20; 0,028)

(25; 0,033)

(30; 0,04)

(35; 0,046)

(40; 0,056)

Leerwertmethode

Blindwertdaten:

0,007

0,006

0,004

0,007

0,009

0,009

0,008

0,008

0,007

0,007

Aus den Blindwertmessdaten wurde berechnet:

Mittelwert: 0,0072

Standardabweichung : 0,0015

Es wurde festgelegt:

$k = 3$

Anzahl der Blindwertproben = 10

Anzahl der Messwiederholungen = 1

Aus den Kalibrierdaten bekannt:

Steigung der Ausgleichsgeraden: 0,0014

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

Kritischer Wert der Messgröße y: 0,0100

Nachweisgrenze: 1,9630

Schnellschätzungen

Formel1: 2,6880

Formel2: 3,0683

Vertrauensbereich der Nachweisgrenze:

$0,64 * 1,9630 \leq 1,9630 \leq 2,20 * 1,9630$

also:  $1,2564 \leq 1,9630 \leq 4,3187$

Erfassungsgrenze: 3,9261

Bestimmungsgrenze:

Schnellschätzungen:

Formel1: 8,0640

Formel2: 9,2050

Kalibriergeradenmethode

Aus den Geradenwerten wurde berechnet:

Ordinatenabschnitte: -0,0028

Steigung: 0,0014

Reststandardabweichung: 0,0016

Verfahrensstandardabweichung: 1,0801

Mittelwert: 25,0000

Qx: 700,0000

Es wurde festgelegt:

$k = 3$

Anzahl der Kalibrierproben = 7

Anzahl der Messwiederholungen = 1

Aus den Kalibrierdaten bekannt:

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

einseitig: 2,02

zweiseitig: 2,571

Kritischer Wert der Messgröße  $y$ : 0,0006

Nachweisgrenze: 3,1129

Schnellschätzung: 4,3203

Vertrauensbereich der Nachweisgrenze:

$0,64 * 3,1129 \leq 3,1129 \leq 2,20 * 3,1129$

also:  $1,9922 \leq 3,1129 \leq 6,8483$

Erfassungsgrenze: 6,2258

Schnellschätzung: 8,6406

Bestimmungsgrenze: 10,1799

Schnellschätzung: 11,8808

Vertrauensbereich der Bestimmungsgrenze

$0,64 * 10,1799 \leq 10,1799 \leq 2,20 * 10,1799$

also:  $6,5151 \leq 10,1799 \leq 22,3957$ .

### 8.9.1.3. DIN 32645 mittels Excel

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



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

- 0,0014 = Steigung der Kalibriergeraden  
 -0,0028 = Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden  
 0,0016 = Reststandardabweichung  
 1,0801 = Verfahrensstandardabweichung  
 10 = Anzahl der Blindwerte  
 7 = Anzahl der Kalibrierpunkte  
 1 = Anzahl der Parallelmessungen  
 0,0015 = Standardabweichung der Blindwerte  
 0,0072 = Mittelwert der Blindwerte  
 1,8300 =  $t(P=95\%; f=N-1)$  für Blindwerte einseitig  
 2,0200 =  $t(P=95\%; f=N-2)$  für Kalibrierwerte einseitig  
 1,9400 =  $t(P=95\%; f=N-1)$  für Kalibrierwerte einseitig  
 2,5710 =  $t(P=95\%; f=N-2)$  für Kalibrierwerte zweiseitig  
  
 0,0100 = kritischer Wert der Messgröße (Leerwertmethode)  
 0,0006 = kritischer Wert der Messgröße (Kalibriermethode)  
  
 1,9630 = Nachweisgrenze Leerwertmethode  
 2,6880 = Nachweisgrenze Schnellschätzung Leerwertmethode (Formel 1)  
 3,0683 = Nachweisgrenze Schnellschätzung Leerwertmethode (Formel 2)  
  
 3,1129 = Nachweisgrenze Kalibriermethode  
 4,3203 = Nachweisgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode  
  
 0,6400 =  $K_u$   
 2,2000 =  $K_o$   
  
 3,9261 = Erfassungsgrenze Leerwertmethode  
  
 6,2258 = Erfassungsgrenze Kalibriermethode  
 8,6406 = Erfassungsgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode

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

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

### **8.9.1.4. Fazit DIN 32645**

Beide Berechnungen liefern:

Steigung der Kalibriergeraden: 0,0014

Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden: -0,0028

Reststandardabweichung: 0,0016

Verfahrensstandardabweichung: 1,0801

Anzahl der Blindwerte: 10

Anzahl der Kalibrierpunkte 7

Anzahl der Parallelmessungen: 1

Standardabweichung der Blindwerte: 0,0015

Mittelwert der Blindwerte: 0,0072

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

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

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

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

kritischer Wert der Messgröße (Leerwertmethode): 0,0100

kritischer Wert der Messgröße (Kalibriermethode): 0,0006

Nachweisgrenze Leerwertmethode: 1,9630

Nachweisgrenze Schnellschätzung Leerwertmethode (Formel 1): 2,6880

Nachweisgrenze Schnellschätzung Leerwertmethode (Formel 2): 3,0683

Nachweisgrenze Kalibriermethode: 3,1129

Nachweisgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode: 4,3203

$K_U$ : 0,6400

$K_o$ : 2,2000

Erfassungsgrenze Leerwertmethode: 3,9261

Erfassungsgrenze Kalibriermethode: 6,2258

Erfassungsgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode: 8,6406

Bestimmungsgrenze Schnellschätzung Leermethode 1: 8,0640  
 Bestimmungsgrenze Schnellschätzung Leermethode 2: 9,2050  
 Bestimmungsgrenze Kalibriermethode: 10,1799  
 Bestimmungsgrenze Schnellschätzung Kalibriermethode: 11,8808  
 Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten  
 Funktionsergebnisse.

## 8.9.2. DFG-Konzept

### 8.9.2.1. Mathematische Grundlagen

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

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

Sie wird mittels folgender Gleichung berechnet:

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

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

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

$t$  =  $t$ -Verteilung (zweiseitig) mit  $f = N - 2$

$s_y$  = Reststandardabweichung der linearen Regression

$N$  = Anzahl der Datenpunkte einer Reihe

$x_i$  = Einzelwerte der Konzentrationswerte

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

#### Konzept):

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

Sie wird mittels folgender Gleichung berechnet:

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

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

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

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

$s_y$  = Reststandardabweichung der linearen Regression

$N$  = Anzahl der Datenpunkte einer Reihe

$x_i$  = Einzelwerte der Konzentrationswerte

$m$  = Steigung der Kalibriergeraden

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

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

Die Nachweisgrenze wird mittels folgender Formel berechnet:

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

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

$y_{OB}$  = Oberer Durchstoßpunkt

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

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

$s_y$  = Reststandardabweichung der linearen Regression

$N$  = Anzahl der Datenpunkte einer Reihe

$x_i$  = Einzelwert der Konzentrationswerte

$m$  = Steigung der Kalibriergeraden

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

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze ist an drei Forderungen geknüpft:

- Die Wiederfindung > 70%
- Die Bestimmungsgrenze muss sich signifikant von der Nachweisgrenze unterscheiden
- Der Variationskoeffizient < 20%

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

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

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

$NG$  = Nachweisgrenze

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

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

$s_y$  = Reststandardabweichung der linearen Regression

$N$  = Anzahl der Datenpunkte einer Reihe

$x_i$  = Einzelwerte der Konzentrationswerte

$m$  = Steigung der Kalibriergeraden

Anschließend kann mit dem  $y_c$  die erste Bestimmungsgrenze  $x_I$  mittels folgender

Formel berechnet werden:

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

$b =$  Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden

$m =$  Steigung der Kalibriergeraden

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

werden:

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

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

$V_0 = 0,20$

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

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

$s_y =$  Reststandardabweichung der linearen Regression

$N =$  Anzahl der Datenpunkte einer Reihe

$x_i =$  Einzelwerte der Konzentrationswerte

$m =$  Steigung der Kalibriergeraden

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

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

$V_0 = 0,20$

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

$b =$  Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden

$m =$  Steigung der Kalibriergeraden

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

$$x_{III} = (y_{VK} - b) / m$$

$m$  = Steigung der Kalibriergeraden

$b$  = Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden

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

### 8.9.2.2. DFG-Konzept mittels LaborValidate

Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze (nach DFG-Konzept)

Bezugsdaten (X; Y):

(10; 0,01)

(15; 0,02)

(20; 0,028)

(25; 0,033)

(30; 0,04)

(35; 0,046)

(40; 0,056)

Anzahl der Datenpunkte: 7

Mittelwert der X-Daten: 25,0000

Mittelwert der Y-Daten: 0,0333

Kalibriergeradenwert:

Steigung: 0,0014

Ordinatenabschnitt: -0,0028

Korrelationskoeffizient r: 0,9959

Bestimmtheitsmaß  $r^2$ : 0,9917

Reststandardabweichung: 0,0016

Verfahrensstandardabweichung: 1,0801

Relative Verfahrensstandardabweichung: 4,3203

Berechnete Daten:

Y(Oberer Durchstoßpunkt): 0,0029

Y(Unterer Durchstoßpunkt): -0,0085

Nachweisgrenze: 7,4553

Yc: 0,0130

Xvk: 8,6038

Yvk: 0,0146

Xi: 10,9486

Xiii: 12,0351

Bestimmungsgrenze: 12,0351.

### 8.9.2.3. DFG-Konzept mittels Excel

X	Y
10	0,01
15	0,02
20	0,028
25	0,033
30	0,04
35	0,046
40	0,056

7 = Anzahl der Kalibrierpunkte  
25,0000 = Mittelwert

0,0014 = Steigung der Kalibriergeraden  
-0,0028 = Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden  
0,0016 = Reststandardabweichung  
1,0801 = Verfahrensstandardabweichung  
0,9917 = Bestimmtheitsmaß  
0,9959 = Korrelationskoeffizient  
4,3203% = relative Verfahrensstandardabweichung  
2,5710 =  $t(P=95\%; f=N-2)$

0,0029 = Y(oberer Durchstoßpunkt)  
-0,0085 = Y(unterer Durchstoßpunkt)

7,4553 = Nachweisgrenze  
0,0130 = Yc



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

#### 8.9.2.4. **Fazit DFG-Konzept**

Beide Berechnungen liefern:

Anzahl der Kalibrierpunkte: 7

Mittelwerte: 25,0000; 0,0333

Steigung der Kalibriergeraden: 0,0014

Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden: -0,0028

Reststandardabweichung: 0,0016

Verfahrensstandardabweichung: 1,0801

Bestimmtheitsmaß: 0,9917

Korrelationskoeffizient: 0,9959

Relative Verfahrensstandardabweichung: 4,3203

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

oberer Durchstoßpunkt: 0,0029

unterer Durchstoßpunkt: -0,0085

Nachweisgrenze: 7,4553

Yc: 0,0130

Xvk: 8,6038

Yvk: 0,0146

Xi: 10,9486

Xiii:12,0351

Bestimmungsgrenze: 12.0351

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 9. Normalverteilung:

### 9.1. Shapiro-Wilks-Test

#### 9.1.1. Mathematische Grundlagen

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

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

$N$  = Anzahl der Datenpunkte

$a$  = Wert aus Shapiro – Wilks – Tabelle

$x$  = Einzelwert

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

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

#### 9.1.2. Shapiro-Wilks-Test mittels LaborValidate

Shapiro-Wilks-Test für Spalte A bei 95%

Bezugsdaten:

347

351

352

355

357

359

364

384

Anzahl der Datensätze: 8

Varianz: 132,2679

Weil  $PG \leq t(P, f)$ ;  $0,0652 \leq 0,8180$ , liegt eine Normalverteilung vor.

### 9.1.3. Shapiro-Wilks-Test mittels Excel

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

### 9.1.4. Fazit Shapiro-Wilks-Test

Beide Berechnungen liefern:

Varianz: 132,2679

PW: 0,0652

W-Tabellenwert: 0,818

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 9.2. nach David

### 9.2.1. Mathematische Grundlagen

Die Werte einer realen Datenreihe sind vermutlich dann normalverteilt, wenn der Quotient aus der Spannweite und der Standardabweichung  $s_x$  innerhalb eines tabellierten Grenzwertintervalls liegt. Üblicherweise wird zur Bestimmung des Grenzwertintervalls die Tabelle nach David mit einer statistischen Sicherheit von  $P = 90\%$  benutzt.

Der Test nach David ist eine Überschlagsrechnung, die in den meisten Fällen ausreicht.

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

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

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

## 9.2.2. Test auf Normalverteilung nach David mittels LaborValidate

Test auf Normalverteilung nach David für Spalte A

Bezugsdaten:

347

351

352

355

357

359

364

384

Anzahl der Datensätze: 8

Die Spannweite der Daten beträgt: 37,0000

Standardabweichung: 11,5008

Weil untere Grenze  $\leq$  PW  $\leq$  obere Grenze;

2,5400  $\leq$  3,2172  $\leq$  3,3100

kann die Verteilung als angenäherte Normalverteilung akzeptiert werden.

### 9.2.3. Test auf Normalverteilung nach David mittels

#### Excel

Werte

347

351

352

355

357

359

364

384

37,0000 = Spannweite

11,5008 = Standardabweichung

3,2172 = PW

= untere Grenze(N;

2,5400 P=95%)

3,3100 = obere Grenze(N; P=95%)

### 9.2.4. Fazit Test auf Normalverteilung nach David

Beide Berechnungen liefern:

Spannweite: 37,0000

Standardabweichung: 11,5008

PW: 3,2172

Untere Grenze: 2,5400

Obere Grenze: 3,3100

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 10. F-Test:

### 10.1. F-Test

#### 10.1.1. Mathematische Grundlagen

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

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

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

$s_1^2 =$  größere Varianz der beiden Datenreihen

$s_2^2 =$  kleinere Varianz der beiden Datenreihen

N = Anzahl der Messwerte in den Datenreihen

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

Dieser Wert ist mit der Prüfgröße PG zu vergleichen.

Dabei werden folgende Grenze vorgeschlagen:

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

- |  |   |
|--|---|
| b. $F(99\%; f_1, f_2) > F > F(95\%; f_1, f_2)$   | keine systematische Abweichung<br>nachweisbar |
| c. $F(99,9\%; f_1, f_2) > F > F(99\%; f_1, f_2)$ | keine systematische Abweichung<br>nachweisbar |
| d. $F > F(99,9\%; f_1, f_2)$                     | keine systematische Abweichung<br>nachweisbar |

## 10.1.2. F-Test mittels LaborValidate

F-Test

Bezugsdaten Spalte A:

374

351

347

362

355

361

367

360

Bezugsdaten Spalte B:

352

362

368

351

364

351

347

365

F-Test der Spalte A und der Spalte B:

statistische Sicherheit  $P = 95\%$

Wegen  $PG \leq F\text{-Wert}$  ( $1,1539 \leq 3,7900$ ) ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen

feststellbar; d.h. beide Spalten entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

### 10.1.3. F-Test mittels Excel

374	352
351	362
347	368
362	351
355	364
361	351
367	347
360	365

74,8393      64,8571 = Varianz  
1,1539 = PG

=  $F(P=95\%; f_1=N_1-1;$   
3,4400  $f_2=N_2-1)$

### 10.1.4. Fazit F-Test

Beide Berechnungen liefern:

Varianzen: 74,8393; 64,8571

PG: 1,1539

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

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 10.2. Varianzenhomogenität

### 10.2.1. Mathematische Grundlagen

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



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

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

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

$s_1^2$  = größere Varianz der beiden Datenreihen

$s_2^2$  = kleinere Varianz der beiden Datenreihen

N = Anzahl der Messwerte in den Datenreihen

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

Dabei werden folgende Grenze vorgeschlagen:

- |  |   |
|--|---|
| e. $F(95\%; f_1, f_2) > F$                       | keine systematische Abweichung<br>nachweisbar |
| f. $F(99\%; f_1, f_2) > F > F(95\%; f_1, f_2)$   | keine systematische Abweichung<br>nachweisbar |
| g. $F(99,9\%; f_1, f_2) > F > F(99\%; f_1, f_2)$ | keine systematische Abweichung<br>nachweisbar |
| h. $F > F(99,9\%; f_1, f_2)$                     | keine systematische Abweichung<br>nachweisbar |

## 10.2.2. Varianzenhomogenität mittels LaborValidate

Test auf Homogenität der Varianzen

Bezugsdaten Spalte A:

374

351

347

362

355

361

367

360

Bezugsdaten Spalte B:

352

362

368

351

364

351

347

365

Test auf Homogenität der Varianzen der Spalte A und der Spalte B:

statistische Sicherheit  $P = 95\%$

Wegen  $PG \leq F\text{-Wert}$  ( $1,1539 \leq 3,7900$ ) ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Varianzen

feststellbar; d.h. beide Spalten entstammen der gleichen Grundgesamtheit.

## 10.2.3. Varianzenhomogenität mittels Excel

374

352

351

362

347	368
362	351
355	364
361	351
367	347
360	365

74,8393      64,8571 = Varianz  
                   1,1539 = PG

= F(P=95%;  $f_1=N_1-1$ ;  
 3,4400  $f_2=N_2-1$ )

## 10.2.4. Fazit Varianzenhomogenität

Beide Berechnungen liefern:

Varianzen: 74,8393; 64,8571

PG: 1,1539

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

Das Programm LaborValidate liefert die für die Funktionen erwarteten Funktionsergebnisse.

## 11. Anhang

### 11.1. rMTabelle für Ausreißertest nach Grubbs

rM-Tabelle für den Ausreißertest nach Grubbs

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

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

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

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

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

## 11.2. Signifikanzschranken für Ausreißertest nach Dixon

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



### 11.3. Tabelle für den Ausreißertest nach Nalimov

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

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

#### 11.4. Tabelle für den Trendtest nach Neumann

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

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

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

## 11.5. Einseitige t-Tabelle

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

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

## 11.6. Zweiseitige t-Tabelle

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

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

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

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

30 0,42540,29440,24870,21480,18700,16300,1415 0,1219 0,1036 0,0862  
 35 0,40960,28340,24270,21270,18830,16730,1487 0,1317 0,1160 0,1013  
 40 0,39640,27370,23680,20980,18780,16910,1526 0,1376 0,1237 0,1108  
 45 0,38500,26510,23130,20650,18650,16950,1545 0,1410 0,1286 0,1170  
 50 0,37510,25740,22600,20320,18470,16910,1554 0,1430 0,1317 0,1212

11 12 13 14 15 16 17 18 19 20  
 25 0,04030,0200  
 30 0,06970,05370,03810,02270,0076  
 35 0,08730,07390,06100,04840,03610,02390,0119  
 40 0,09860,08700,07590,06510,05460,04440,0343 0,0244 0,0146 0,0049  
 45 0,10620,09590,08600,07650,06730,05840,0497 0,0412 0,0328 0,0245  
 50 0,11130,10200,09320,08460,07640,06850,0608 0,0532 0,0459 0,0386

21 22 23 24 25  
 45 0,01630,0081  
 50 0,03140,02440,01740,01040,0035

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

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

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

## 11.9. Tabelle nach David

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



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

## 11.10. F-Test Tabellen

### 11.10.1. P = 95 %

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

### 11.10.2. P = 99%

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞	
1	14052,00	4999,50	5403,00	5625,00	5746,00	5859,00	5928,00	5982,00	6022,00	6056,00	6106,00	6157,00	6209,00	6235,00	6261,00	6287,00	6313,00	6339,00	6366,00
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40	99,42	99,43	99,45	99,46	99,47	99,47	99,48	99,49	99,50
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23	27,05	26,87	26,69	26,60	26,50	26,41	26,32	26,22	26,13
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,37	14,20	14,02	13,93	13,84	13,75	13,65	13,56	13,46
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,89	9,72	9,55	9,47	9,38	9,29	9,20	9,11	9,02
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,56	7,40	7,31	7,23	7,14	7,06	6,97	6,88
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,31	6,16	6,07	5,99	5,91	5,82	5,74	5,65
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,52	5,36	5,28	5,20	5,12	5,03	4,95	4,86
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,45	5,35	5,26	5,11	4,96	4,81	4,73	4,65	4,57	4,48	4,40	4,31
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,56	4,41	4,33	4,25	4,17	4,08	4,00	3,91

11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40	4.25	4.10	4.02	3.94	3.86	3.78	3.69	3.60
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16	4.01	3.86	3.78	3.70	3.62	3.54	3.45	3.36
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96	3.82	3.66	3.59	3.51	3.43	3.34	3.25	3.17
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.66	3.51	3.43	3.35	3.27	3.18	3.09	3.00
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67	3.52	3.37	3.29	3.21	3.13	3.05	2.96	2.87
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55	3.41	3.26	3.18	3.10	3.02	2.93	2.84	2.75
17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46	3.31	3.16	3.08	3.00	2.92	2.83	2.75	2.65
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.23	3.08	3.00	2.92	2.84	2.75	2.66	2.57
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30	3.15	3.00	2.92	2.84	2.76	2.67	2.58	2.49
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23	3.09	2.94	2.86	2.78	2.69	2.61	2.52	2.42
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17	3.03	2.88	2.80	2.72	2.64	2.55	2.46	2.36
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12	2.98	2.83	2.75	2.67	2.58	2.50	2.40	2.31
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07	2.93	2.78	2.70	2.62	2.54	2.45	2.35	2.26
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03	2.89	2.74	2.66	2.58	2.49	2.40	2.31	2.21
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.85	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99	2.85	2.70	2.62	2.54	2.45	2.36	2.27	2.17
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	2.96	2.81	2.66	2.58	2.50	2.42	2.33	2.23	2.13
27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15	3.06	2.93	2.78	2.63	2.55	2.47	2.38	2.29	2.20	2.10
28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.34	3.23	3.12	3.03	2.90	2.75	2.60	2.52	2.44	2.35	2.26	2.17	2.06
29	7.60	5.42	4.54	4.04	3.73	3.50	3.33	3.20	3.09	3.00	2.87	2.73	2.57	2.49	2.41	2.33	2.23	2.14	2.03
30	7.65	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.84	2.70	2.55	2.47	2.39	2.30	2.21	2.11	2.01
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66	2.52	2.37	2.29	2.20	2.11	2.02	1.92	1.80
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.50	2.35	2.20	2.12	2.03	1.94	1.84	1.73	1.60
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.34	2.19	2.03	1.95	1.86	1.76	1.66	1.53	1.38
*	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18	2.04	1.88	1.79	1.70	1.59	1.47	1.32	1.00

### 11.10.3. P = 99,9%

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	?	
1405300,00500000,00540400,00	582500,00	576400,00	585900,00	592900,00	598100,00	602300,00	605600,00	610700,00	615800,00	620900,00	623500,00	626100,00	628700,00	631300,00	634000,00	636600,00			
2 998.50	999.00	999.20	999.30	999.30	999.40	999.40	999.40	999.40	999.40	999.40	999.40	999.40	999.40	999.50	999.50	999.50	999.50	999.50	999.50
3 167.00	148.50	141.10	137.10	134.60	132.80	131.60	129.90	129.20	128.30	127.40	126.40	125.90	125.40	125.00	124.50	124.00	123.50	123.00	122.50
4 74.14	61.25	56.18	53.44	51.71	50.53	49.66	49.00	48.47	48.05	47.41	46.76	46.10	45.77	45.43	45.09	44.75	44.40	44.05	
5 47.18	37.12	33.20	31.09	29.75	28.84	28.16	27.64	27.24	26.92	26.42	25.91	25.39	25.14	24.87	24.60	24.33	24.06	23.79	
6 35.51	27.00	23.70	21.92	20.81	20.03	19.46	19.03	18.69	18.41	17.99	17.56	17.12	16.89	16.67	16.44	16.21	15.99	15.75	
7 29.25	21.69	18.77	17.19	16.21	15.52	15.02	14.63	14.33	14.08	13.71	13.32	12.93	12.73	12.53	12.33	12.12	11.91	11.70	
8 25.42	18.49	15.83	14.39	13.49	12.86	12.40	12.04	11.77	11.54	11.19	10.84	10.48	10.30	10.11	9.92	9.73	9.53	9.33	
9 22.86	16.39	13.90	12.56	11.71	11.13	10.70	10.37	10.11	9.89	9.57	9.24	8.90	8.72	8.55	8.37	8.19	8.00	7.81	
10 21.04	14.91	12.55	11.28	10.48	9.92	9.52	9.20	8.96	8.75	8.45	8.13	7.80	7.64	7.47	7.30	7.17	6.94	6.76	
11 19.69	13.81	11.56	10.35	9.58	9.05	8.66	8.35	8.12	7.92	7.63	7.32	7.01	6.85	6.68	6.52	6.35	6.17	6.00	
12 18.64	12.97	10.80	9.63	8.89	8.38	8.00	7.71	7.48	7.29	7.00	6.71	6.40	6.25	6.09	5.93	5.76	5.59	5.42	
13 17.81	12.31	10.21	9.07	8.35	7.86	7.49	7.21	6.98	6.80	6.52	6.23	5.93	5.78	5.63	5.47	5.30	5.14	4.97	
14 17.14	11.78	9.73	8.62	7.92	7.43	7.08	6.80	6.58	6.40	6.13	5.85	5.56	5.41	5.25	5.10	4.94	4.77	4.60	
15 16.59	11.34	9.34	8.25	7.57	7.09	6.74	6.47	6.26	6.08	5.81	5.54	5.25	5.10	4.95	4.80	4.64	4.47	4.31	
16 16.12	10.97	9.00	7.94	7.27	6.81	6.46	6.19	5.98	5.81	5.55	5.27	4.99	4.85	4.70	4.54	4.39	4.23	4.06	
17 15.72	10.66	8.73	7.68	7.02	6.56	6.22	5.96	5.75	5.58	5.32	5.05	4.78	4.63	4.48	4.33	4.18	4.02	3.85	
18 15.38	10.39	8.49	7.46	6.81	6.35	6.02	5.76	5.56	5.39	5.13	4.87	4.59	4.45	4.30	4.15	4.00	3.84	3.67	
19 15.08	10.16	8.28	7.26	6.62	6.18	5.85	5.59	5.22	4.97	4.70	4.43	4.29	4.14	3.99	3.84	3.68	3.51	3.34	
20 14.82	9.95	8.10	7.10	6.46	6.02	5.69	5.44	5.24	5.08	4.82	4.56	4.29	4.15	4.00	3.86	3.70	3.54	3.38	
21 14.59	9.77	7.94	6.95	6.32	5.88	5.56	5.31	5.11	4.95	4.70	4.44	4.17	4.03	3.88	3.74	3.58	3.42	3.26	
22 14.38	9.61	7.80	6.81	6.19	5.76	5.44	5.19	4.99	4.83	4.58	4.33	4.06	3.92	3.78	3.63	3.48	3.32	3.15	
23 14.19	9.47	7.67	6.69	6.08	5.65	5.33	5.09	4.89	4.73	4.48	4.23	3.96	3.82	3.68	3.53	3.38	3.22	3.05	
24 14.03	9.34	7.55	6.58	5.98	5.55	5.23	4.99	4.80	4.64	4.39	4.14	3.87	3.74	3.59	3.45	3.29	3.14	2.97	
25 13.88	9.22	7.45	6.49	5.88	5.46	5.15	4.91	4.71	4.56	4.31	4.06	3.79	3.66	3.52	3.37	3.22	3.06	2.89	
26 13.74	9.12	7.36	6.41	5.80	5.38	5.07	4.83	4.64	4.48	4.24	3.99	3.72	3.59	3.44	3.30	3.15	2.99	2.82	
27 13.61	9.02	7.27	6.33	5.73	5.31	5.00	4.76	4.57	4.41	4.17	3.92	3.66	3.52	3.38	3.23	3.08	2.92	2.75	
28 13.50	8.93	7.19	6.25	5.66	5.25	4.93	4.69	4.50	4.35	4.11	3.86	3.60	3.46	3.32	3.18	3.02	2.86	2.69	
29 13.39	8.85	7.12	6.19	5.59	5.18	4.87	4.64	4.45	4.29	4.05	3.80	3.54	3.41	3.27	3.12	2.97	2.81	2.64	
30 13.29	8.77	7.05	6.12	5.53	5.12	4.82	4.58	4.39	4.24	4.00	3.75	3.49	3.36	3.22	3.07	2.92	2.76	2.59	
40 12.61	8.25	6.60	5.70	5.13	4.73	4.44	4.21	4.02	3.87	3.64	3.40	3.15	3.01	2.87	2.73	2.57	2.41	2.23	
60 11.97	7.76	6.17	5.31	4.76	4.37	4.09	3.87	3.69	3.54	3.31	3.08	2.83	2.69	2.55	2.41	2.25	2.08	1.89	
120 11.38	7.32	5.79	4.95	4.42	4.04	3.77	3.55	3.38	3.24	3.02	2.78	2.53	2.40	2.26	2.11	1.95	1.76	1.54	
? 10.83	6.91	5.42	4.62	4.10	3.74	3.47	3.27	3.10	2.96	2.74	2.51	2.27	2.13	1.99	1.84	1.66	1.45	1.00	