Statistische Grundlagen

1 Definition

Zufallsvariable
Eine Zufallsvariable ist eine Größe, die bei einem Zufallsexperiment auftreten kann, z. B. die Länge der Brenndauer einer Glühbirne oder das Ergebnis einer Pestizidbestimmung.

Grundgesamtheit
Eine Grundgesamtheit ist die Menge aller möglichen Werte einer Zufallsvariablen. Die Größe der Grundgesamtheit kann begrenzt oder unbegrenzt sein. Beispiel: Ein Batch von 150.000 abgefüllten Getränkeflaschen.

Stichprobe
Die Stichprobe ist eine bestimmte Anzahl von Elementen aus der Grundgesamtheit. Bei einer Zufallsstichprobe müssen alle Elemente die gleiche Chance haben, um ausgewählt zu werden. Beispiel: Aus dem Batch von 150.000 abgefüllten Flaschen werden 20 Flaschen für die Bestimmung der Füllmenge entnommen.

Wahrscheinlichkeitsverteilung
Die Wahrscheinlichkeitsverteilung einer zufälligen Variablen gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Werte der Variablen angenommen werden.

2. Charakterisierung der Verteilung

2.1 Normalverteilung (Gauß-Verteilung)

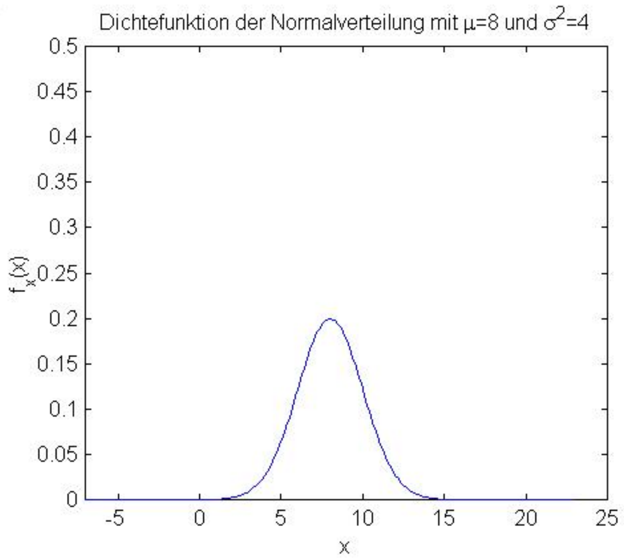
Die Normalverteilung (engl.: normal distribution) ist ein Verteilungsmodell für „kontinuierliche Zufallsvariablen". Sie wurde ursprünglich von Carl Friedrich Gauß (1777-1855) zur Beschreibung von Meßfehlern entwickelt: die sogenannte Gauß'sche Fehlerkurve. Die Normalverteilung unterstellt eine symmetrische Verteilungsform in Form einer Glocke, bei der sich die Werte der Zufallsvariablen in der Mitte der Verteilung konzentrieren und mit größerem Abstand zur Mitte immer seltener auftreten. Die Normalverteilung ist das wichtigste Verteilungsmodell der Statistik und wird für unterschiedlichste Zwecke verwendet: u.a. als deskriptives Modell zur Beschreibung empirischer Variablen, als Stichprobenverteilung des arithmetischen Mittels oder als Näherungslösung für viele andere Verteilungsmodelle.
Die Normalverteilung ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

μ ist der Mittelwert, σ die Standardabweichung der Verteilung.
Ersetzt man $(x-\mu)/\sigma$ durch z, so ergibt sich die Standardnormalverteilung, d. h. die Abweichungen vom Mittelwert werden in Einheiten der Standardabweichung gewählt

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{z^2}{2}} = 0{,}3989 \times e^{-\frac{z^2}{2}}$$

Nachfolgend ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für einen Mittelwert von $\mu = 8$ und eine Standardabweichung von s = 2 graphisch dargestellt.



Eigenschaften der Standardnormalverteilung:
Die gesamte Wahrscheinlichkeit unter der Standardnormalkurve ist Eins.
Die Normalverteilung ist symmetrisch.

Die Dichtefunktion

$$F(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z} e^{-\frac{z^2}{2}}\, dz$$

stellt die summierte Wahrscheinlichkeit dar, dass ein Wert im Bereich von $-\infty$ bis z liegt. Die tabellierten Werte sind im Anhang 1 aufgelistet.

Beispiel:

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass Werte gefunden werden, die größer sind als Mittelwert + 2,4 mal Standardabweichung.

Der tabellierte Wert für z = 2,4 beträgt 0,9918, d. h. 99,18 % aller Ergebnisse sind kleiner oder maximal gleich Mittelwert + 2,4 mal Standardabweichung. Für höhere Werte bleibt somit eine Wahrscheinlichkeit von 0,82 %.

Für die Beurteilung von Stichprobenergebnissen wird häufig Bezug genommen auf die Bereiche:

Mittelwert ± 1,96 x Standardabweichung (z = ± 1,96) mit 95 % Wahrscheinlichkeit
Mittelwert ± 2,58 x Standardabweichung (z = ± 2,58) mit 99 % Wahrscheinlichkeit
Mittelwert ± 3,29 x Standardabweichung (z = ± 3,29) mit 99,9 % Wahrscheinlichkeit

oder

Mittelwert ± 1 x Standardabweichung (z = ± 1) mit 68,27 % Wahrscheinlichkeit
Mittelwert ± 2 x Standardabweichung (z = ± 2) mit 95,45 % Wahrscheinlichkeit
Mittelwert ± 3 x Standardabweichung (z = ± 3) mit 99,73 % Wahrscheinlichkeit

Eine Abweichung vom Mittelwert um mehr als die zweifache Standardabweichung kommt in weniger als 5 % aller Fälle vor.

2.2 Poissonverteilung

Die Poissonverteilung wird für die Lösung von Problemen benutzt, die beim Zählen relativ seltener und voneinander unabhängiger Ereignisse auftreten.

Die Verteilungsfunktion ist gegeben durch

$$P(x/\lambda) = P(x) = \frac{\lambda^x \, e^{-\lambda}}{x!}$$

λ = Mittelwert
x = Anzahl Ereignisse
x! = $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot x$
e = Basis des natürlichen Logarithmus = 2,718281

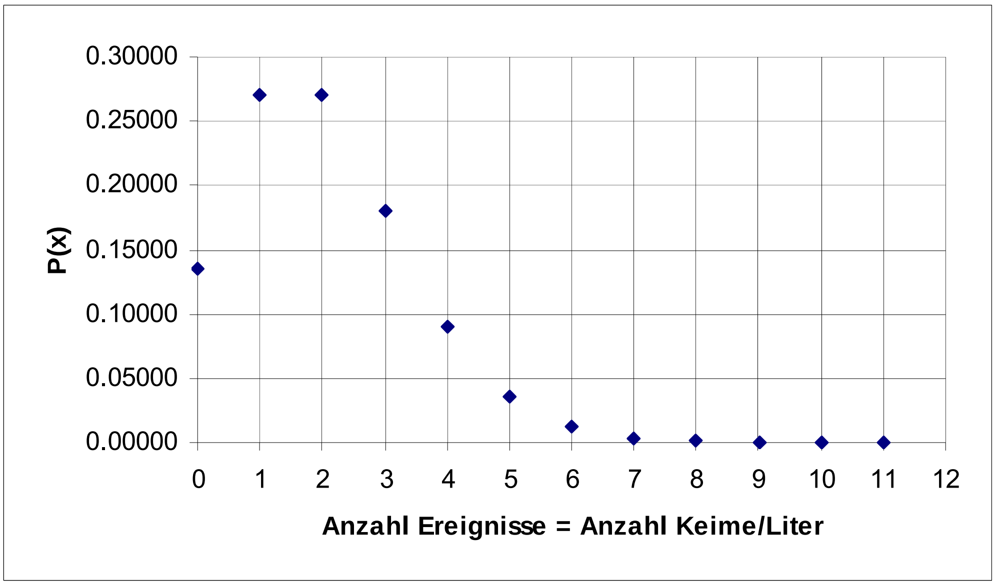
Beispiel:

In einem Wasser befinden sich im Durchschnitt 2000 mikrobiologische Keime/m^3. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, in 1 Liter 0, 1, 2 usw. Keime zu finden?

Mittelwert λ = 2 Keime/Liter

Anzahl Treffer (Ereignisse)	Wahrscheinlichkeit $P(x/\lambda)$
0	0,13534
1	0,27067
2	0,27067
3	0,18045
4	0,09022
5	0,03609
6	0,01203
7	0,00344
8	0,00086
9	0,00019
10	0,00004
11	0,00001

Grafische Darstellung:



Um die Wahrscheinlichkeit zu erhalten für den Fall, dass 0 oder 1 oder 2 Keime gefunden werden, summiert man die einzelnen Wahrscheinlichkeiten für x = 0, 1 und 2. Für dieses Beispiel ergibt sich P(x = 0 oder 1 oder 2) = 0,13534 + 0,27067 + 0,27067 = 0,67668.

3 *Charakterisierung der Lage*

Mittelwert und Standardabweichung (s. 4.1 – Standardabweichung, Varianz) sind charakteristische Werte einer symmetrischen Glockenkurve oder Normalverteilung. Sie bestimmen die Lage oder Lokalisation des durchschnittlichen oder mittleren Wertes einer Messreihe und die Schwankung der Einzelwerte um den Mittelwert.

3.1 *Arithmetische Mittel*

Das arithmetische Mittel $\bar{x}$ ist die Summe aller Beobachtungen, geteilt durch die Anzahl dieser Beobachtungen

$$\bar{x} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \ldots + x_n) = \frac{\sum x}{n}$$

3.2 *Median (Zentralwert)*

Wenn der größte Teil der Werte auf der einen Seite vom Mittelwert liegt, während eine geringe Anzahl von Werten weit auseinanderliegend über die andere Seite verteilt ist, so ist es sinnvoll, den Median zu berechnen. Der Median ist derjenige Wert in der nach der Größe der Einzelwerte geordneten Reihe, der die Reihe halbiert. Wesentlich ist, dass der Medianwert im Gegensatz zum arithmetischen Mittel von Extremwerten vollkommen unbeeinflusst bleibt.
Umfasst die Reihe eine ungerade Anzahl von Werten, so ist der Medianwert der „mittlere" der nach der Größe geordneten Werte. Ist n gerade, dann gibt es zwei mittlere Werte $\tilde{x}_1$ und $\tilde{x}_2$. Der Median wird dann als

$$\tilde{x} = \frac{1}{2}(\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2)$$

berechnet.

Beispiel:

Wertereihe, in aufsteigender Reihenfolge geordnet:

12, 12, 13, 13, 13, 15, 16, 17, 19, 19, 20, 22

$\tilde{x}_1 = 15$; $\tilde{x}_2 = 16$

$$\text{Median} = \frac{1}{2}(15+16) = 15{,}5$$

3.3 Geometrisches Mittel

Wenn die Daten eine geometrische Reihe darstellen, d. h. zwei aufeinanderfolgende Werte haben jeweils das gleiche Verhältnis, so ist es sinnvoll, das geometrische Mittel $\bar{x}_G$ zu berechnen

$$\bar{x}_G = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \ldots \cdot x_n}$$

Es müssen alle Werte positiv sein.

Beispiel: Sensorische Schwellenwertbestimmung

Es werden Dreieckstests durchgeführt, wobei die Konzentrationsreihe einer geometrischen Reihe entspricht; der Faktor beträgt in diesem Fall 1,5

2,0 3,0 4,5 6,75 10,12 15,19 22,78 [mg/l]

Eine Versuchsperson löst die Dreieckstests mit den höchsten drei Konzentrationen richtig, bei der vierthöchsten Konzentration ist der Test falsch. Die Schwellenwertkonzentration dieser Person entspricht dem geometrischen Mittel der viert- und dritthöchsten Konzentration

$$\text{Schwellenwert} = \sqrt{10{,}12 \cdot 6{,}75} = 8{,}26 \text{ mg/l}$$

4 Charakterisierung der Variabilität (Streuung)

4.1 Standardabweichung, Varianz

Die Standardabweichung ist in der Praxis das Streuungsmaß, das normalerweise für Präzisionsangaben verwendet wird. Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert. Für eine Stichprobe - was im Allgemeinen der Fall ist - beträgt die Standardabweichung s

$$s = \sqrt{\frac{(x-\bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{1}{n}\cdot(\sum x)^2}{n-1}}$$

n = Anzahl Messungen

$\bar{x}$ = Mittelwert der Stichprobe

Wenn der Mittelwert μ der Grundgesamtheit bekannt ist, was jedoch selten vorkommt, errechnet sich die Standardabweichung σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{1}{n}\cdot(\sum x)^2}{n}}$$

Die Standardabweichung lässt sich auch aus einer Serie von Doppelbestimmung an verschiedenen Proben berechnen:

$$s = \sqrt{\frac{d^2}{n}}$$

n = Anzahl Doppelbestimmungen
d = Differenzen der Doppelbestimmungen

Beispiel:

Es werden von sechs verschiedenen Bieren die Stammwürzegehalte im Doppel bestimmt

Best. 1	Best. 2	Differenz	Differenz^2
11,51	11,53	0,02	0,0004
11,01	11,07	0,06	0,0036
12,62	12,57	-0,05	0,0025
11,88	11,81	-0,07	0,0049
12,36	12,44	0,08	0,0064
12,02	12,05	0,03	0,0009
		Summe	0,0187

$$s = \sqrt{\frac{0{,}0187}{6}} = 0{,}056$$

Die Varianz ist das Quadrat der Standardabweichung

$$s^2 = \frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}$$

Bemerkung:

Setzt sich die Streuung aus mehreren Faktoren zusammen, so addieren sich die **Varianzen und nicht die Standardabweichungen**. Weist beispielsweise die Probenvorbereitung die Standardabweichung s_P und die analytische Messung die Standardabweichung s_M auf, so ist die Gesamtstandardabweichung

$$s_{ges} = \sqrt{s_P^2 + s_M^2}$$

4.2 Standardabweichungen bei Ringanalysen

Die Wiederholstandardabweichung s_r stellt eine mittlere (ausreißerfreie) laborinterne Wiederholstandardabweichung dar. Sie wird jeweils unter Wiederholbedingungen, d. h. Analysen an derselben Probe, von demselben Bearbeiter, mit demselben Gerät im gleichen Labor innerhalb kurzer Zeit, ermittelt.

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{N-m}\sum_{i=1}^{m} f(i)\, s_i^2}$$

N = Sämtliche Messwerte einer Probe
m = Anzahl Labors
f(i) = Freiheitsgrad im Labor i = Anzahl Bestimmungen im Labor i - 1
s_i^2 = Varianz des Labors i

Die Wiederholbarkeit r ist derjenige Wert, unterhalb dessen man die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die man mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial und unter denselben Bedingungen (derselbe Bearbeiter, dasselbe Gerät, dasselbe Labor, kurze Zeitspanne) erhalten hat, mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Wenn nichts anderes angegeben ist, so ist diese Wahrscheinlichkeit 95 %. Die Wiederholbarkeit r ist

$$r = s_r \cdot 2{,}83$$

Die angegebene Formel für r gilt vom statistischen Standpunkt her nur, wenn die Standardabweichungen aus einer großen Anzahl Laboratorien ermittelt werden. Die korrekte Formel ist

$$r = s_r \cdot f$$

Mit den folgenden Werten für f

Anzahl Labors	f	Anzahl Labors	f
6	3,64	25	2,92
8	3,34	30	2,89
10	3,20	35	2,87
12	3,11	40	2,86
14	3,06	45	2,85
16	3,01	50	2,84
18	2,98	55	2,84
20	2,96	60	2,83

Die Vergleichsstandardabweichung s_R stellt die ausreißerfreie Standardabweichung aller Einzelergebnisse eines Ringversuchs von deren Gesamtmittelwert dar.

$$s_R = \sqrt{\frac{1}{a}\left[s_Z^2 + (a-1)\, s_r^2\right]}$$

$$s_Z^2 = \frac{1}{m-1}\sum_{i=1}^{m} n(i)(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 \qquad a = \frac{1}{m-1}\left[N - \sum_{i=1}^{m}\frac{n(i)^2}{N}\right]$$

Sofern die Anzahl Bestimmungen in allen Labors gleich ist, vereinfacht sich s_R zu

$$s_R = \sqrt{\frac{m}{N} s_Z^2 + \frac{N-m}{N} s_i^2}$$

m = Anzahl Labors
$\bar{x}_i$ = Mittelwert des Labors i
$\bar{\bar{x}}$ = Gesamtmittelwert
n(i) = Anzahl Bestimmungen im Labor i
N = Gesamtzahl Einzelanalysen

Die Vergleichbarkeit R ist derjenige Wert, unterhalb dessen man die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die man an identischem Material, aber unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Bearbeiter, verschiedene Geräte, verschiedene Labors und/oder verschiedene Zeiten) gewonnen hat, mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Wenn nichts anderes angegeben ist, so ist diese Wahrscheinlichkeit 95 %. Die Vergleichbarkeit R ist

$$R = s_R \cdot 2{,}83 \quad \text{bzw.} \quad R = s_R \cdot f$$

(s. Wiederholbarkeit)
Die Wiederholbarkeit r und die Vergleichbarkeit R sind zwei Parameter, welche die Präzision eines gegebenen Prüfverfahrens beschreiben, das unter zwei verschiedenen Umständen erzielt wird.

4.3 Vertrauensbereich

Unter dem Vertrauensbereich (confidence limit) versteht man ein aus Stichprobenwerten berechnetes Intervall, das den wahren, aber unbekannten Parameter mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit, der Vertrauenswahrscheinlichkeit überdeckt. Als Vertrauenswahrscheinlichkeit wird meistens 95 % gewählt. Diese Wahrscheinlichkeit bedeutet, dass bei häufiger Anwendung des Verfahrens der berechnete Vertrauensbereich in 95 % der Fälle den Parameter enthalten.
Aus einer Zufallsstichprobe mit n Werten resultieren der Mittelwert $\overline{x}$ sowie die Standardabweichung s.
Der Vertrauensbereich (VB) berechnet sich aus

$$VB = \overline{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$$

t ist der Faktor der Student-Verteilung und kann aus der t-Tabelle für die gewählte statistische Sicherheit entnommen werden (s. Anhang 2). Aus der Formel geht hervor, dass der Vertrauensbereich durch mehr Messungen verkleinert werden kann, aber nur um den Faktor $\sqrt{n}$, d. h. wenn die Anzahl der Messungen um den Faktor 4 vergrößert wird, reduziert sich der Vertrauensbereich nur um den Faktor 2.

Beispiel:

Aus einer Abfüllung von 50 cl Flaschen werden 100 Flaschen entnommen und der Füllinhalt gemessen

Anzahl Proben, n:	100
Freiheitsgrad f:	99
Mittelwert:	502,3 ml
Standardabweichung:	1,75 ml
$t_{f=99,\ \alpha=0{,}05}$:	1,984

$$\text{Vertrauensbereich} \quad VB = \overline{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} = 502{,}3 \pm \frac{1{,}984 \cdot 1{,}75}{10}\ \text{ml} = 502{,}3 \pm 0{,}347\ \text{ml}$$

Mit 95 % Sicherheit liegt der Füllinhalt der Flaschen im Bereich von 501,95 bis 502,65 ml.

4.4 Praktische Anwendungen der Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit

4.4.1 Vergleich von Mittelwerten unter Wiederholbedingungen (gleiches Labor)

In einem Labor werden zwei Analysenserien unter Wiederholbedingungen durchgeführt.

1. Serie: Mittelwert x_1, Anzahl Messungen n_1

2. Serie: Mittelwert x_2, Anzahl Messungen n_2

Die kritische Differenz $d_{krit.}$ errechnet sich wie folgt:

$$d_{krit.} = |x_1 - x_2|_{krit.} = r \cdot \sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}}$$

Wenn in beiden Serien gleich viele Messungen gemacht wurden, so vereinfacht sich die Formel zu

$$|x_1 - x_2|_{krit.} = \frac{r}{\sqrt{n}}$$

Im Falle von Doppelbestimmungen:

$$|x_1 - x_2|_{krit.} = \frac{r}{\sqrt{2}}$$

Beispiel: Bestimmung des Calciumgehalts in einer Probe

Die Wiederholbarkeit r einer Analysenmethode beträgt 4,64 mg/kg

1. Serie [mg/kg]	2. Serie [mg/kg]
106,8	112,2
110,5	111,7
105,7	104,3
104,1	105,9
105,7	108,5
	106,4
	109,1
x_1 = 106,56 mg/kg	x_2 = 108,30 mg/kg

$$|x_1 - x_2| = 1{,}74 \text{ mg/kg}$$

$$|x_1 - x_2|_{krit.} = 4{,}64 \cdot \sqrt{\frac{1}{2 \cdot 5} + \frac{1}{2 \cdot 7}} \text{ mg/kg} = 1{,}921 \text{ mg/kg}$$

Die Differenz der Mittelwerte der beiden Serien ist kleiner als die kritische Differenz, d. h. die beiden Mittelwerte sind statistisch nur zufällig verschieden bzw. es besteht kein signifikanter Unterschied der beiden Mittelwerte.

4.4.2 Vergleich von Mittelwerten unter Vergleichsbedingungen (verschiedene Labors)

In zwei verschiedenen Labors wird die gleiche Probe untersucht.

Labor 1: Mittelwert x_1, Anzahl Wiederholmessungen n_1
Labor 2: Mittelwert x_2, Anzahl Wiederholmessungen n_2

Die kritische Differenz $d_{krit.}$ errechnet sich wie folgt:

$$d_{krit.} = |x_1 - x_2|_{krit.} = \sqrt{R^2 - r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}$$

Wenn die Anzahl der Wiederholmessungen in beiden Labors gleich ist, so ergibt sich

$$d_{krit.} = |x_1 - x_2|_{krit.} = \sqrt{R^2 - r^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)}$$

und bei Doppelbestimmungen in beiden Labors

$$d_{krit.} = |x_1 - x_2|_{krit.} = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}$$

Beispiel: Alphasäurebestimmung in Hopfenextrakt mittels HPLC

Die Wiederholbarkeit r beträgt 0,96 % lftr., die Vergleichbarkeit R 2,98 % lftr.

Labor 1 [% lftr.]	Labor 2 [% lftr.]
39,2	41,3
38,9	41,5
40,1	40,8
38,7	

x_1 = 39,23 % lftr. x_2 = 41,20 % lftr.

$$|x_1 - x_2| = 1{,}975\ \%\,\text{lftr.}$$

$$d_{krit.} = |x_1 - x_2|_{krit.} = \sqrt{8{,}880 - 0{,}922\left(1 - \frac{1}{2\cdot 4} - \frac{1}{2\cdot 3}\right)} = 2{,}87\ \%\ \text{lftr.}$$

Die Differenz der beiden Mittelwerte liegt unter der kritischen Differenz. Die Mittelwerte sind somit nicht signifikant verschieden.

4.4.3 Vergleich des Mittelwertes eines Labors mit einem vorgegebenen Sollwert

Bei dieser Problemstellung muss unterschieden werden, ob es um eine einseitige Fragestellung, d. h. Überschreitung eines vorgegebenen Höchstwertes bzw. Unterschreitung eines Minimalwertes oder um eine zweiseitige Fragestellung, d. h. Einhaltung eines Sollwertes nach unten **und** oben, geht.

Mittelwert x
Anzahl Messungen n
Sollwert m_o

einseitige Fragestellung:

$$|x - m_o|_{krit.} = \frac{0{,}84}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)}$$

für Doppelbestimmungen:

$$|x - m_o|_{krit.} = \frac{0{,}84}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}$$

zweiseitige Fragestellung:

$$|x - m_o|_{krit.} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{R^2 - r^2\left(\frac{n-1}{n}\right)}$$

für Doppelbestimmungen:

$$|x - m_o|_{krit.} = \frac{0{,}84}{\sqrt{2}}\sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}$$

Beispiel für die einseitige Fragestellung, Doppelbestimmungen:

Es soll entschieden werden, ob die vorgegebenen 40 % Iftr. für den Alphasäurengehalt in einem Hopfenextrakt unterschritten sind oder nicht; die Analyse wird im Doppel ausgeführt (Angaben in % Iftr.).

Die Wiederholbarkeit r beträgt 0,96, die Vergleichbarkeit R 2,98

Sollwert m_o:	40,00
Bestimmung 1:	38,22
Bestimmung 2:	38,02
Mittelwert x:	38,12

$$|x - m_o|_{krit.} = \frac{0{,}84}{\sqrt{2}}\sqrt{2{,}98^2 - \frac{0{,}96^2}{2}} = 1{,}72$$

$$|x - m_o| = |38{,}12 - 40{,}00| = 1{,}88$$

Die Differenz zwischen Sollwert und gemessenem Wert ist größer als die kritische Differenz. Die Probe kann somit beanstandet werden.

5 Charakterisierung der Abhängigkeit

5.1 Regression

Die Regression untersucht die Abhängigkeit zweier beobachteter quantitativer Merkmale. Erst wenn man weiß, dass zwei oder mehrere Merkmale miteinander zusammenhängen, kann das eine Merkmal zur Vorhersage des anderen eingesetzt werden.

5.1.1 Lineare Regression

Bei der linearen Regression wird versucht, die Abhängigkeit durch eine Gerade, die Regressionsgerade, zu beschreiben. Zunächst stellt man die Daten beider Merkmale als Punktwolke in einem x-y-Koordinatensystem dar. Die Regressionsgerade ist diejenige Gerade, die nach dem von C. F. Gauß formulierten „Kriterium der kleinsten Quadrate" dem Gesamttrend aller Punkte am ehesten entspricht. Der Regressionskoeffizient ist die Steigung dieser Geraden. Der beim x-Wert = 0 resultierende y-Wert ist der Achsenabschnitt. Beide lassen sich mit nachstehender Formel aus den Daten der Stichprobe berechnen (n = Anzahl Datenpunkte):

$$\text{Steigung } b_{yx} = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - \left(\sum x\right)^2}$$

Achsenabschnitt $a_{yx} = \dfrac{\sum y - b_{yx} \sum x}{n}$

Regressionsgeradengleichung: $y = a_{yx} + b_{yx} \cdot x$

Die Berechnung der linearen Regression ist u. a. auch im Funktionsangebot von Excel enthalten.

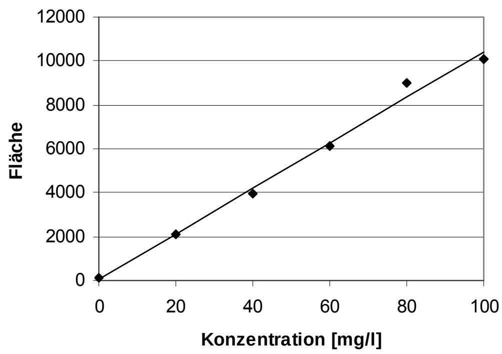
Beispiel:

HPLC-Kalibrierung mit Flächenauswertung

x = Konzentration in mg/l
y = Fläche

Resultate:

x	y
0	125
20	2133
40	3988
60	6123
80	8976
100	10102



Regressionsgeradengleichung:

Fläche = 59.10 + 103.64 × Konzentration

5.1.2 Quadratische Regression

In gewissen Fällen kann eine Beziehung zwischen einer unabhängigen und einer abhängigen Variablen nicht durch eine Gerade beschrieben werden. Oftmals entspricht eine Gleichung zweiten Grades ausreichend genau den tatsächlichen Verhältnissen. Die allgemeine Gleichung für eine solche Beziehung lautet

$$y = a + bx + cx^2$$

Für die Berechnung werden zuerst die folgenden Hilfsfunktionen berechnet:

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \left(\left(\sum x_i\right)^2 / n\right)$$
$$Q_{xy} = \sum (x_i y_i) - \left(\left(\sum x_i\right) \cdot \left(\sum y_i\right) / n\right)$$
$$Q_{x^3} = \sum x_i^3 - \left(\left(\sum x_i\right) \cdot \left(\sum x_i^2\right) / n\right)$$
$$Q_{x^4} = \sum x_i^4 - \left(\left(\sum x_i^2\right)^2\right) / n$$
$$Q_{x^2y} = \sum \left(x_i^2 \cdot y_i\right) - \left(\left(\sum y_i\right) \cdot \left(\sum x_i^2\right) / n\right)$$

Regressionskoeffizienten:

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

$$b = \frac{Q_{xy} - c \cdot Q_{x^3}}{Q_{xx}}$$

$$a = \left(\sum y_i - b \cdot \sum x_i - c \cdot \sum x_i^2\right) / n$$

Die Berechnung einer Regressionskurve zweiten Grades ist bereits recht aufwändig. Excel beispielsweise bietet in den Diagrammen die Möglichkeit, Regressionen zweiten und auch höheren Grades rechnen zu lassen.

5.1.3 Korrelation

Der Korrelationskoeffizient ist ein Maß für den Grad der linearen Abhängigkeit zweier Merkmale. Je näher der Korrelationskoeffizient betragsmäßig bei 1 liegt, desto enger schmiegt sich die Punktwolke an die Regressionsgerade. Je näher er bei 0 liegt, desto bauchiger ist sie. r hat das gleiche Vorzeichen wie der Regressionskoeffizient, d. h. aus dem Vorzeichen von r kann man ablesen, ob die Regressionsgerade steigt oder fällt. Wenn r = 0 ist, verläuft die Gerade parallel zur x-Achse. In diesem Fall nennt man die beiden Merkmale unkorreliert. Anschaulich bedeutet das: gleichgültig, welchen Wert man sich auf der x-Achse auswählt, der zugehörige y-Wert der Regressionsgeraden ist immer der Gleiche.
Mit der Interpretation des Korrelationskoeffizienten muss man sehr vorsichtig sein. Um Irrtümer zu vermeiden, muss man die Punktwolke wirklich zeichnen. Dann kann man erkennen, ob eine Korrelation z.B. durch zwei getrennt liegende, für sich unkorrelierte Gruppen oder durch einen einzelnen Ausreißer vorgetäuscht wird, oder ob vielleicht eine nichtlineare Abhängigkeit vorliegt.
Die Berechnung von r erfolgt nach folgender Formel:

$$r = \frac{\sum xy - \frac{1}{n}\left(\sum x\right)\left(\sum y\right)}{\sqrt{\left[\sum x^2 - \frac{1}{n}\left(\sum x\right)^2\right]\left[\sum y^2 - \frac{1}{n}\left(\sum y\right)^2\right]}}$$

n = Anzahl Datenpunkte
Das Quadrat des Korrelationskoeffizienten (r^2) nennt man Bestimmtheitsgsmaß. Es gibt in erster Näherung an, wieviel % der Varianz durch die untersuchte Beziehung erklärt werden. Beispiel: Bei r = 0,3 bzw. 0,8 werden 9 % bzw. 64 % der gesamten auftretenden Varianz im Hinblick auf einen statistischen Zusammenhang erklärt.
Zur Beurteilung der Signifikanz siehe Tabelle in Anhang 3 (Freiheitsgrad f = Anzahl Datenpunkte – 2).

Beispiel:

Fünf Wertepaare mit den in der Tabelle aufgeführten x- und y-Daten:

	x	**y**	**xy**	**x^2**	**y^2**
	1	2	2	1	4
	2	3,5	7	4	12,25
	3	6,5	19,5	9	42,25
	4	8,5	34	16	72,25
	5	10	50	25	100
$\sum$=	15	30,5	112,5	55	230,75
	$\sum x$	$\sum y$	$\sum xy$	$\sum x^2$	$\sum y^2$
n=	5				

$$r = \frac{112{,}5 - \frac{1}{5}\cdot 15\cdot 30{,}5}{\sqrt{\left[55 - \frac{1}{5}\cdot 15^2\right]\left[230{,}75 - \frac{1}{5}\cdot 30{,}5^2\right]}} = \frac{21}{\sqrt{447}} = 0{,}99327$$

Beurteilung:
Der Tabellenwert für f = n – 2 = 3 beträgt für eine Statistische Sicherheit von 99,9 % 0,9911. Die Korrelation für das angegebene Beispiel ist hoch signifikant.

6 Statistische Tests

6.1 Ermittlung von Ausreißern bei Ringanalysen

In der Norm ISO 5725-2 2002 sind für die Ermittlung von Ausreißern bei Ringanalysen verschiedene statistische Tests beschrieben. Zur Beurteilung des Wiederholfehlers der einzelnen Teilnehmer stehen ein grafischer Test, die Mandel k-Statistik sowie ein numerisches Verfahren, der Cochran-Test zur Verfügung. Bezüglich der Vergleichbarkeit ist die grafische Variante die Mandel h-Statistik und die numerische Variante der Grubbs-Test. Die grafischen Methoden werden in der ISO-Norm 5725 als grafische Vereinbarkeitsprüfungen bezeichnet. Die Bezeichnung „grafisch" ist vielleicht deshalb etwas irreführend, weil bei diesen Tests ebenfalls Prüfgrößen berechnet werden, die sich mit entsprechenden Tabellenwerten vergleichen lassen. Die folgenden vier Tests sind im Übrigen in der Methode Analytica EBC 14.2 beschrieben.

6.1.1 Prüfung der Wiederholstandardabweichung nach der Mandel k-Statistik

Die Prüfgröße k_i für jedes Labor i wird nach folgendem Schema berechnet:

1. Berechnung der Wiederholstandardabweichung s_i für jedes Labor (mindestens Doppelbestimmung vorausgesetzt)
2. Berechnung der kombinierten Standardabweichung $s_{komb} = \sqrt{\frac{\sum s_i^2}{n}}$

   (n = Anzahl Labors)
3. Berechnung der einzelnen k_i für jedes Labor = $s_i / s_{komb} = \frac{s_i\sqrt{n}}{\sqrt{\sum s_i^2}}$

Die k_i- Werte werden grafisch als Balkendiagramme dargestellt. Zur Beurteilung dient die Mandel k-Tabelle mit den Indikatoren für die Vereinbarkeitsprüfung auf dem 5%- und 1%-Niveau. Diese sind abhängig von der Anzahl Wiederholbestimmungen. Die Tabellen sind in der ISO 5725-2002 und auszugsweise im Anhang 4a zu finden.

Beispiel:

Die nachfolgende Tabelle enthält die Ringanalysenergebnisse der Alphasäurenbestimmungen in zwei Hopfenpellets; Doppelbestimmungen, 29 Teilnehmer, Angaben in % lftr.

Analysenresultate:

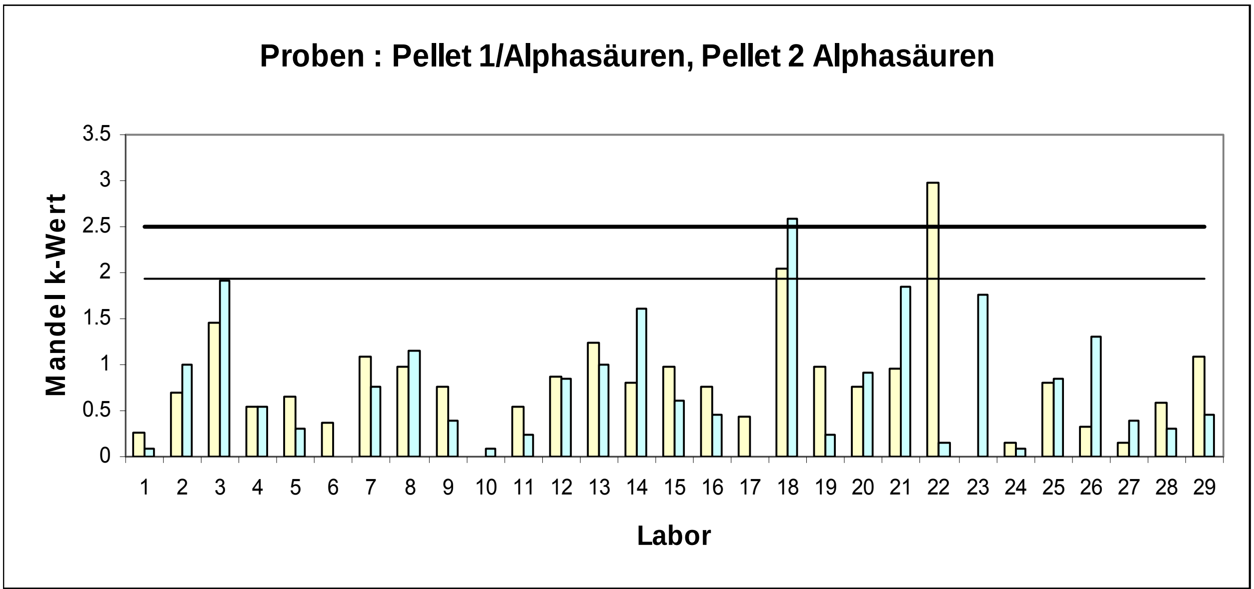
Labor	Probe: Pellet 1 Best. 1	Best. 2	Labor	Probe: Pellet 2 Best. 1	Best. 2
1	10,69	10,64	1	3,82	3,81
2	10,78	10,65	2	3,52	3,65
3	10,43	10,70	3	3,48	3,23
4	10,77	10,87	4	3,69	3,62
5	10,71	10,83	5	3,71	3,75
6	10,35	10,42	6	3,48	3,48
7	10,70	10,50	7	3,60	3,70
8	10,04	9,86	8	3,40	3,55
9	10,35	10,49	9	3,45	3,50
10	10,87	10,87	10	3,70	3,69
11	10,51	10,41	11	3,72	3,75
12	10,07	10,23	12	3,38	3,27
13	10,69	10,92	13	3,69	3,82
14	10,43	10,58	14	3,77	3,56
15	10,94	10,76	15	4,37	4,29
16	11,17	11,03	16	3,88	3,94
17	10,73	10,81	17	3,69	3,69
18	12,30	11,92	18	4,58	4,24
19	11,54	11,36	19	3,76	3,79
20	10,70	10,56	20	3,91	3,79
21	9,96	9,78	21	3,64	3,39
22	10,96	10,41	22	3,81	3,83
23	10,21	10,21	23	3,85	3,62
24	10,48	10,51	24	3,52	3,53
25	10,78	10,93	25	3,86	3,75
26	9,89	9,83	26	3,22	3,05
27	10,70	10,67	27	3,57	3,62
28	10,54	10,65	28	3,78	3,74
29	10,11	10,31	29	3,72	3,78

Berechnungsbeispiel für die erste Probe, Pellet 1:

Labor	Best. 1	Best. 2	s	s^2	$k = s/s_{komb}$
1	10,69	10,64	0,0354	0,0013	0,27
2	10,78	10,65	0,0919	0,0085	0,70
3	10,43	10,70	0,1909	0,0365	1,46
4	10,77	10,87	0,0707	0,0050	0,54
5	10,71	10,83	0,0849	0,0072	0,65
6	10,35	10,42	0,0495	0,0024	0,38
7	10,70	10,50	0,1414	0,0200	1,08
8	10,04	9,86	0,1273	0,0162	0,97
9	10,35	10,49	0,0990	0,0098	0,76
10	10,87	10,87	0,0000	0,0000	0,00
11	10,51	10,41	0,0707	0,0050	0,54
12	10,07	10,23	0,1131	0,0128	0,86
13	10,69	10,92	0,1626	0,0264	1,24
14	10,43	10,58	0,1061	0,0113	0,81
15	10,94	10,76	0,1273	0,0162	0,97
16	11,17	11,03	0,0990	0,0098	0,76
17	10,73	10,81	0,0566	0,0032	0,43
18	12,30	11,92	0,2687	0,0722	2,05

19	11,54	11,36	0,1273	0,0162	0,97
20	10,70	10,56	0,0990	0,0098	0,76
21	9,96	9,78	0,1240	0,0154	0,95
22	10,96	10,41	0,3889	0,1513	2,97
23	10,21	10,21	0,0000	0,0000	0,00
24	10,48	10,51	0,0212	0,0004	0,16
25	10,78	10,93	0,1061	0,0112	0,81
26	9,89	9,83	0,0424	0,0018	0,32
27	10,70	10,67	0,0212	0,0005	0,16
28	10,54	10,65	0,0778	0,0061	0,59
29	10,11	10,31	0,1414	0,0200	1,08
			Summe s_i^2	0,4963	
			n	29	
			s_{komb}	0,1308	

Grafische Darstellung



Die dünne ausgezogene Linie entspricht dem kritischen k-Wert auf dem Signifikanzniveau von 5 %, die dickere demjenigen auf dem Signifikanzniveau von 1 %.

Beurteilung:
Bei Labor 18 ist die erste Probe ein Fastausreißer, die Daten werden nicht eliminiert; für Labor 18 Probe 2 und Labor 22 Probe 1 liegen die Werte für die Wiederholbarkeit über dem kritischen k-Wert und können als Ausreißer eliminiert werden.

6.1.2 Prüfung der Wiederholstandardabweichung mittels Cochran-Test

Bei diesem Test prüft man die größte Standardabweichung aller Labors, s_{max}.
Die Prüfgröße C nach Cochran ist

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum s_i^2}$$

s_i = Standardabweichung von Labor i

Der Prüfwert wird mit den kritischen Werten in der Cochran-Tabelle verglichen (auszugsweise im Anhang 5 zu diesem Kapitel).

Beurteilung:
Wenn die Prüfgröße kleiner oder höchstens gleich dem kritischen Wert für das 5%-Signifikanzniveau ist, so sind alle Daten bezüglich Wiederholfehler in Ordnung.
Wenn die Prüfgröße größer als der kritische Wert für das 5%-Signifikanzniveau aber kleiner oder höchstens gleich dem kritischen Wert für das 1%-Signifikanzniveau ist, dann wird die Einheit (d. h. die Werte des Labors mit dem s_{max}) als „Fastausreißer", englisch „struggler" bezeichnet; der Datensatz kann mit einem Einzelstern gekennzeichnet werden. Fastausreißer behält man im Normalfall für die weiteren statistischen Berechnungen bei.
Wenn die Prüfgröße größer als der kritische Wert für das 1%-Signifikanzniveau ist, dann wird die Einheit als „statistischer Ausreißer", englisch „outlier" bezeichnet; der Datensatz kann mit einem Doppelstern gekennzeichnet werden. Statistische Ausreißer werden in Normalfall vor den weiteren Berechnungen eliminiert.

Beispiel:

In einer Ringanalyse zur Bestimmung des Konduktometerwertes in Hopfenextrakt resultierten von 20 Labors folgende Daten aus Doppelbestimmungen:

Labor	Best. 1	Best. 2	s	s^2
1	30,68	30,93	0,17678	0,03125
2	30,52	30,70	0,12728	0,01620
3	31,77	31,96	0,13435	0,01805
4	30,42	30,22	0,14142	0,02000
5	33,81	34,13	0,22627	0,05120
6	26,35	27,03	0,48083	0,23120
7	26,19	27,74	1,09602	1,20125
8	31,48	31,42	0,04243	0,00180
9	30,65	30,47	0,12728	0,01620
10	30,35	30,41	0,04243	0,00180
11	32,44	32,40	0,02828	0,00080
12	31,52	32,28	0,53740	0,28880
13	31,56	31,73	0,12021	0,01445
14	31,56	31,84	0,19799	0,03920
15	30,73	30,70	0,02121	0,00045
16	29,91	30,04	0,09192	0,00845
17	30,57	30,00	0,40305	0,16245
18	33,88	33,57	0,21920	0,04805
19	29,80	29,91	0,07778	0,00605
20	31,16	31,20	0,02828	0,00080

$$\sum s_i^2 = 2{,}15845$$

$$s_{max}^2 = 1{,}20125$$

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum s_i^2} = \frac{1{,}20125}{2{,}15845} = 0{,}557$$

Der kritische C-Wert für eine statistische Sicherheit von 99 % bei 20 Labors beträgt 0,480; das Wertepaar von Labor 7 kann somit für die weiteren Berechnungen eliminiert werden.

6.1.3 Prüfung der Labormittelwerte mittels Mandel h-Statistik

Die Vereinbarkeits-Prüfgröße h zwischen den Labors ist wie folgt zu berechnen:

$$h_i = \frac{\bar{y}_i - \bar{\bar{y}}}{\sqrt{\frac{1}{(n-1)}\sum_i (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2}}$$

$\bar{y}_i$ = Mittelwert von Labor i

$\bar{\bar{y}}$ = Gesamtmittelwert

n = Anzahl Labors

Im Gegensatz zur Vereinbarkeitsprüfung mit der Mandel k-Statistik, wo die k-Werte immer positiv sind, können h-Werte positiv und negativ ausfallen. Die Tabelle mit den Indikatoren für die Vereinbarkeitsprüfung ist im Anhang 4b enthalten.

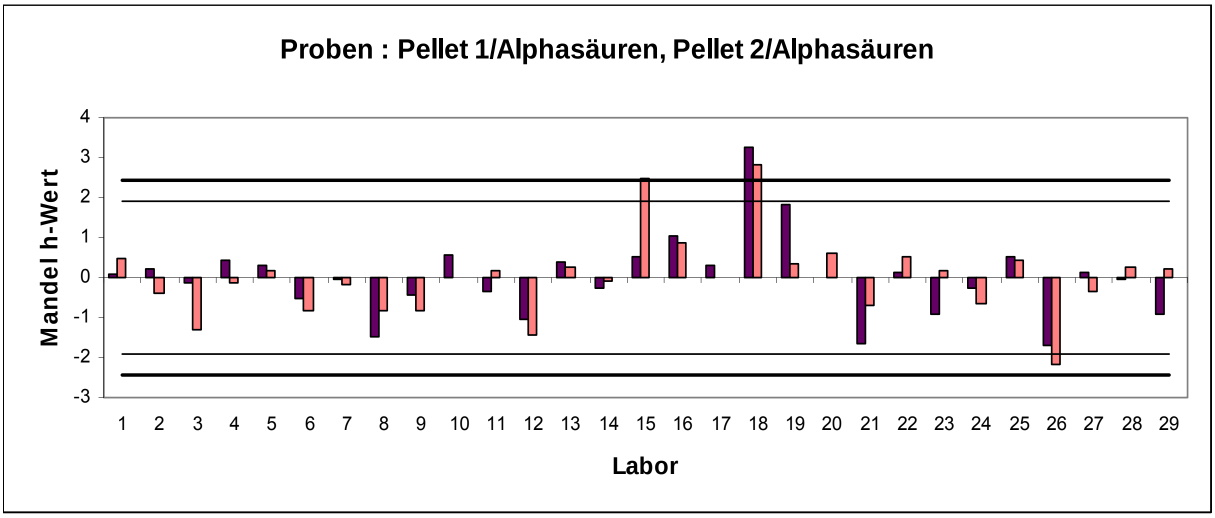
Beispiel:

Als Beispiel werden nochmals die gleichen Rohdaten wie unter 6.1.2 verwendet. Berechnung für die 1. Probe (Pellet 1)

Labor	Best. 1	Best. 2	y_i	y_i-y	$(y-y_i)^2$	h_i
1	10,69	10,64	10,6650	0,0425	0,0018	0,094
2	10,78	10,65	10,7150	0,0925	0,0086	0,204
3	10,43	10,70	10,5650	-0,0575	0,0033	-0,127
4	10,77	10,87	10,8200	0,1975	0,0390	0,436
5	10,71	10,83	10,7700	0,1475	0,0218	0,325
6	10,35	10,42	10,3850	-0,2375	0,0564	-0,524
7	10,70	10,50	10,6000	-0,0225	0,0005	-0,050
8	10,04	9,86	9,9500	-0,6725	0,4523	-1,484
9	10,35	10,49	10,4200	-0,2025	0,0410	-0,447
10	10,87	10,87	10,8700	0,2475	0,0613	0,546
11	10,51	10,41	10,4600	-0,1625	0,0264	-0,359
12	10,07	10,23	10,1500	-0,4725	0,2233	-1,042
13	10,69	10,92	10,8050	0,1825	0,0333	0,403
14	10,43	10,58	10,5050	-0,1175	0,0138	-0,259
15	10,94	10,76	10,8500	0,2275	0,0518	0,502
16	11,17	11,03	11,1000	0,4775	0,2280	1,054
17	10,73	10,81	10,7700	0,1475	0,0218	0,325
18	12,30	11,92	12,1100	1,4875	2,2126	3,282
19	11,54	11,36	11,4500	0,8275	0,6847	1,826
20	10,70	10,56	10,6300	0,0075	0,0001	0,017
21	9,96	9,78	9,8677	-0,7549	0,5698	-1,665
22	10,96	10,41	10,6850	0,0625	0,0039	0,138
23	10,21	10,21	10,2100	-0,4125	0,1702	-0,910
24	10,48	10,51	10,4950	-0,1275	0,0163	-0,281
25	10,78	10,93	10,8550	0,2325	0,0541	0,513
26	9,89	9,83	9,8600	-0,7625	0,5814	-1,682
27	10,70	10,67	10,6850	0,0625	0,0039	0,138

28	10,54	10,65	10,5950	-0,0275	0,0008	-0,061
29	10,11	10,31	10,2100	-0,4125	0,1702	-0,910
	Gesamtmittelwert y		10,62			
	Anzahl n		29,0000	Summe S	5,7520	
				S/(n-1)	0,2054	
			s_m =	Wurzel(S/(n-1)	0,4532	

Grafische Darstellung



Beurteilung:
Bei Labor 15 und 26 ist die 2. Probe ein Fastausreißer; die Ergebnisse beider Proben von Labor 18 stellen Ausreißer dar und können für die weitere Auswertung eliminiert werden.

6.1.4 Prüfung der Labormittelwerte mittels Grubbs-Test

6.1.4.1 Prüfung auf einzelne Ausreißer

Die Mittelwerte werden in aufsteigender bzw. absteigender Reihenfolge sortiert und der höchste bzw. niedrigste Wert mit dem Test geprüft.
Prüfung Maximalwert:

$$G_{max} = \frac{x_{max} - \bar{x}}{s} \qquad \bar{x} = \frac{1}{n}\sum_i x_i \qquad s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

x_{max} = Maximalwert
n = Anzahl Werte

Prüfung Minimalwert:

$$G_{min} = \frac{\bar{x} - x_{min}}{s}$$

x_{min} = Minimalwert

Tabellenwerte s. Anhang 6a

Beurteilung:
- Wenn die Prüfgröße G_{min} bzw. G_{max} einen Wert hat, der kleiner oder höchstens gleich dem Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 5 % ist, kann der geprüfte Wert als korrekt angesehen werden.
- Wenn die Prüfgröße einen Wert hat, der größer als der Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 5 % ist, aber kleiner oder höchstens gleich dem Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 1 %, wird der geprüfte Wert als „Fastausreißer" (englisch „struggler") bezeichnet und normalerweise in die weiteren statistischen Berechnungen einbezogen.
- Wenn die Prüfgröße einen Wert hat, der größer als der Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 1 % ist, wird der geprüfte Wert als „statistischer Ausreißer" (englisch „outlier") bezeichnet und normalerweise nicht mehr in die weiteren statistischen Berechnungen einbezogen.

Beispiel:

In einer Ringanalyse zur iso-Alphasäurenbestimmung in Bier nahmen 11 Labors teil. In der untenstehenden Tabelle sind die Mittelwerte der Doppelbestimmungen in aufsteigender Reihenfolge sortiert.

Labor	Mittel [mg/l]
1	13,10
2	15,03
3	15,10
4	15,23
5	15,34
6	15,45
7	15,60
8	15,87
9	15,92
10	16,39
11	17,02

Verdächtig ist der niedrigste Wert von 13.10 mg/l. Die Prüfung ergibt

$$\bar{x} = 15{,}46$$
$$s = 0{,}982$$

$$G_{min} = \frac{15{,}46 - 13{,}10}{0{,}982} = 2{,}401$$

Grubbs-Tabellenwert für 11 Labors
5 % Signifikanzniveau 2,355
1 % Signifikanzniveau 2,564

Beurteilung:
G_{min} ist größer als der Tabellenwert für das 5 %-Signifikanzniveau, aber kleiner als der Wert für das 1-%-Signikanzniveau. Der Wert von 13.10 mg/l ist ein Fastausreißer und darf nicht eliminiert werden.

6.1.4.2 Prüfung auf die zwei höchsten/zwei niedrigsten Werte

Prüfung auf die zwei höchsten Werte:

Die Mittelwerte werden aufsteigend sortiert; x_p ist der höchste, x_{p-1} der zweithöchste Wert usw.

$$G = \frac{s_{p-1,p}^2}{s_0^2}$$

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^{p}(x_i - \overline{x})^2 \qquad s_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2}(x_i - \overline{x}_{p-1,p})^2 \qquad \overline{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2}\sum_{i=1}^{p-2} x_i$$

Beurteilung:
Prüfwert G ≥ kritischer Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 5 %: Die geprüften Werte sind als korrekt anzusehen.
Prüfwert G < kritischer Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 5 % aber ≥ kritischer Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 1 %: Die geprüften Werte sind Fastausreißer.
Prüfwert G < kritischer Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 1 %: Die geprüften Werte sind Ausreißer.

Prüfung auf die zwei niedrigsten Werte:

Die Mittelwerte werden aufsteigend sortiert; x_1 ist der niedrigste, x_2 der zweitniedrigste Wert usw.

$$G = \frac{s_{1,2}^2}{s_0^2}$$

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^{p}(x_i - \overline{x})^2 \qquad s_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^{p}(x_i - \overline{x}_{1,2})^2 \qquad \overline{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2}\sum_{i=3}^{p} x_i$$

Beurteilung:
Prüfwert G ≥ kritischer Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 5 %: Die geprüften Werte sind als korrekt anzusehen.
Prüfwert G < kritischer Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 5 % aber ≥ kritischer Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 1 %: Die geprüften Werte sind Fastausreißer.
Prüfwert G < kritischer Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 1 %: Die geprüften Werte sind Ausreißer.

Die kritischen Tabellenwerte für die Prüfung der beiden höchsten und niedrigsten Werte sind im Anhang in Tabelle 6b aufgelistet.

Beispiel:

Aus einer Ringanalyse zur Bestimmung von Hopfenbitterstoffen sind in der nachfolgenden Tabelle die Mittelwerte x_i aus Doppelbestimmungen von 20 Labors in aufsteigender Reihenfolge sortiert.

Labor i	x_i	$x_i - \overline{x}$	$(x_i - \overline{x})^2$	$x_i - \overline{x}_{p-1,p}$	$(x_i - \overline{x}_{p-1,p})^2$
1	22,39	-2,60	6,7730	-2,21	4,8718
2	23,25	-1,74	3,0363	-1,35	1,8150
3	23,30	-1,69	2,8646	-1,30	1,6828
4	23,76	-1,23	1,5191	-0,84	0,7009
5	23,98	-1,01	1,0252	-0,62	0,3810

6	24,18	-0,81	0,6602	-0,42	0,1741
7	24,40	-0,59	0,3511	-0,20	0,0389
8	24,47	-0,52	0,2730	-0,13	0,0162
9	24,49	-0,50	0,2525	-0,11	0,0115
10	24,72	-0,27	0,0743	0,12	0,0151
11	24,76	-0,23	0,0541	0,16	0,0265
12	24,91	-0,08	0,0068	0,31	0,0978
13	24,95	-0,04	0,0018	0,35	0,1245
14	25,07	0,08	0,0060	0,47	0,2235
15	25,78	0,79	0,6202	1,18	1,3990
16	25,90	0,91	0,8236	1,30	1,6972
17	26,07	1,08	1,1610	1,47	2,1691
18	26,37	1,38	1,8975	1,77	3,1427
19	28,53	3,54	12,5139		
20	28,57	3,58	12,7985		
$\bar{x}_{p-1,p}$	24,597	$\sum_{i=1}^{20}(x_i-\bar{x})^2$	46,7124	$\sum_{i=1}^{18}(x_i-\bar{x})^2$	18,5876
$\bar{x}$	24,993				

$\bar{x}$ = Mittelwert von allen 20 Teilnehmern

$\bar{x}_{p-1,p}$ = Mittelwert von Labor 1 bis 18

$$G = \frac{s^2_{p-1,p}}{s^2_0} = \frac{\sum_{i=1}^{18}(x_i-\bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{20}(x_i-\bar{x}_{p-1,p})^2} = \frac{18{,}5876}{46{,}7124} = 0{,}3979$$

kritische Tabellenwerte für 20 Labors
Signifikanzniveau 5 %: 0,4391
Signifikanzniveau 1 %: 0,3585

Beurteilung:
Der Prüfwert G ist kleiner als der kritische Tabellenwert für das Signifikanzniveau von 5 %, aber größer als der kritische Tabellenwert von 1 %. Die beiden höchsten Labormittelwerte sind somit Fastausreißer und werden nicht aus dem Datensatz eliminiert.

6.2 Ermittlung von Ausreißern bei Kalibrierungen

Kalibrierdaten müssen grundsätzlich ausreißerfrei sein. Für den Nachweis von Ausreißern stehen verschiedene Tests zur Verfügung. Hier wird die Methode mit der Residualanalyse und F-Test (s. auch unter 6.3.3) beschrieben. Voraussetzung für dieses Verfahren ist eine lineare Kalibrierfunktion. Dazu wird zuerst aus den Wertepaaren der Kalibrierung die Regressionsgerade mit der Reststandardabweichung berechnet. Potentielle Ausreißerpaare gehen entweder aufgrund sehr großer Residuen (Differenz zwischen gemessenem und aus der Regressionsgerade berechnetem y-Wert) oder durch eine graphische Darstellung hervor. Danach wird das ausreißerverdächtige Wertepaar eliminiert und die neue Regressionsgerade mit Reststandardabweichung berechnet.

Berechnungsschema:

Reststandardabweichung mit allen Wertepaaren

$$s_{y_{A1}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_{A1} - 2}}$$

Reststandardabweichung ohne Ausreißerpaar

$$s_{y_{A2}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_{A2} - 2}}$$

$\hat{y}_i$ = aus Regressionsgerade berechneter Wert der Probe i

y_i = gemessener Wert der Probe i

n_{A1} = Anzahl Wertepaare mit ausreißerverdächtigem Wertepaar
n_{A2} = Anzahl Wertepaare ohne ausreißerverdächtiges Wertepaar

Prüfgröße

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

PG wird mit dem F – Wert $F(f_1 = 1, f_2 = n_{A2} - 2, P = 99\ \%)$ verglichen

Beurteilung*:*
Wenn die Prüfgröße PG > F - Wert, dann wird das ausreißerverdächtige Paar eliminiert.

Beispiel:

Bei einer Kalibrierung für eine fotometrische Bestimmung resultierten folgende Ergebnisse:

Konz [mg/l]	Extinktion
100	0,754
115	0,842
130	0,950
145	1,063
160	1,148
175	1,264
190	1,352
205	1,360*
220	1,546
235	1,661

Regressionsgerade:
Extinktion = 0,1028 + 0,00651 · Konzentration

n_{A1} = 10

$s_{y_{A1}} = 0{,}0314$

ausreißerverdächtiger Wert: 1,360

Regressionsgerade ohne ausreißerverdächtiges Paar:
Extinktion = 0,0801 + 0,00671 · Konzentration

n_{A2} = 9

$s_{y_{A2}} = 0{,}00813$

$$PG \quad \frac{(10-2)\cdot 0{,}03143^2-(9-2)\cdot 0{,}00813^{\;2}}{0{,}00813^2} = 112{,}51$$

Beurteilung:
Die Prüfgröße ist viel höher als der Tabellenwert F(1; 7; 99%) = 12.25. Der Wert von 1,360 ist deshalb zu eliminieren.

6.3 t-Test

6.3.1 t-Test für unabhängige Stichproben

Der Mittelwert t-Test wird zur Prüfung eines statistischen Unterschieds zwischen zwei Mittelwerten aus zwei voneinander unabhängigen Analysenserien herangezogen, wobei Normalverteilung und gleiche Varianzen der beiden Serien angenommen wird.

Prüfgröße für den Test ist der t-Wert:

$$t = \frac{|\bar{x}_1-\bar{x}_2|}{\sqrt{\left[\frac{n_1+n_2}{n_1n_2}\right]\cdot\left[\frac{(n_1-1)\,s_1^2+(n_2-1)\,s_2^2}{n_1+n_2-2}\right]}}$$

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

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

n_1 = Anzahl Messwerte in der ersten Serie

n_2 = Anzahl Messwerte in der zweiten Serie

s_1^2 = Varianz der ersten Serie

s_2^2 = Varianz der zweiten Serie

Der Freiheitsgrad f ist n_1+n_2-2

Aus der t-Tabelle kann die statistische Signifikanz des Prüfwertes entnommen werden.

Beispiel:

Es werden 2 Lagerbiersorten von Brauerei A und B bezüglich Stammwürzegehalt verglichen. Es soll beurteilt werden, ob eines der beiden Biere stärker als das andere ist oder ob beide gleich sind. Es wurden von Brauerei A 8 Biere, von Brauerei B 10 Biere mit folgenden Werten gemessen:

Brauerei A	Brauerei B
11,12	11,24
11,11	11,25
11,23	11,28
11,24	11,23
11,18	11,30
11,20	11,26
11,18	11,22
11,23	11,20
	11,24
	11,29

Aus obiger Formel errechneter Prüfwert (t-Wert): 3,368
Anzahl Freiheitsgrade: 8 + 10 – 2 = 16

t-Wert aus Tabelle für 16 Freiheitsgrade:

1-Stern-Signifikanz (statistische Sicherheit 95 %) :	2,120
2-Stern-Signifikanz (statistische Sicherheit 99 %) :	2,921
3-Stern-Signifikanz (statistische Sicherheit 99,9 %) :	4,015

Beurteilung:
Bier B ist mit einer statistischen Sicherheit von 99 % bezüglich der Stammwürze stärker als Bier A.

6.3.2 t-Test für abhängige (verbundene) Stichproben

Untersucht man eine Serie von Proben mit einer neuen und einer alten Methode, so erhält man gepaarte, d. h. zwei verbundene Messreihen. Mit diesem Test lässt sich entscheiden, ob die Änderung in der Analytik zu gleichen oder unterschiedlichen Resultaten führt.
Die Prüfgröße t ergibt sich aus nachstehender Formel:

$$\hat{t} = \frac{\overline{d}}{s_{\overline{d}}} = \frac{(\sum d_i)/n}{\sqrt{\dfrac{\sum d_i^2 - (\sum d_i)^2/n}{n(n-1)}}}$$

n = Anzahl Messwerte pro Serie
$\overline{d}$ = Mittelwert der n Differenzen
$s_{\overline{d}}$ = Standardabweichung der n Differenzen
Freiheitsgrad f = n – 1

Beispiel:

Es wird eine modifizierte mit einer bisher angewandten Methode für die Alphasäurenbestimmung in Hopfen verglichen. Als Probenmaterial dienen 8 verschiedene Hopfenextrakte unterschiedlichen Alphasäurengehalts.

Alphasäurengehalte in den 8 Proben (Angaben in % lftr.)

alte Methode	neue Methode	Differenz (alt – neu)
38,12	38,56	0,44
46,88	45,91	-0,97
45,02	45,14	0,12
30,33	31,03	0,70
41,12	41,25	0,13
50,56	51,21	0,65
52,34	52,31	-0,03
40,42	40,12	-0,30

Mittelwert alte Methode	43,10
Mittelwert neue Methode	43,19
Mittelwert der 8 Differenzen	0,092
Standardabweichung der Differenzen	0,194
Anzahl Messungen pro Serie	8
Freiheitsgrad (n – 1)	7

t-Wert aus Tabelle für 7 Freiheitsgrade:

1-Stern-Signifikanz (statistische Sicherheit 95 %) :	2,365
2-Stern-Signifikanz (statistische Sicherheit 99 %) :	3,499
3-Stern-Signifikanz (statistische Sicherheit 99,9 %) :	5,408

$$\hat{t} = \frac{\overline{d}}{s_{\overline{d}}} = \frac{0{,}092}{0{,}194} = 0{,}474$$

Der Prüfwert liegt deutlich unter dem Tabellenwert für die statistische Sicherheit von 95 %; somit kann man davon ausgehen, dass die neue Methode vergleichbare Ergebnisse wie die bisherige liefert, d. h. die Unterschiede der Resultate aus beiden Methoden sind zufällig.

6.3.3 F-Test

Der F-Test wird zur Prüfung der Gleichheit oder Ungleichheit zweier Varianzen (s_1^2, s_2^2), ermittelt aus zwei unabhängigen Messreihen, herangezogen; angenommen wird auch bei diesem Test eine Normalverteilung der Daten.

Als Prüfgröße wird das Verhältnis der beiden Stichprobenvarianzen gebildet:

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

Mit den Freiheitsgraden $f_1 = n_1 - 1$ und $f_2 = n_2 - 1$

Die Stichproben werden so nummeriert, dass die größere Varianz im Zähler steht, damit die Prüfgröße stets größer als1 ist. Die Prüfgröße $\hat{F}$ wird mit dem Tabellenwert $F(f_1;\ f_2; P\%)$ verglichen (F-Tabelle).

Beispiel:

Mit Methode A werden 6, mit Methode B 8 Messungen an der gleichen Probe durchgeführt.
Methode A ergibt eine Varianz von 0.143, Methode B eine solche von 0.368.

$s_1^2 = 0{,}368$

$s_2^2 = 0{,}143$

$\hat{F} = 2{,}573$

$f_1 = 8 – 1 = 7$

$f_2 = 6 – 1 = 5$

F(7; 5; 95%) = 4,88
F(7; 5; 99%) = 10,46
F(7; 5; 99,9%) = 28,16

Beurteilung:
Die Unterschiede in den Varianzen der Resultate aus Methoden A und B sind zufällig.

Anwendung des F-Tests für die Prüfung bei der Kalibrierung auf lineare oder quadratische Funktion:

Bei der Kalibrierung ist u. U. eine quadratische Regressionsfunktion eine bessere Anpassung an die Kalibrierdaten als eine lineare. Die rechnerische Überprüfung kann mit dem Anpassungstest nach Mandel durchgeführt werden.

Reststandardabweichung lineare Funktion:

$$s_{y_1} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \qquad \text{mit} \quad \hat{y}_i = a + bx_i$$

Reststandardabweichung quadratische Funktion:

$$s_{y_2} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-3}} \qquad \text{mit} \quad \hat{y}_i = a + bx_i + cx_i^2$$

Berechnung der Differenz der Varianzen:

$$DS^2 = (n-2) \cdot s_{y_1}^2 - (n-3) \cdot s_{y_2}^2 \qquad \text{mit dem Freiheitsgrad f = 1}$$

Berechnung der Prüfgröße mit F-Test:

$$PG = \frac{DS^2}{s_{y_2}^2}$$

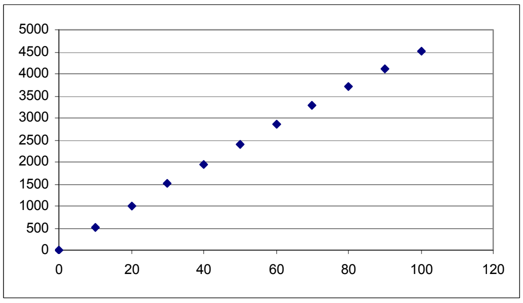
Vergleich der Prüfgröße mit dem tabellierten F-Wert (1; n – 3; 99%)

Beurteilung:
- Wenn PG ≤ F-Wert, so wird durch die Regressionskurve 2. Grades keine signifikant bessere Anpassung erreicht; die Eichfunktion ist linear.
- Wenn PG > F-Wert, so stellt die Regressionsgleichung 2. Grades eine bessere Anpassung dar; die Eichfunktion ist signifikant unlinear.

Beispiel:
Die gaschromatographische Kalibrierung einer Substanz mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) ergibt für die Konzentrationsreihe folgende Flächen:

Konzentration [µg/l]	Peakfläche
0	12
10	511
20	1001
30	1501
40	1940
50	2410
60	2854
70	3277
80	3703
90	4120
100	4501

Grafik



Lineare Regression (s. 5.1.1)

Peakfläche = 100,32 + 44,957 × Konz.

Reststandardabweichung

$$s_{y_1} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{11-2}} = 59{,}0344$$

Quadratische Regression (s. 5.1.2)

Peakfläche = 10,51 + 50,944 × Konz. - 0,0599 × Konz.^{2}

Reststandardabweichung

$$s_{y_2} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{11-3}} = 8{,}728$$

Berechnung der Prüfgröße

$$DS^2 = (n-2) \cdot s_{y_1}^2 - (n-3) \cdot s_{y_2}^2 = 9 \cdot 59{,}0344^2 - 8 \cdot 8{,}728^2 = 30756$$

$$PG = \frac{DS^2}{s_{y_2}^2} = \frac{30756}{76{,}18} = 403{,}7$$

F(1; n – 3; 99%) = F(1; 8; 99%) = 25,42

Beurteilung:
Die Prüfgröße ist viel höher als der F-Wert aus der Tabelle für eine 3-Stern-Signifikanz. Durch die quadratische Regression wird eine signifikant bessere Anpassung der Datenpunkte erreicht. Die Kalibrierung ist nicht linear.

Anhang 1 z-Tabelle

Fläche unter der Standardnormalverteilungskurve von -∞ bis z für die Werte
0 ≤ z ≤ 4,09

z \ *	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
0,0*	0,50000	0,50399	0,50798	0,51197	0,51595	0,51994	0,52392	0,52790	0,53188	0,53586
0,1*	0,53983	0,54380	0,54776	0,55172	0,55567	0,55962	0,56356	0,56749	0,57142	0,57535
0,2*	0,57926	0,58317	0,58706	0,59095	0,59483	0,59871	0,60257	0,60642	0,61026	0,61409
0,3*	0,61791	0,62172	0,62552	0,62930	0,63307	0,63683	0,64058	0,64431	0,64803	0,65173
0,4*	0,65542	0,65910	0,66276	0,66640	0,67003	0,67364	0,67724	0,68082	0,68439	0,68793
0,5*	0,69146	0,69497	0,69847	0,70194	0,70540	0,70884	0,71226	0,71566	0,71904	0,72240
0,6*	0,72575	0,72907	0,73237	0,73565	0,73891	0,74215	0,74537	0,74857	0,75175	0,75490
0,7*	0,75804	0,76115	0,76424	0,76730	0,77035	0,77337	0,77637	0,77935	0,78230	0,78524
0,8*	0,78814	0,79103	0,79389	0,79673	0,79955	0,80234	0,80511	0,80785	0,81057	0,81327
0,9*	0,81594	0,81859	0,82121	0,82381	0,82639	0,82894	0,83147	0,83398	0,83646	0,83891
1,0*	0,84134	0,84375	0,84614	0,84849	0,85083	0,85314	0,85543	0,85769	0,85993	0,86214
1,1*	0,86433	0,86650	0,86864	0,87076	0,87286	0,87493	0,87698	0,87900	0,88100	0,88298
1,2*	0,88493	0,88686	0,88877	0,89065	0,89251	0,89435	0,89617	0,89796	0,89973	0,90147
1,3*	0,90320	0,90490	0,90658	0,90824	0,90988	0,91149	0,91309	0,91466	0,91621	0,91774
1,4*	0,91924	0,92073	0,92220	0,92364	0,92507	0,92647	0,92785	0,92922	0,93056	0,93189
1,5*	0,93319	0,93448	0,93574	0,93699	0,93822	0,93943	0,94062	0,94179	0,94295	0,94408
1,6*	0,94520	0,94630	0,94738	0,94845	0,94950	0,95053	0,95154	0,95254	0,95352	0,95449
1,7*	0,95543	0,95637	0,95728	0,95818	0,95907	0,95994	0,96080	0,96164	0,96246	0,96327
1,8*	0,96407	0,96485	0,96562	0,96638	0,96712	0,96784	0,96856	0,96926	0,96995	0,97062
1,9*	0,97128	0,97193	0,97257	0,97320	0,97381	0,97441	0,97500	0,97558	0,97615	0,97670
2,0*	0,97725	0,97778	0,97831	0,97882	0,97932	0,97982	0,98030	0,98077	0,98124	0,98169
2,1*	0,98214	0,98257	0,98300	0,98341	0,98382	0,98422	0,98461	0,98500	0,98537	0,98574
2,2*	0,98610	0,98645	0,98679	0,98713	0,98745	0,98778	0,98809	0,98840	0,98870	0,98899
2,3*	0,98928	0,98956	0,98983	0,99010	0,99036	0,99061	0,99086	0,99111	0,99134	0,99158
2,4*	0,99180	0,99202	0,99224	0,99245	0,99266	0,99286	0,99305	0,99324	0,99343	0,99361
2,5*	0,99379	0,99396	0,99413	0,99430	0,99446	0,99461	0,99477	0,99492	0,99506	0,99520
2,6*	0,99534	0,99547	0,99560	0,99573	0,99585	0,99598	0,99609	0,99621	0,99632	0,99643
2,7*	0,99653	0,99664	0,99674	0,99683	0,99693	0,99702	0,99711	0,99720	0,99728	0,99736
2,8*	0,99744	0,99752	0,99760	0,99767	0,99774	0,99781	0,99788	0,99795	0,99801	0,99807
2,9*	0,99813	0,99819	0,99825	0,99831	0,99836	0,99841	0,99846	0,99851	0,99856	0,99861
3,0*	0,99865	0,99869	0,99874	0,99878	0,99882	0,99886	0,99889	0,99893	0,99896	0,99900
3,1*	0,99903	0,99906	0,99910	0,99913	0,99916	0,99918	0,99921	0,99924	0,99926	0,99929
3,2*	0,99931	0,99934	0,99936	0,99938	0,99940	0,99942	0,99944	0,99946	0,99948	0,99950
3,3*	0,99952	0,99953	0,99955	0,99957	0,99958	0,99960	0,99961	0,99962	0,99964	0,99965
3,4*	0,99966	0,99968	0,99969	0,99970	0,99971	0,99972	0,99973	0,99974	0,99975	0,99976
3,5*	0,99977	0,99978	0,99978	0,99979	0,99980	0,99981	0,99981	0,99982	0,99983	0,99983
3,6*	0,99984	0,99985	0,99985	0,99986	0,99986	0,99987	0,99987	0,99988	0,99988	0,99989
3,7*	0,99989	0,99990	0,99990	0,99990	0,99991	0,99991	0,99992	0,99992	0,99992	0,99992
3,8*	0,99993	0,99993	0,99993	0,99994	0,99994	0,99994	0,99994	0,99995	0,99995	0,99995
3,9*	0,99995	0,99995	0,99996	0,99996	0,99996	0,99996	0,99996	0,99996	0,99997	0,99997
4,0*	0,99997	0,99997	0,99997	0,99997	0,99997	0,99997	0,99998	0,99998	0,99998	0,99998

Anhang 2 t-Tabelle

Signifikanzschranken der Student-Verteilung

Freiheits-grade	**Signifikanzniveau** (bei zweiseitiger Fragestellung)								
	0,5	**0,25**	**0,1**	**0,05**	**0,025**	**0,02**	**0,01**	**0,002**	**0,001**
1	1,000	2,414	6,314	12,706	25,452	31,821	63,656	318,289	636,578
2	0,816	1,604	2,920	4,303	6,205	6,965	9,925	22,328	31,600
3	0,765	1,423	2,353	3,182	4,177	4,541	5,841	10,214	12,924
4	0,741	1,344	2,132	2,776	3,495	3,747	4,604	7,173	8,610
5	0,727	1,301	2,015	2,571	3,163	3,365	4,032	5,894	6,869
6	0,718	1,273	1,943	2,447	2,969	3,143	3,707	5,208	5,959
7	0,711	1,254	1,895	2,365	2,841	2,998	3,499	4,785	5,408
8	0,706	1,240	1,860	2,306	2,752	2,896	3,355	4,501	5,041
9	0,703	1,230	1,833	2,262	2,685	2,821	3,250	4,297	4,781
10	0,700	1,221	1,812	2,228	2,634	2,764	3,169	4,144	4,587
11	0,697	1,214	1,796	2,201	2,593	2,718	3,106	4,025	4,437
12	0,695	1,209	1,782	2,179	2,560	2,681	3,055	3,930	4,318
13	0,694	1,204	1,771	2,160	2,533	2,650	3,012	3,852	4,221
14	0,692	1,200	1,761	2,145	2,510	2,624	2,977	3,787	4,140
15	0,691	1,197	1,753	2,131	2,490	2,602	2,947	3,733	4,073
16	0,690	1,194	1,746	2,120	2,473	2,583	2,921	3,686	4,015
17	0,689	1,191	1,740	2,110	2,458	2,567	2,898	3,646	3,965
18	0,688	1,189	1,734	2,101	2,445	2,552	2,878	3,610	3,922
19	0,688	1,187	1,729	2,093	2,433	2,539	2,861	3,579	3,883
20	0,687	1,185	1,725	2,086	2,423	2,528	2,845	3,552	3,850
21	0,686	1,183	1,721	2,080	2,414	2,518	2,831	3,527	3,819
22	0,686	1,182	1,717	2,074	2,405	2,508	2,819	3,505	3,792
23	0,685	1,180	1,714	2,069	2,398	2,500	2,807	3,485	3,768
24	0,685	1,179	1,711	2,064	2,391	2,492	2,797	3,467	3,745
25	0,684	1,178	1,708	2,060	2,385	2,485	2,787	3,450	3,725
26	0,684	1,177	1,706	2,056	2,379	2,479	2,779	3,435	3,707
27	0,684	1,176	1,703	2,052	2,373	2,473	2,771	3,421	3,689
28	0,683	1,175	1,701	2,048	2,368	2,467	2,763	3,408	3,674
29	0,683	1,174	1,699	2,045	2,364	2,462	2,756	3,396	3,660
30	0,683	1,173	1,697	2,042	2,360	2,457	2,750	3,385	3,646
31	0,682	1,172	1,696	2,040	2,356	2,453	2,744	3,375	3,633
32	0,682	1,172	1,694	2,037	2,352	2,449	2,738	3,365	3,622
33	0,682	1,171	1,692	2,035	2,348	2,445	2,733	3,356	3,611
34	0,682	1,170	1,691	2,032	2,345	2,441	2,728	3,348	3,601
35	0,682	1,170	1,690	2,030	2,342	2,438	2,724	3,340	3,591
36	0,681	1,169	1,688	2,028	2,339	2,434	2,719	3,333	3,582
37	0,681	1,169	1,687	2,026	2,336	2,431	2,715	3,326	3,574
38	0,681	1,168	1,686	2,024	2,334	2,429	2,712	3,319	3,566
39	0,681	1,168	1,685	2,023	2,331	2,426	2,708	3,313	3,558
40	0,681	1,167	1,684	2,021	2,329	2,423	2,704	3,307	3,551
50	0,679	1,164	1,676	2,009	2,311	2,403	2,678	3,261	3,496
60	0,679	1,162	1,671	2,000	2,299	2,390	2,660	3,232	3,460
70	0,678	1,160	1,667	1,994	2,291	2,381	2,648	3,211	3,435
80	0,678	1,159	1,664	1,990	2,284	2,374	2,639	3,195	3,416
90	0,677	1,158	1,662	1,987	2,280	2,368	2,632	3,183	3,402
100	0,677	1,157	1,660	1,984	2,276	2,364	2,626	3,174	3,390
150	0,676	1,155	1,655	1,976	2,264	2,351	2,609	3,145	3,357
200	0,676	1,154	1,653	1,972	2,258	2,345	2,601	3,131	3,340
300	0,675	1,153	1,650	1,968	2,253	2,339	2,592	3,118	3,323
	0,25	**0,125**	**0,05**	**0,025**	**0,0125**	**0,01**	**0,005**	**0,001**	**0,001**
	Signifikanzniveau (bei einseitiger Fragestellung)								

Anhang 3 r-Tabelle
Prüfung des Korrelationskoeffizienten r auf Signifikanz gegen 0 (Freiheitsgrade = Anzahl Wertepaare – 2)

Freiheits-grade	**Signifikanzniveau**		
	0,05	**0,01**	**0,001**
1	0,997	1,000	1,000
2	0,950	0,990	0,999
3	0,878	0,959	0,991
4	0,811	0,917	0,974
5	0,755	0,875	0,951
6	0,707	0,834	0,925
7	0,666	0,798	0,898
8	0,632	0,765	0,872
9	0,602	0,735	0,847
10	0,576	0,708	0,823
11	0,553	0,684	0,801
12	0,532	0,661	0,780
13	0,514	0,641	0,760
14	0,497	0,623	0,742
15	0,482	0,606	0,725
16	0,468	0,590	0,708
17	0,456	0,575	0,693
18	0,444	0,561	0,679
19	0,433	0,549	0,665
20	0,423	0,457	0,652
25	0,381	0,487	0,597
30	0,349	0,449	0,554
35	0,325	0,418	0,519
40	0,304	0,393	0,490
45	0,288	0,372	0,465
50	0,273	0,354	0,443
60	0,250	0,325	0,408
70	0,232	0,302	0,380
80	0,217	0,283	0,357
90	0,205	0,267	0,338
100	0,195	0,254	0,321

Anhang 4a Indikatoren für die Mandels Vereinbarkeits-Prüfgrösse k (auszugsweise)

	Signifikanzniveau			
	0,05		0,01	
Anzahl Bestimmungen	**2**	**3**	**2**	**3**
Anzahl Teilnehmer				
3	1,65	1,53	1,71	1,64
4	1,76	1,59	1,91	1,77
5	1,81	1,62	2,05	1,85
6	1,85	1,64	2,14	1,90
7	1,87	1,66	2,20	1,94
8	1,88	1,67	2,25	1,97
9	1,90	1,68	2,29	1,99
10	1,90	1,68	2,32	2,00
11	1,91	1,69	2,34	2,01
12	1,92	1,69	2,36	2,02
13	1,92	1,69	2,38	2,03
14	1,92	1,70	2,39	2,04
15	1,93	1,70	2,41	2,05
16	1,93	1,70	2,42	2,05
17	1,93	1,70	2,44	2,06
18	1,93	1,71	2,44	2,06
19	1,93	1,71	2,44	2,07
20	1,94	1,71	2,45	2,07

Anhang 4b Indikatoren für die Mandels Vereinbarkeits-Prüfgrösse h (auszugsweise)

Anzahl Teilnehmer	Signifikanzniveau	
	0,05	**0,01**
3	1,15	1,15
4	1,42	1,49
5	1,57	1,72
6	1,66	1,87
7	1,71	1,98
8	1,75	2,06
9	1,78	2,13
10	1,80	2,18
11	1,82	2,22
12	1,83	2,25
13	1,84	2,27
14	1,85	2,30
15	1,86	2,32
16	1,86	2,33
17	1,87	2,35
18	1,88	2,36
19	1,88	2,37
20	1,89	2,39

Anhang 5 Kritische Werte für den Cochran-Test (auszugsweise)

	Signifikanzniveau			
	0,05		0,01	
Anzahl Bestimmungen	**2**	**3**	**2**	**3**
Anzahl Teilnehmer				
3	0,9669	0,8709	0,9933	0,9423
4	0,9065	0,7679	0,9676	0,8643
5	0,8412	0,6838	0,9279	0,7885
6	0,7808	0,6161	0,8828	0,7218
7	0,7271	0,5612	0,8376	0,6644
8	0,6798	0,5157	0,7945	0,6152
9	0,6385	0,4775	0,7544	0,5727
10	0,602	0,445	0,7175	0,5358
12	0,541	0,3924	0,6528	0,4751
15	0,4709	0,3346	0,5747	0,4069
20	0,3894	0,2705	0,4799	0,3297

Anhang 6a Kritische Werte für den Grubbs-Test für den größten bzw. kleinsten Wert (auszugsweise)

Anzahl Teilnehmer	Signifikanzniveau	
	0,05	**0,01**
3	1,155	1,155
4	1,481	1,496
5	1,715	1,764
6	1,887	1,973
7	2,020	2,139
8	2,126	2,274
9	2,215	2,387
10	2,290	2,482
11	2,355	2,564
12	2,412	2,636
13	2,462	2,699
14	2,507	2,755
15	2,549	2,806
16	2,585	2,852
17	2,620	2,894
18	2,651	2,932
19	2,681	2,968
20	2,709	3,001

Anhang 6b Kritische Werte für den Grubbs-Test für die zwei größten bzw. zwei kleinsten Werte (auszugsweise)

Anzahl Teilnehmer	**Signifikanzniveau**	
	0,05	**0,01**
3	-	-
4	0,0002	0,0000
5	0,0090	0,0018
6	0,0349	0,0116
7	0,0708	0,0308
8	0,1101	0,0563
9	0,1492	0,0851
10	0,1864	0,1150
11	0,2213	0,1448
12	0,2537	0,1738
13	0,2836	0,2016
14	0,3112	0,2280
15	0,3367	0,2530
16	0,3603	0,2767
17	0,3822	0,2990
18	0,4025	0,3200
19	0,4214	0,3398
20	0,4391	0,3585

Anhang 7a F-Tabelle

Obere Signifikanzschranke der F-Verteilung für ein Signifikanzniveau von 0,05

Freiheits-grad 1	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Freiheits-grad 2										
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91
inf	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83

Anhang 7b F-Tabelle

Obere Signifikanzschranke der F-Verteilung für ein Signifikanzniveau von 0,01

Freiheitsgrad 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Freiheitsgrad 2										
1	4052,18	4999,50	5403,35	5624,58	5763,65	5858,99	5928,36	5981,07	6022,47	6055,85
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05
6	13,75	10,93	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10
14	8,86	6,52	5,56	5,04	4,70	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,90	3,81
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69
17	8,40	6,11	5,19	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,02	3,84	3,71	3,60	3,51
19	8,19	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37
21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,64	3,51	3,40	3,31
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26
23	7,88	5,66	4,77	4,26	3,94	3,71	3,54	3,41	3,30	3,21
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,86	3,63	3,46	3,32	3,22	3,13
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09
27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,79	3,56	3,39	3,26	3,15	3,06
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03
29	7,60	5,42	4,54	4,05	3,73	3,50	3,33	3,20	3,09	3,01
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63
120	6,85	4,79	3,95	3,48	3,17	2,96	2,79	2,66	2,56	2,47
inf	6,64	4,61	3,78	3,32	3,02	2,80	2,64	2,51	2,41	2,32

Anhang 7c F-Tabelle
Obere Signifikanzschranke der F-Verteilung für ein Signifikanzniveau von 0,001

Freiheits-grad 1	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Freiheits-grad 2										
3	167,03	148,50	141,11	137,10	134,58	132,85	131,59	130,62	129,86	129,25
4	74,14	61,25	56,18	53,44	51,71	50,53	49,66	49,00	48,48	48,05
5	47,18	37,12	33,20	31,09	29,75	28,84	28,16	27,65	27,25	26,92
6	35,51	27,00	23,70	21,92	20,80	20,03	19,46	19,03	18,69	18,41
7	29,25	21,69	18,77	17,20	16,21	15,52	15,02	14,63	14,33	14,08
8	25,42	18,49	15,83	14,39	13,49	12,86	12,40	12,05	11,77	11,54
9	22,86	16,39	13,90	12,56	11,71	11,13	10,70	10,37	10,11	9,89
10	21,04	14,91	12,55	11,28	10,48	9,93	9,52	9,20	8,96	8,75
11	19,69	13,81	11,56	10,35	9,58	9,05	8,66	8,36	8,12	7,92
12	18,64	12,97	10,80	9,63	8,89	8,38	8,00	7,71	7,48	7,29
13	17,82	12,31	10,21	9,07	8,35	7,86	7,49	7,21	6,98	6,80
14	17,14	11,78	9,73	8,62	7,92	7,44	7,08	6,80	6,58	6,40
15	16,59	11,34	9,34	8,25	7,57	7,09	6,74	6,47	6,26	6,08
16	16,12	10,97	9,01	7,94	7,27	6,81	6,46	6,20	5,98	5,81
17	15,72	10,66	8,73	7,68	7,02	6,56	6,22	5,96	5,75	5,58
18	15,38	10,39	8,49	7,46	6,81	6,36	6,02	5,76	5,56	5,39
19	15,08	10,16	8,28	7,27	6,62	6,18	5,85	5,59	5,39	5,22
20	14,82	9,95	8,10	7,10	6,46	6,02	5,69	5,44	5,24	5,08
22	14,38	9,61	7,80	6,81	6,19	5,76	5,44	5,19	4,99	4,83
24	14,03	9,34	7,55	6,59	5,98	5,55	5,24	4,99	4,80	4,64
26	13,74	9,12	7,36	6,41	5,80	5,38	5,07	4,83	4,64	4,48
28	13,50	8,93	7,19	6,25	5,66	5,24	4,93	4,70	4,51	4,35
30	13,29	8,77	7,05	6,13	5,53	5,12	4,82	4,58	4,39	4,24
35	12,90	8,47	6,79	5,88	5,30	4,89	4,60	4,36	4,18	4,03
40	12,61	8,25	6,60	5,70	5,13	4,73	4,44	4,21	4,02	3,87
45	12,39	8,09	6,45	5,56	5,00	4,61	4,32	4,09	3,91	3,76
50	12,22	7,96	6,34	5,46	4,90	4,51	4,22	4,00	3,82	3,67
60	11,97	7,77	6,17	5,31	4,76	4,37	4,09	3,87	3,69	3,54
70	11,80	7,64	6,06	5,20	4,66	4,28	3,99	3,77	3,60	3,45
80	11,67	7,54	5,97	5,12	4,58	4,20	3,92	3,71	3,53	3,39
100	11,50	7,41	5,86	5,02	4,48	4,11	3,83	3,61	3,44	3,30
200	11,16	7,15	5,63	4,81	4,29	3,92	3,65	3,43	3,26	3,12
500	10,96	7,00	5,51	4,69	4,18	3,81	3,54	3,33	3,16	3,02
1000	10,89	6,96	5,46	4,66	4,14	3,78	3,51	3,30	3,13	2,99