Ein wenig Statistik

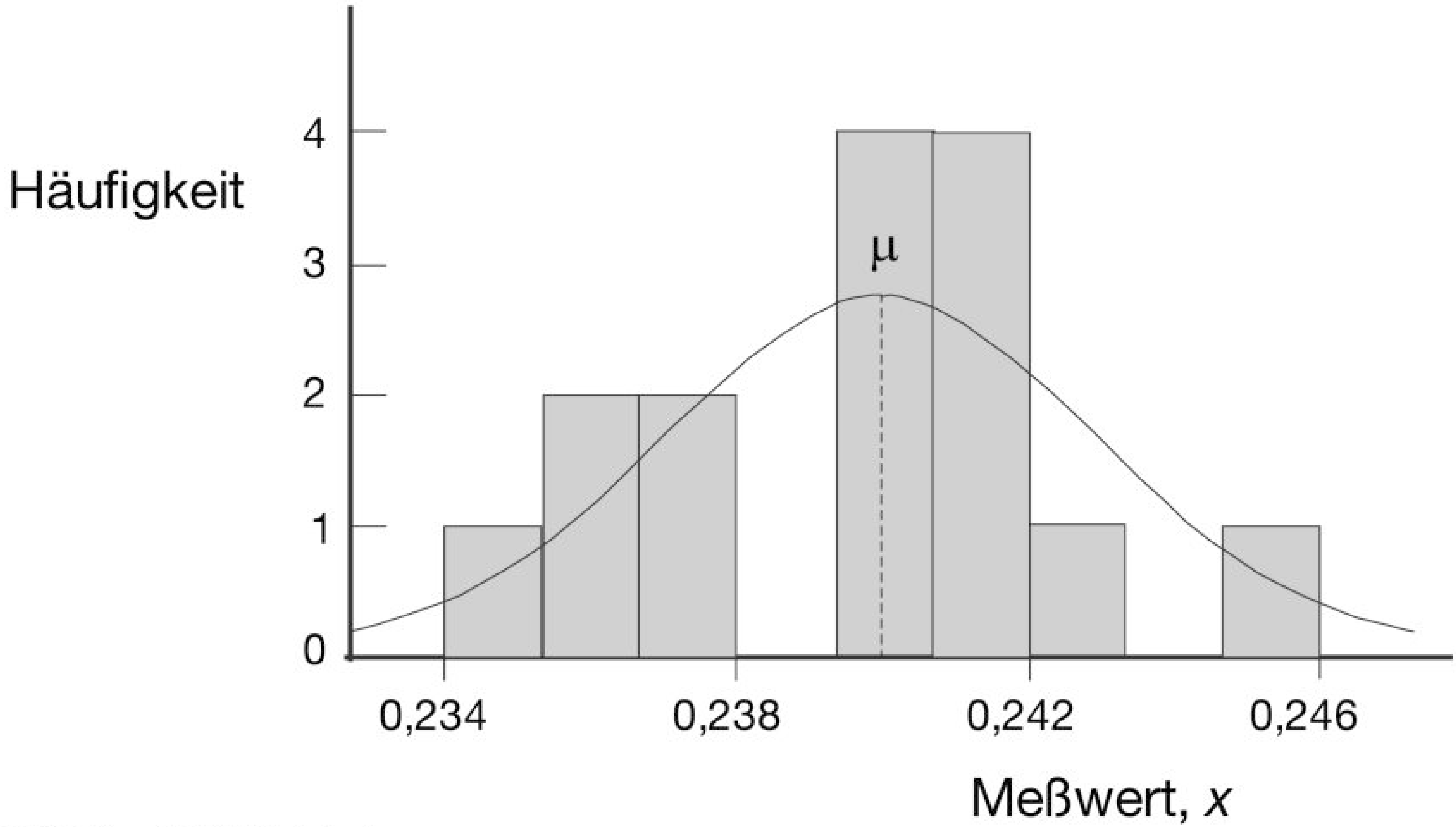
Messwertverteilung

- Misst man eine Probe mehrfach, so erhält man - in Abhängigkeit des Präzision des Verfahrens - verschiedene Messwerte.
- Die Aufgabe des Analytikers ist, aus **dieser begrenzten Zahl von Messungen** einen verlässlichen Wert abzuleiten.

Messung	Messwert	Messung	Messwert
1	0,235	9	0,241
2	0,24	10	0,2419
3	0,2379	11	0,241
4	0,24	12	0,243
5	0,236	13	0,2418
6	0,237	14	0,236
7	0.24	15	0,24
8	0,245		

Häufigkeitsverteilung

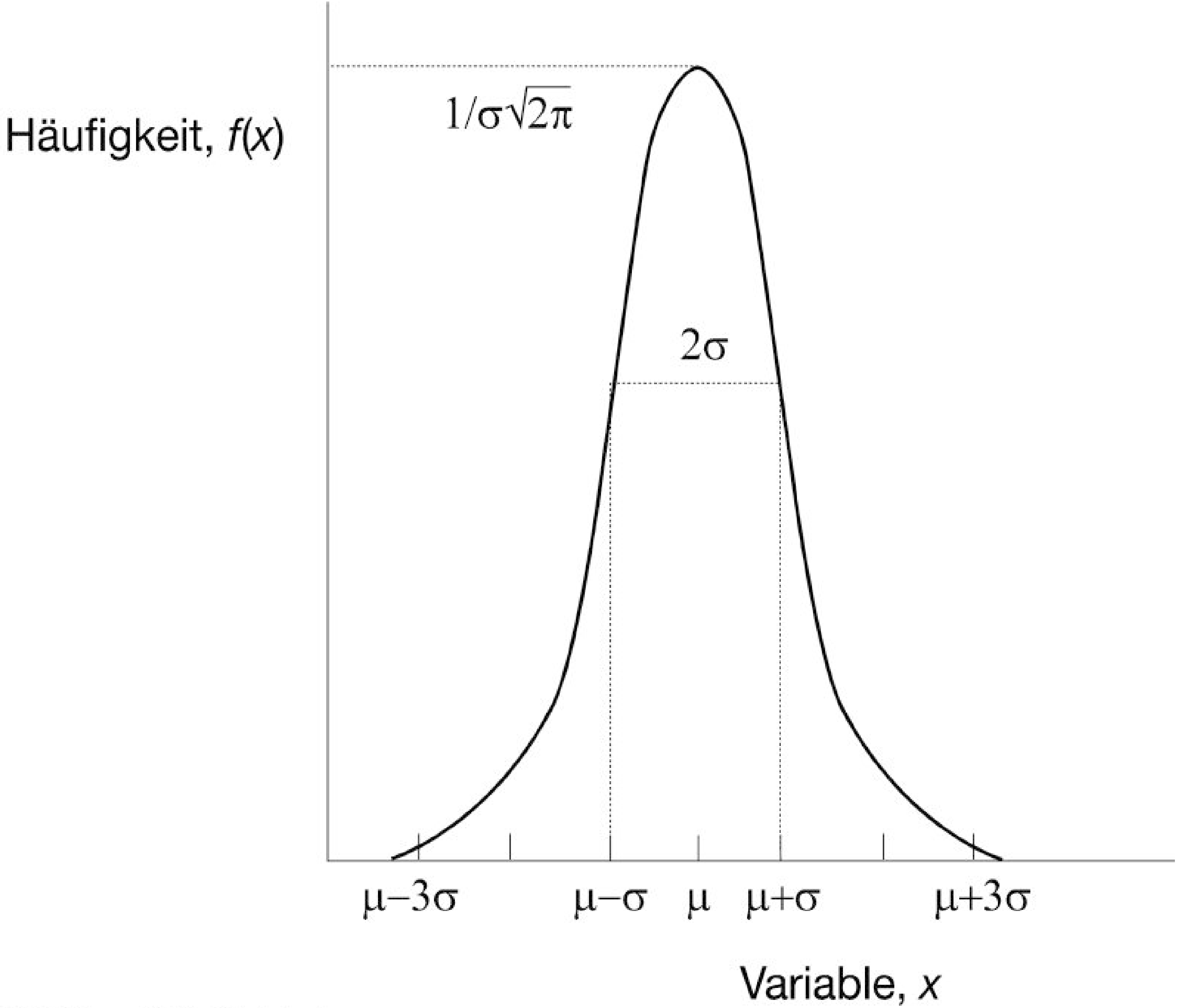
Messbereich	Häufigkeit	Messbereich	Häufigkeit
0,234 – 0,2353	1	0,2407 – 0,2420	4
0,2353 – 0,2367	2	0,2420 – 0,2433	1
0,2367 – 0,2380	2	0,2433 – 0,2447	0
0,2380 – 0,2393	0	0,2477 – 0,2460	1
0,2393 – 0,2407	4		



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Analytische Chemie, 3. Auflage
ISBN: 3-527-31416-4 Abb-06-01

Normalverteilung

- Man findet, dass die Verteilung wiederholter Analysen die Form der Gauß – Verteilung annimmt.
- Idealerweise sind die Werte symmetrisch um den Mittelwert (häufigster Wert) angeordnet



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Analytische Chemie, 3. Auflage
ISBN: 3-527-31416-4
Abb-06-02

Normalverteilung

- Dieser Mittelwert entspricht dem Analysenwert und bei genügend großer Datenmenge auch dem „wahren“ Wert.

Gaußfunktion

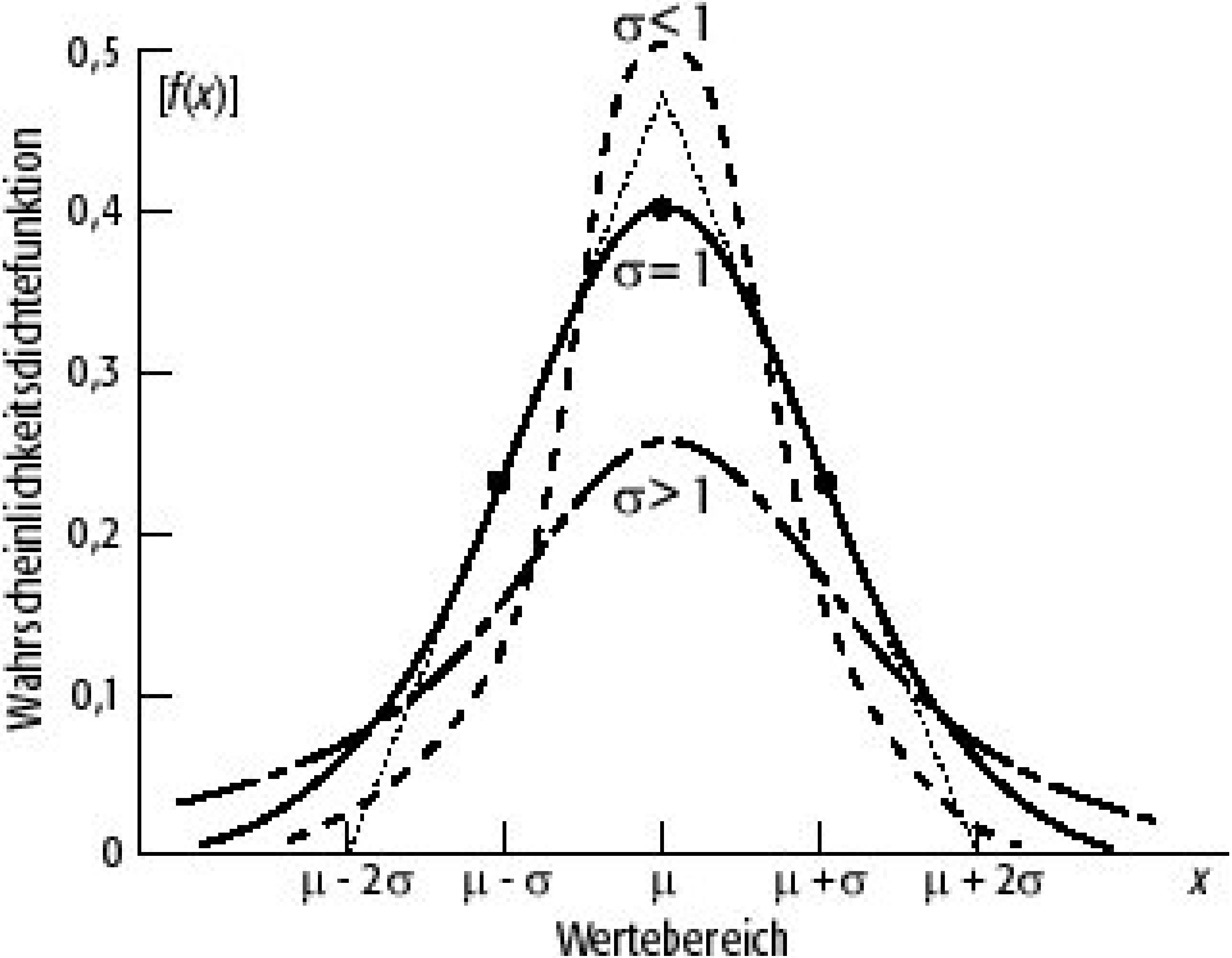
- Für die Häufigkeit f(x) des Auftretens eines Messwerts x bei ein und derselben Probe gilt:

$$f_g(x) = \frac{dn}{n} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\Pi}} e^{\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

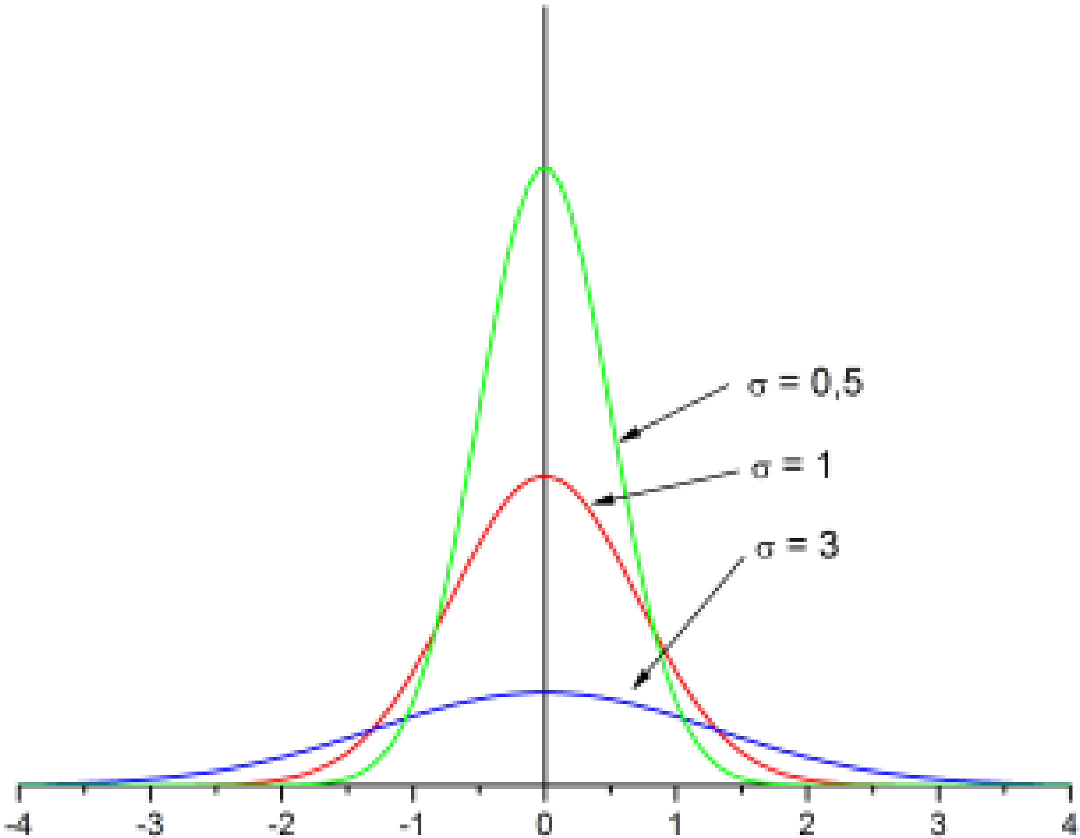
$$f_r(x) = \frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{s\sqrt{2\Pi}} e^{\frac{(x-\bar{x})^2}{2s^2}} dx$$

Normalverteilung

- Messwerte können sehr eng um einen Mittelwert liegen oder weit verstreut.
- Zwei solcher Messreihen unterscheiden sich nur in der Größe der Standardabweichung.


σ < 1
σ = 1
σ > 1
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
[f(x)]
Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
μ - 2σ
μ - σ
μ
μ + σ
μ + 2σ
x
Wertebereich

Normalverteilungskurven



Stichprobe und Grundgesamtheit

- Statistisch sind die analytisch gewonnenen Daten eine *Stichprobe* einer (theoretisch) unbegrenzten Menge von Daten (Grundgesamtheit)
- Ist die Stichprobe repräsentativ, gelten die Gesetze der Statistik.

Stichprobe und Grundgesamtheit

- Konkret wird der **Mittelwert** der Stichprobe als **Analysenwert** angegeben
- Seine Güte ist abhängig von Probenzahl und Standardabweichung: bei hoher Standardabweichung kann der Mittelwert nur bei hoher Probenzahl genügend genau angegeben werden

Begrifflichkeiten

- In der Statistik werden die Größen der Population mit griechischen Buchstaben, die der realen Stichprobe mit lateinischen Buchstaben gekennzeichnet.

Mittelwert

- Population:

$$\mu = \lim(n \to \infty) \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

- Stichprobe

$$\overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

Standardabweichung

- Population:

$$\sigma = \sqrt{\lim(n \to \infty) \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \mu)^2}{n}}$$

- Stichprobe

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

Gaußkurve

- **Das Kurvenmaximum μ ist das Mittel der Messwerte (Merkmalsverteilung)**
- Im Bereich $\mu \pm \sigma$ liegen 68% aller Werte
- Im Bereich $\mu \pm 2\sigma$ liegen 95% aller Werte
- Im Bereich $\mu \pm 3\sigma$ liegen 99,7% aller Werte

Gaußkurve

- **Mittelwert** und **Standardabweichung** einer Messreihe sind die Abschätzungen für den betrachteten Parameter (**Messgröße**) und den **Zufallsfehler.**

Normierte Gaußverteilung

- Wiederholte Messungen, die durch zufällige Fehler beeinflusst werden, gehorchen der Gauß-Statistik.
- Für den untersuchten Teil der Population dn/n im Werteintervall x bis x+dx gilt

$$\frac{dn}{n} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

Normierte Gaußverteilung

- Die Abweichung (x-μ) der Messwerte x vom Mittelwert μ bezogen auf die Standardabweichung σ kann als neue Variable definiert werden:

$$z = (x - \mu)/\sigma$$

$$dz = dx/\sigma$$

Normierte Gaußverteilung

- Daraus ergibt sich eine von den individuellen Mittelwerten und Standardabweichungen unabhängige normierte Funktion.

$$\frac{dn}{n} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} dz$$

Fehlerverteilung

- Die Funktion erlaubt Aussagen über den Gesamtzufallsfehler – vorausgesetzt, die *Standardabweichung = Fehlergröße*, ist bekannt.
- Da jede Abweichung vom *Mittelwert = wahrer Wert*, ein Fehler ist, gilt:

Fehlerverteilung

- 68% der Messungen haben einen Fehler kleiner $\pm\sigma$
- 95% der Messungen haben einen Fehler kleiner $\pm 2\sigma$
- 99,7% der Messungen haben einen Fehler kleiner $\pm 3\sigma$

Standardfehler des Mittelwerts

- Dies gilt für die Fehlerwahrscheinlichkeit *einer* Messung
- Wird eine Reihe von Stichproben (Messreihen) mit je n Werten (Einzelmessungen) vorgenommen, nimmt die Streuung jedes μ mit zunehmendem n ab.

Standardfehler des Mittelwerts

- Werden aus einer Grundgesamtheit (Probenmatrix) mehrere Stichproben (Messreihen) mit je n Werten (Messungen) unternommen, so ergeben sich für die einzelnen Messreihen unterschiedliche Mittelwerte und Standardabweichungen.

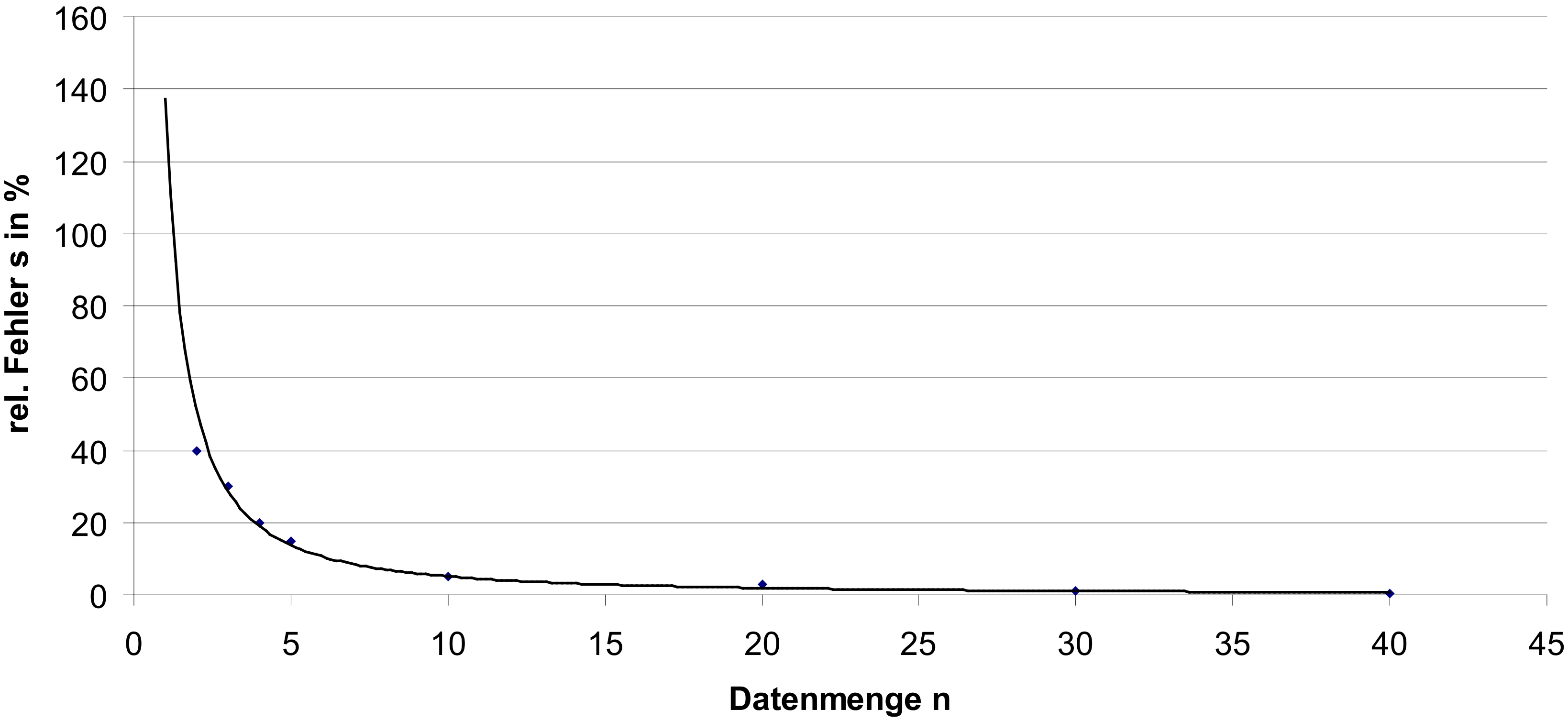
Standardfehler des Mittelwerts

- Für die Standardabweichung des Mittelwerts der Mittelwerte = **Standardfehler des Mittelwerts s_m** läßt sich zeigen, dass er mit der Wurzel der Datenmenge abnimmt

$$s_m = s/\sqrt{n}$$

Fehlerverteilung

- Ab n = 20 stellt **s** eine gute Näherung für **σ** dar



Geeinte Standardabweichung

- Hohe Zahlen von Einzelmessungen lassen sich nicht immer verifizieren.
- Für eine Reihe von Stichproben (Messreihen) mit je n_i Messwerten lässt sich eine geeinte Schätzung der Standard-abweichung geben

Geeinte Standardabweichung

- Für jede der N Messreihen mit je n_i Messungen wird die Quadratsumme der Abweichung vom Mittelwert gebildet.

$$\sum_{N} \sum_{i} (x_{i,N_i} - \bar{x}_{i,N_i})^2$$

Geeinte Standardabweichung

- Die Wurzel aus der Summe aller Quadratsummen dividiert durch die Differenz Messungen und Messreihen gibt das geeinte s

$$s_{\text{geeint}} = \sqrt{\frac{\sum_N \sum_i (x_{N_i} - \bar{x}_N)^2}{(\sum_{i;N} n_i) - N}}$$

Fallbeispiel

Baum	Proben	Linolsäure-Gehalte (%)
1	3	10,6; 12,4;10,2
2	4	8,6; 9,1; 7,9; 10,0
3	5	8,1; 7,5; 6,9; 7,9; 8,6
4	6	11,3;11,6; 10,4; 9,6; 8,9; 10,0

Fallbeispiel

$\bar{x}$	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$\sum_i (x_i - \bar{x})^2$
11,07	0,47; 1,33; 0,87	0,22; 1,77; 0,77	2,76
8,9	0,3; 0,2; 1,0; 1,1	0,09; 0,04; 1,0; 1,21	2,34
7,8	0,3; 0,3; 0,9; 0,1; 0,8	0,09; 0,09; 0,81; 0,01; 0,64	1,64
10,3	1,0; 1,3; 0,1; 0,7; 1,4; 0,3	1,0; 1,69; 0,01; 0,49; 1,96; 0,09	5,24

Fallbeispiel

- Die Summe der Quadratsummen

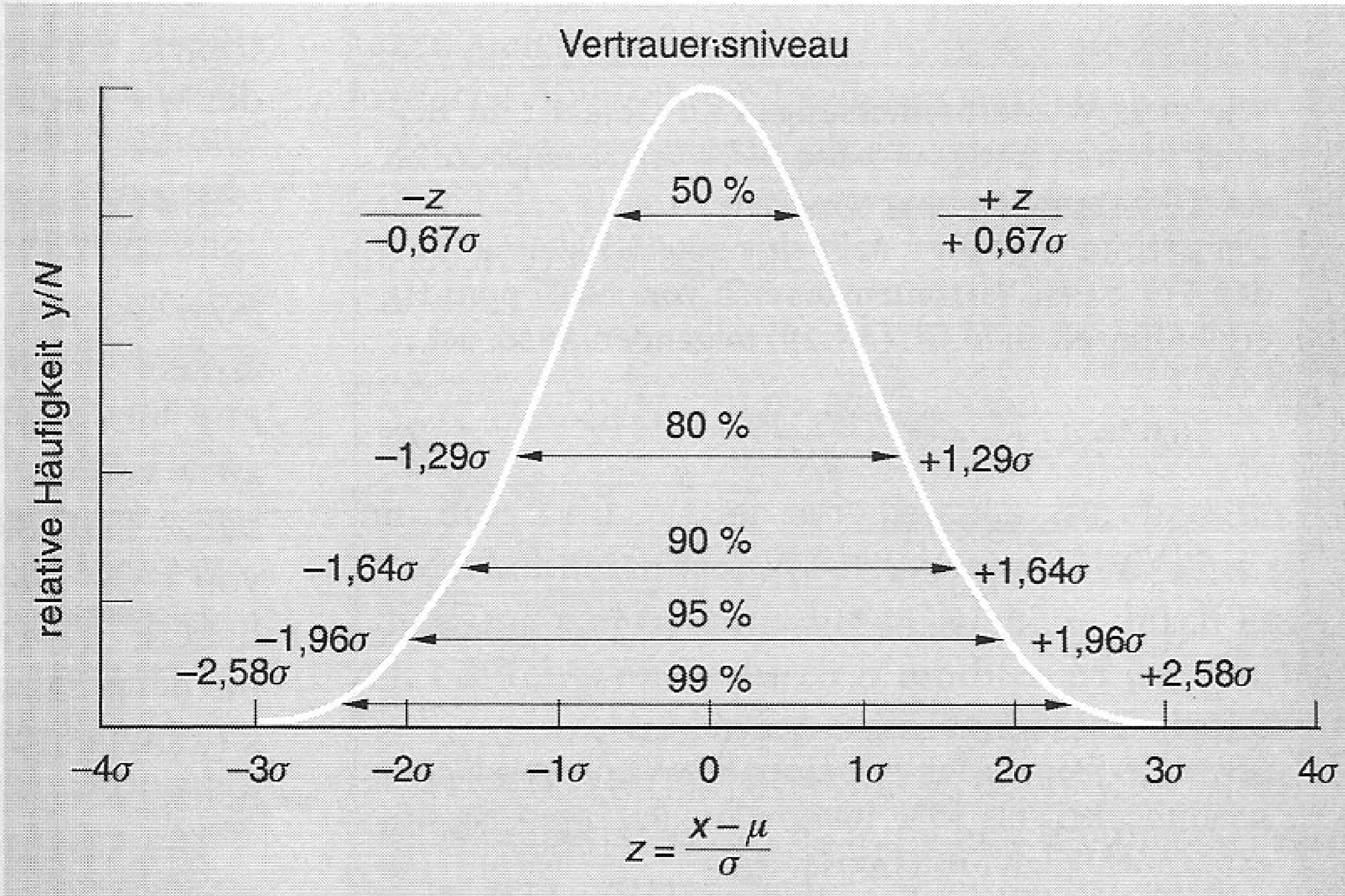
$$\sum_N \sum_i (x_{N_i} - \overline{x_N})^2 \qquad = 11{,}98$$

$$s_{\text{geeint}} = \sqrt{\frac{\sum_N \sum_i (x_{N_i} - \bar{x}_N)^2}{(\sum_{i;N} n_i) - N}} \qquad = (11{,}98 \,/\, 18\text{-}4)^{1/2}$$

$$\mathbf{s_{geeint} = \sqrt{}\ 0{,}8557 = 0.925}$$

Vertrauensgrenzen

- Vertrauensgrenzen definieren Bereiche, innerhalb derer ein Analysenwert (= wahrer Mittelwert) mit gegebener Wahrscheinlichkeit erwartet werden kann.
- Sie hängen davon ab, wie sicher **s** bestimmt werden kann.
- **Je näher s an σ liegt**, um so enger können die Grenzen gezogen werden



Vertrauensniveau
relative Häufigkeit y/N
50 %
−z
−0,67σ
+ z
+ 0,67σ
80 %
−1,29σ
+1,29σ
90 %
−1,64σ
+1,64σ
95 %
−1,96σ
+1,96σ
−2,58σ
99 %
+2,58σ
−4σ
−3σ
−2σ
−1σ
0
1σ
2σ
3σ
4σ
$z = \frac{x-\mu}{\sigma}$

Vertrauensgrenzen

- An der Gauß-Verteilung ist ersichtlich, dass z. B. mit 80%iger Sicherheit erwartet werden kann, dass ein Messwert innerhalb von $\pm 1{,}29\sigma$ liegt.
- Für den *Vertrauensbereich* $\pm z\sigma = \pm 1{,}29\sigma$ ist das *Vertrauensniveau* 80%

Vertrauensgrenzen

- Ist **s als gute Näherung von σ** bekannt, sind die CL (confidence limit) leicht berechenbar.
- **CL** für eine **Einzelmessung: $\mu = x \pm zs$ (σ)**
  - Wahrer Wert = Messwert ± Vertrauensbereich

Vertrauensgrenzen

- Es läßt sich zeigen, daß der Vertrauens-bereich um √n bei n Messungen enger wird
- Für eine Messreihe gilt entsprechend mit s = s/√n

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{zs}{\sqrt{n}}$$

Vertrauensgrenzen

- Die Vertrauensniveaus für verschiedene z sind tabelliert:

%	z	%	z
50	0,67	96	2,00
68	1,00	99	2,58
80	1,29	99,7	3,00
90	1,64	99,9	3,29
95	1,96		

Fallbeispiel

- Vertrauensgrenzen 50% und 95% für Messung 3 [$\bar{x}$ = 7,8; n = 5; s= 0,925]der Linolsäure-Bestimmung:
- $\mu_{50\%CL} = 7,8 \pm 0,67 x 0,925/\sqrt{5} = 7,8 \pm 0,28$
- $\mu_{95\%CL} = 7,8 \pm 1,96 x 0,925/\sqrt{5} = 7,8 \pm 0,81$

Fallbeispiel

- Wie viele Wiederholungsmessungen sind nötig, um den 95% Vertrauensbereich auf $\pm 0{,}25$ zu verringern:
- $\pm\ 0{,}25 = \pm\ 1{,}96 \times 0{,}925 / \sqrt{n}$
- $\sqrt{n} = \pm\ 1{,}96 \times 0{,}925 / 0{,}25 = 7{,}25$
  - **n = 53 !!**

Vertrauensgrenzen

- Kann nur eine Folge von Wiederholungs-messungen durchgeführt werden, **ist s keine gute Schätzung von σ** und mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

Vertrauensgrenzen

- Der Unsicherheit kann statistisch Rechnung getragen werden; man verwendet den Parameter t.
  - $t = (x-\mu)/s$
- Man vergleiche mit der Definition von z!
- Notwendigerweise erweitern sich die Vertrauensgrenzen.

Vertrauensgrenzen

- Die t-Werte sind tabelliert (Bücher für Statistik) in Abhängigkeit der Freiheitsgrade, d.h. der unabhängigen Variablen der Messung
- Für unendlich viele unabhängige Variable wird $s = \sigma$ und $t = z$!

Vertrauensgrenzen

- Die Vertrauensgrenzen CL für einen Mittelwert aus N Wiederholungsmessungen ergeben
- sich

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$