Wilfried Rohm

Cluster 5: Kolbenhubpipette

zum Menü

Hinweis: Cluster 5 bezieht sich auf Höhere Technische Lehranstalten (HTL) für die Ausbildungsrichtungen Chemie, Chemieingenieurwesen und Lebensmitteltechnologie

Das Sollvolumen einer automatischen Kolbenhubpipette wird auf $100\ \mu l$ eingestellt.

Es wird vollentsalztes Wasser 10-mal bei Standardbedingungen auf einer Analysewaage einpipettiert und die Masse gewogen. Über die Dichte wird das tatsächlich pipettierte Volumen berechnet. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Sollwertes wird das eingestellte Volumen überprüft:

99.97	99.77	99.89	100.99	101.12	101.23	100.7	99.56	100.6	101.1

a) Bestimmen Sie den zweiseitigen 99% und 95% Vertrauensbereich für den Erwartungswert ? und interpretieren Sie Ihr Ergebnis vor allem auch hinsichtlich der Frage, ob der Sollwert eingehalten wird. (B5_5-B,C)

b) Gehen Sie davon aus, dass Sie auf zwei verschiedenen Analysewaagen einpipettieren. Wie würden Sie vorgehen, um zu überprüfen, ob diese beiden Analysewaagen auf einem vereinbarten Signifikanzniveau als annähernd gleich betrachtet werden können? Beschreiben und begründen Sie das zu verwendende Verfahren. (B5_5-D)

Lösung :

a) Zunächst werden die gegebenen Werte in einen Datenvektor übertragen:

$i := 0 .. 9$

$x_i :=$

99.97
99.77
99.89
100.99
101.12
101.23
100.7
99.56
100.6
101.1

$x =$

	0
0	99.97
1	99.77
2	99.89
3	100.99
4	101.12
5	101.23
6	100.7
7	99.56
8	100.6
9	101.1

$n := \text{länge}(x)$ $n = 10$

Für die Formeln (unter der Annahme normalverteilter Messwerte!) werden die Schätzwerte für μ und σ benötigt:

arithemtischer Mittelwert $\quad x_{quer} := \frac{1}{n} \cdot \sum_i x_i \qquad x_{quer} = 100.493$

Stichprobenstandardabweichung $\quad s := \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_i \left(x_i - x_{quer}\right)^2} \qquad s = 0.636$

Diese beiden Größen liessen sich auch mit Hilfe eingebauter Funktionen finden:

$x_{quer} := \mathrm{mittelwert}(x) \qquad x_{quer} = 100.493$

$s := \mathrm{Stdev}(x) \qquad s = 0.636$

Einsetzen in die Formel für den Vertrauensbereich für den Erwartungswert μ auf dem Niveau 95% (zweiseitig) mit Hilfe des entsprechenden Quantils der t-Verteilung:

$\mu_{unten} := x_{quer} - qt(0.975, n-1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad \mu_{unten} = 100.038$

$\mu_{oben} := x_{quer} + qt(0.975, n-1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad \mu_{oben} = 100.948$

Nun das Ergebnis für den 99%-Vertrauensbereich:

$\mu_{unten} := x_{quer} - qt(0.995, n-1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad \mu_{unten} = 99.84$

$\mu_{oben} := x_{quer} + qt(0.995, n-1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad \mu_{oben} = 101.146$

Interpretation des Ergebnisses :

Das Sollvolumen $\mu0$=100 μl liegt NICHT im 95%-Vertrauensbereich von μ (ausgehend von den ermittelten Messwerten), aber sehr wohl innerhalb des 99%-Vertrauensbereiches.
Das bedeutet also: *Möglicherweise* wird der sollwert wirklich nicht eingehalten, allerdings ist diese Aussage mit einer vergleichsweise großenm Unsicherheit (Irrtumswahrscheinlichkeit) behaftet.
Gegebenenfalls könnte es also Sinn machen, diese Überprüfung bei einem größeren Stichprobenumfang nochmals durchzuführen.

b) In der Angabe wird mitgeteilt, dass nun eine zweite Analysewaage da ist - es soll überprüft werden, ob die beiden Waagen auf einem vereinbarten Signifikanzniveau als "annähernd gleich" betrachtet werden können. Bezugnehmend auf die Aufgabenstellung in a) ist wohl gemeint, die Gleichheit hinsichtlich des Erwartungswertes zu überprüfen, also hinsichtlich der LAGE bzw. Einstellung der beiden Waagen.

Daher wird folgende Vorgangsweise empfohlen, die dann im Weiteren auf einen "Zweistichprobentest" hinausläuft:

- Die angegebene Überprüfung des Sollwertes erfolgt mit beiden Waagen, es werden also beispielsweise **je** 10 Einpipettierungen auf beiden Waagen vorgenommen - dadurch enthält man **zwei unterschiedliche Reihen mit pipettierten Volumina**. Die zwei Stichproben können als unabhängig voneinander aufgefasst werden.

- Wir vereinbaren, dass unsere Aussagen mit einer bestimmtern Irrtums-wahrscheinlichkeit (= Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1.Art) getroffen werden sollen. Im technischen Bereich wird meist mit **α=1%** (eventuell auch mit α=5%) gearbeitet.

- Der nun üblicherweise verwendete Test zur Überprüfung der Gleichheit der Mittelwerte (zweiseitiger t-Test für unabhängige Stichproben) setzt mathematisch die Gleichheit der Varianzen voraus. Daher muss dies (streng genommen) zunächst mit dem F-Test überprüft werden:

  F-Test auf Gleichheit der Varianzen: Nullhypothese H0: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$

  Dieser Test wird (als Voraussetzung für die Durchführung des t-Tests) üblicherweise auf dem Niveau 95% (also α=5%) durchgeführt.
  Würde der Test zur Ablehnung der Nullhypothese führen, könnte nicht weiter gerechnet werden - es müsste ein anderer (weniger scharfer) Test herangezogen werden ["modifizierter t-Test"]
  Wir nehmen nun aber an, dass der Test zur Annahme geführt hat, dass KEIN Unterschied zwischen den Varianzen besteht (*was in diesem speziellen Fall ja ohnehin logisch erscheint, weil ja die Stichproben aus dem gleichen vollentsalzten Wasser stammen !!*)

- **Zweiseitiger t-Test zur Überprüfung der Gleichheit der Mittelwerte:**

  Nullhypothese H0: $\mu_1 = \mu_2$ bzw. $|\mu_1 - \mu_2| = 0$

  Alternativhypothese H1: $\mu_1 \neq \mu_2$

  Prüfgröße : $t_{prüf} = \frac{\left|\overline{x_1} - \overline{x_2}\right|}{s_d}$ mit $s_d = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \left(s_1^{\;2} + s_2^{\;2}\right)}$

  In die Formel für s_d geht übrigens die Gleichheit der Varianzen ein. s_d wird als Schätzwert für die Standardabweichung der Differenz $\overline{x_1} - \overline{x_2}$ gemäß Streuungsfortpflanzungsgesetzt ermittelt.

  Unter der Voraussetzung, dass H0 richtig ist , liefert die Prüfgröße einen Wert der standardisierten t-Verteilung um 0. Ist die Prüfgröße aber zu groß [genauer: größer als der Wert für $t_{0.995}$ bei einem Freiheitsgrad f=2n-2 = 18 (für n=10)], so wird dieses Ergebnis bei der vereinbarten Irrtumswahrscheinlichkeit (α=1%) als "unwahrscheinlich" und damit nicht vereinbar mit der Nullhypothese H0 angesehen. Die Nullhypthese wird also "abgelehnt".

  Andernfalls sagt man: "Es konnte kein Widerspruch zur Nullhypothese gefunden werden ". Häufig wird dann von der *Richtigkeit* der Nullhypothese ausgegangen, obwohl es streng genommen auch sein kann, dass nur die Stichprobenzahl zu gering war, um mit dem Test einen Unterschied erkennen zu können!

zum Menü