

1. Einführung

1.1 Füllen Sie im unten stehenden Abschnitt die Lücken, indem Sie die notwendigen Informationen aus Abb. 1 und 2 entnehmen.

Man erkennt anhand Abb. 1, dass ein Kriegsschiff mit einer Breite von 20 Metern ungefähr eine Länge von Metern haben müsste. Aus Abb. 2 kann man herleiten, dass männliche Personen im Alter von 30 Jahren im Schnitt ca..... Kilo wiegen.

Statt wie Sie mithilfe eines Diagramms eine **graphische Bestimmung** mit dem Auge durchzuführen kommt man zu präziseren Ergebnissen, wenn man den Wert mittels der mathematischen Funktion berechnet. Ziel der **Regressionsanalyse** ist es, eine mathematische Modellfunktion $f(x)$, herauszufinden, die den Zusammenhang zwischen den beiden Größen beschreibt. Bei der Ermittlung der Modellfunktion wird diese so angepasst, dass die Abstände zu den Messpunkten insgesamt minimal wird. Streng mathematisch betrachtet, wird die Summe der quadratischen Abweichungen minimiert. Mithilfe der Modellfunktionen kann man dann innerhalb des modellierten Datenbereichs anhand der einen Größe, die andere berechnen.

Mithilfe verschiedener Computerprogramme oder Apps, beispielsweise dem Tabellenkalkulationsprogramm *Libre-Office CALC*, lässt sich die am besten passende Funktionsgleichung bestimmen. Man gibt dem Programm die allgemeine Form der Funktionsgleichung der Modellfunktion vor. In der Praxis ist das sehr häufig eine lineare Modellfunktion, $f(x) = a \cdot x + b$, man spricht dann von einer **linearen Regression**. Das Programm ermittelt dann die am besten passenden Parameter für a (Steigung) und b (y-Achsenabschnitt).

Bei einer **numerischen Bestimmung** gibt man dem Programm Startwerte für die Parameter der Modellfunktion $f(x)$ vor. Das Programm verändert jetzt ausgehend von den Startwerten die Parameter in kleinen Schritten. Es berechnet dann das Ergebnisse von $f(x)$ und vergleicht mit den tatsächlichen Messwerten. Je kleiner diese Unterschiede ausfallen, desto besser sind die gerade benutzten Parameter. Nach vielen Schritten hat es die optimalen Parameter gefunden. Solche Methoden, die letzten durch schrittweise Variation und Ausprobieren die optimalen Parameter ermitteln werden **numerische Methoden** genannt.

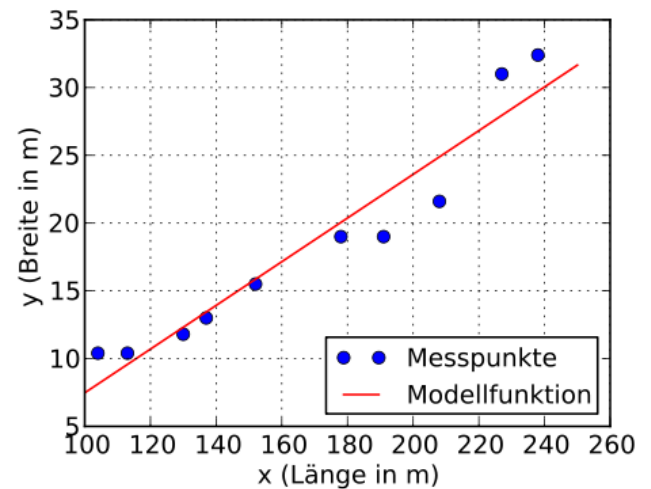


Abb. 1: xy-Diagramm (Streudiagramm) von Längen und Breiten von 10 zufällig ausgewählten Kriegsschiffen mit eingezeichneter linearer Modellfunktion. Quelle: wikipedia.de

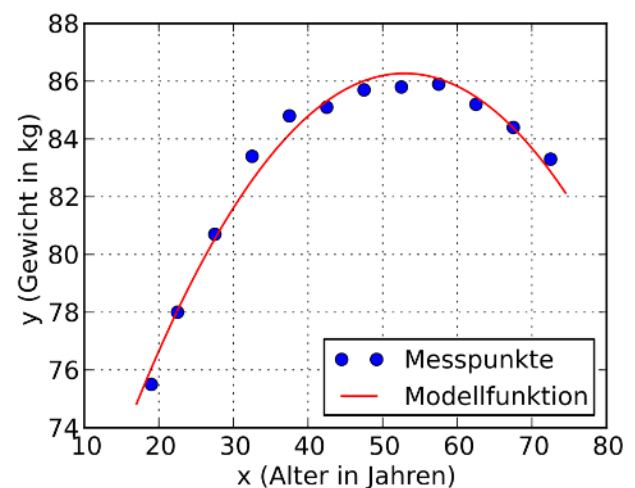


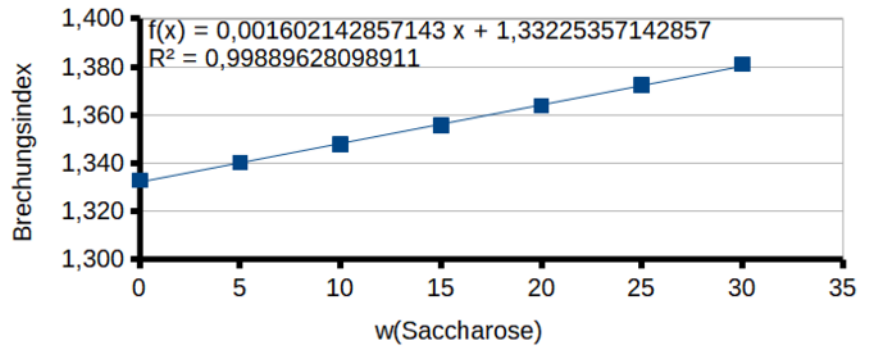
Abb. 2: xy-Diagramm: Durchschnittliches Gewicht von Männern nach Alter mit eingezeichneter parabelförmiger Modellfunktion Quelle: wikipedia.de

2. Lineare Kalibrierung

Die Anzeige der meisten Analyseinstrumente gibt meistens ein Signal aus, dass linear vom Gehalt abhängt.

1. Die Kalibrierung eines Refraktometers liefert beispielsweise folgende Ergebnisse:

w(Sac.) in %	Brechungsindex
0	1,3330
5	1,3403
10	1,3478
15	1,3557
20	1,3638
25	1,3723
30	1,3811



- a) Berechnen Sie den Gehalt einer Probe, wenn der Brechungsindex 1,3511 beträgt.

- b) Prüfen Sie die Gültigkeit folgender Behauptung: *Verdoppelt man den Gehalt, so verdoppelt sich das Messsignal. Viertelt man den Gehalt, so viertelt sich auch das Messsignal.*

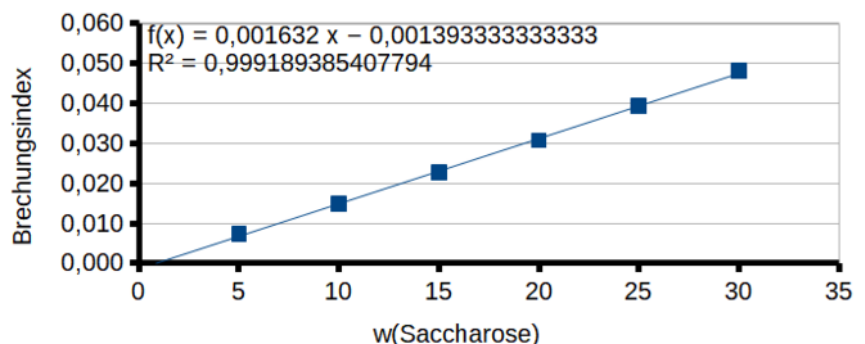
Zur einfacheren Interpretation zieht man es häufig vor, einen linearen Zusammenhang zu erhalten, bei dem ein Gehalt von Null, ein Messsignal von Null erzeugt. Dann sind Messsignal und Gehalt zueinander **proportional**: Liegt beispielsweise der doppelte Gehalt vor, so ist auch das Ergebnis ungefähr doppelt so hoch. Viertelt man den Gehalt, so liefert das Gerät ein Ergebnis, dass nur ca. ein Viertel des ursprünglichen Wertes beträgt. Dies führt auch zu einer Kalibriergerade, die keinen oder nur einen kleinen y-Achsenabschnitt besitzt. Hierfür kann man so verfahren, dass man eine Lösung mit einem Gehalt von Null (**Blindprobe**) misst und das Messergebnis (**Leerwert, Blindwert, Reagenzienleerwert**) von den anderen Messwerten abzieht. Die meisten Messinstrumente lassen es zu, dass der Blindwert auf Tastendruck auf Null gestellt wird. So-

entfällt das manuelle Abziehen des Wertes von den anderen Messergebnissen. Es gilt zu beachten, dass die Blindprobe alle anderen Stoffe (Puffer, Lösungsmittel, Reagenzien) in der Quantität enthält, wie sie auch in den anderen Kalibrierlösungen vorkommen, außer eben den Analyt. Ist bekannt, dass bestimmte Stoffe den Messwert nicht beeinflussen, z.B. Puffersubstanzen, verzichtet man manchmal der Einfachheit halber, auf deren Anwesenheit in der Blindprobe und setzt nur das Lösungsmittel selbst ein.

Das **Einstellen des Reagenzienleerwertes auf Null** wird auch häufig „*Messen gegen die Referenz*“ oder „*Referenz auf Null stellen*“ o.ä. bezeichnet. Im Biolaborjargon spricht man auch von „*blanken*“, weil eine Blindprobe ohne Gehalt im Englischen *blank solution* heißt.

2. a) Geben Sie bei dem Beispiel von oben bleibend (Aufgabe 1), die Messwerte nach Einstellung des Leerwertes auf Null, in untenstehender Tabelle an.

w(Sac.) in %	Brechungsindex
5	
10	
15	
20	
25	
30	



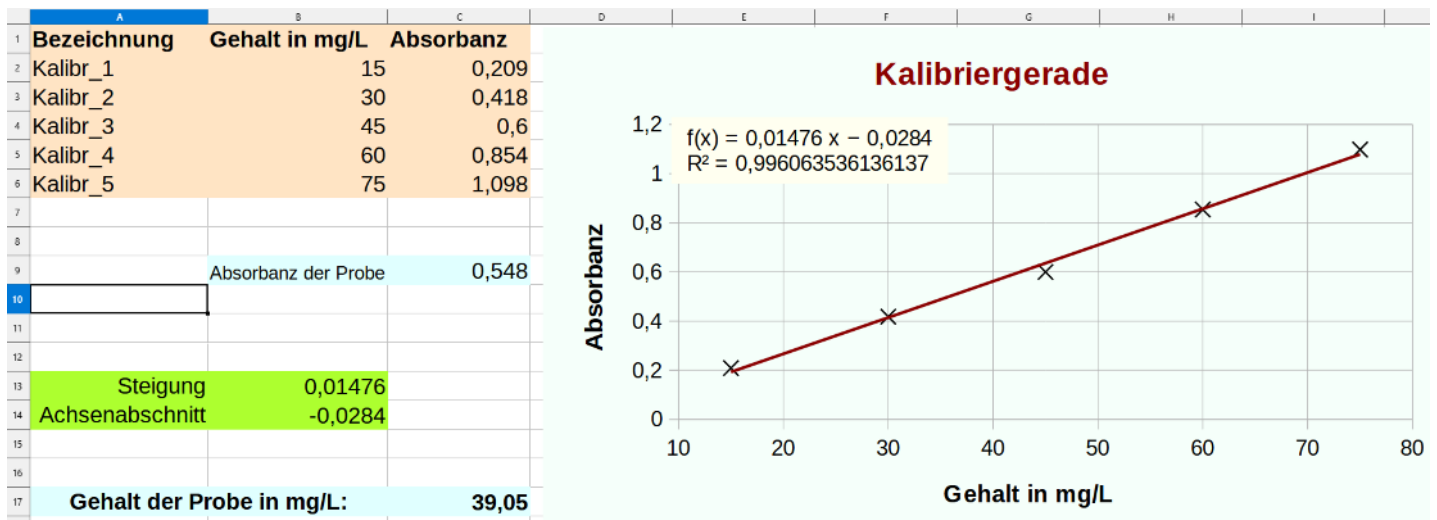
b) Die Probe zeigt jetzt ein Brechungsindex von 0,0181. Zeigen Sie, dass dasselbe Ergebnis wie oben resultiert.

2.1 Kalibriergeraden erstellen mit LibreOffice Calc

Lernvideo für diese Aufgabe hier: <https://youtu.be/YYPCKRYQf-w>



Beispiel einer Kalibrierung (incl. Regressionsgerade):



2.2 Vorgehensweise zur Erstellung mit LibreOffice Calc

Zuerst erstellt man eine Tabelle mit den Messpunkten. Spalte links: Gehalt (z.B. mg/L oder % o.ä.). Spalte rechts daneben: Messwert (z.B. Absorbanz, Dicht o.ä.). Anschließend in Menüleiste durchklicken: → Einfügen → Diagramm erstellen → XY-Streudiagramm → Datenbereich angeben → Diagramm fertig stellen lassen.

Durch Doppelklick auf das Diagramm mit anschließendem Rechtsklick auf einen Datenpunkt kann man sich eine **Trendlinie einfügen** (= Kalibriergerade) und auch die Geradengleichung anzeigen lassen. Weitere Möglichkeiten betreffen das Verlängern der Gerade über den ersten und letzten Messpunkt hinaus. Lassen Sie auch das **Bestimmtheitsmaß (R²)** anzeigen. Es ist ein Maß, wie gut der lineare Zusammenhang ist. Idealwert bei absolut linearem Zusammenhang: 1,0000.

Weitere nützliche Funktionen in **Libreoffice Calc** sind **STEIGUNG (SLOPE)** und **ACHSENABSCHNITT (INTERCEPT)**, mit denen man sich diese Werte der Geradengleichung in Zellen anzeigen lassen kann. So können Sie z.B. zum Weiterrechnen benutzt werden.

Aufgabe:

- Erstellen Sie ein entsprechendes Kalibrierdiagramm mit Ihren Daten aus dem Praktikum (Alternative auf Lehreranweisung hin: Daten vom Beispiel oben nutzen).
- Berechnen Sie den Gehalt der Probe mit dem Taschenrechner und der Geradengleichung der Näherungsfunktion.

2.3 Kalibriergerade ermitteln mit Taschenrechner

Die meisten wissenschaftlichen Taschenrechner können Kalibriergeraden (d.h. die Steigung und den y-Achsenabschnitt) anhand von Wertepaaren ermitteln. Prüfen Sie für Ihr Taschenrechner-Modell die Anleitung anhand folgender Werte:

- **Beispiel für X/Y-Wertepaare:** 25/0,245 50/0,480 75/0,738 100/0,985 125/1,230
- **Ergebnisse: Achsenabschnitt:** $-6,9 \cdot 10^{-3}$ **Steigung:** $9,9 \cdot 10^{-3} \Rightarrow y = 9,9 \cdot 10^{-3} \cdot x - 6,9 \cdot 10^{-3}$ $R^2 \approx 0,999845$

2.3.1 Casio, z.B. fx-85, fx-991 etc.

- Mit **MODE** in den STAT-Modus wechseln. Anschließend $A+BX$ auswählen (Geradengleichung)
- Wertepaare eingeben. Am Ende mit der **AC**-Taste („All Clear“) die Dateneingabe beenden.
- Mit **SHIFT** **1** in (Zweitfunktion über der Taste 1) in das Statistik-Menü wechseln und *Reg* für Regressionsanalyse auswählen. Im Untermenü kann man sich A (Achsenabschnitt) und B (Steigung) der Geradengleichung anzeigen lassen. Quadriert man den Wert von r, erhält man das Bestimmtheitsmaß R^2 anzeigen lassen.

2.3.2 Casio **ClasWiz**-Modelle

- Mit **MODE** oder **MENU** den STATISTIK-Modus aufrufen. Anschließend $A+BX$ auswählen (Geradengleichung).
- Wertepaare eingeben. Am Ende mit der **AC**-Taste („All Clear“) die Dateneingabe beenden.
- Unter **Optn** „Regression“ auswählen. Werte werden angezeigt. Quadriert man den Wert von r, erhält man das Bestimmtheitsmaß R^2 .

2.3.3: Casio-Modelle der Reihe **MS**., z.B. fx-82MS, fx-991MS, fx-100MS, fx-350MS

- Speicher leeren und Reset (clear) : „CLR“ durch **SHIFT** **MODE** auswählen. Danach mit **MODE** **REG** regression auswählen und im Untermenü dann **LIN** leere Regression.
- Wertepaare eingeben: Zuerst X-Wert tippen, unmittelbar danach als Trennsymbol das Hochkomma: **↵** (neben „M+“). Jetzt den dazugehörigen Y-Wert eintippen. Unmittelbar danach mit **M+** das Wertepaar in den Speicher (**M**emory) befördern. Evtl. wird danach die Anzahl der vorhandenen Wertepaare im Speicher angezeigt. Für alle Wertepaare wiederholen!
- Mit **SHIFT** **2** in (Zweitfunktion über der Taste **2**) in das Statistik-Menü (*S-VAR*) wechseln. Im Untermenü kann man A (Achsenabschnitt) und B (Steigung) der Geradengleichung auswählen und mit **=**-Taste anzeigen lassen. Mit **AC** Anzeige beenden und ggf. wieder ins *S-VAR*-Menü wechseln. Quadriert man den Wert von r, erhält man das Bestimmtheitsmaß R^2 .

2.3.4 Texas Instruments, z.B. TI-30X Plus

- Mit **data** erst die Werteliste eingeben. Alle x-Werte in einer Spalte (z.B. in L1) eingeben, die dazugehörigen y-Werte in der Nachbarspalte (L2). Jede Eingabe mit **enter** quittieren. Anschließend **clear** drücken.
- Mit **2nd** **data** (Zweitfunktion über der **data**-Taste) in das Statistikmenü wechseln und dort *LinReg* aufrufen.
- Im sich öffnenden Menü überprüfen ob die betreffende Daten-Spalten auch vorausgewählt wurde
- FRQ-Zeile (Häufigkeit) so lassen wie sie ist. Auf **CALC** scrollen und **enter** drücken.

2.3.5 Sharp – EL-9950

- **STAT** drücken. Wertepaare in L1 und L2 eingeben. Dann mit „Quit“ beenden: **2ndF** + **CL**.
- **STAT** drücken und „**REG**“ auswählen (Regressionsanalyse). $A+BX$ auswählen (Geradengleichung). **ENTER**

2.3.6 Sharp - EL-531

- Mit **MODE** den STATISTIK-Modus aufrufen (**1** drücken) . Dann „*LINE*“ auswählen (linear).
- Wertepaare eingeben: X-Wert des ersten Wertepaares eingeben und **STO** drücken (store). Jetzt dazugehörigen y-Wert eingeben und **M+** drücken. (Anzeige der erfassten Datenpunkte: „DATA SET = 1“). Alle weiteren Wertepaare genauso eingeben: Nach X-Wert **STO** drücken, nach dazugehörigem y-Wert **M+**.
- **ON/C** drücken („clear“). Achsenabschnitt a anzeigen: **RCL** **(**. Steigung b anzeigen: **RCL** **)**
- r anzeigen: **ALPHA** **÷** **=**. Für das Bestimmtheitsmaß (r^2) muss dieser Wert noch quadriert werden.
- Mit **MODE** wieder in den normalen Modus zurückkehren.