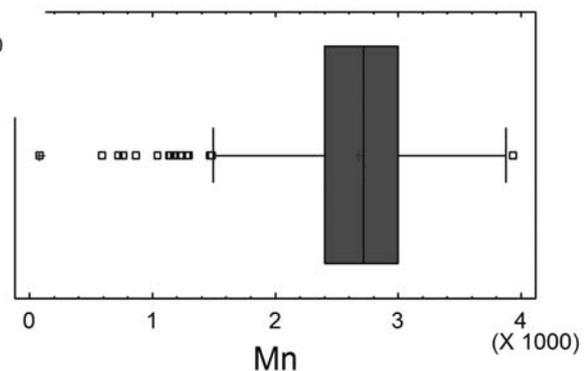
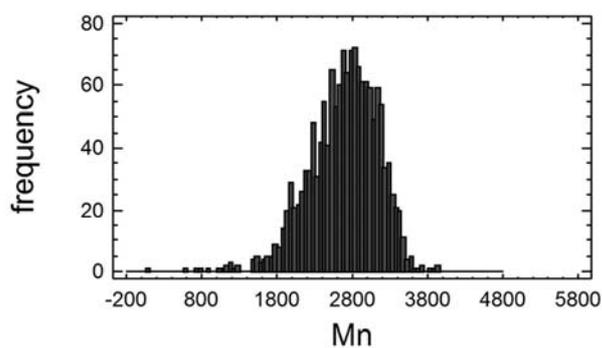


# Einzelfunkenanalyse – alternative Auswertungsmethoden

- Schiefe Verteilungen
- Korrelierte Daten
- „Neuigkeiten“: robuste Statistik, Zeitreihenanalyse, multivariate Regelkarten
- Daten:
  - 2 Proben wurden in Linz mehrfach auf die Elemente S, Ca, Mg, Al und Mn analysiert
  - Je 1500 Werte pro Element und Run

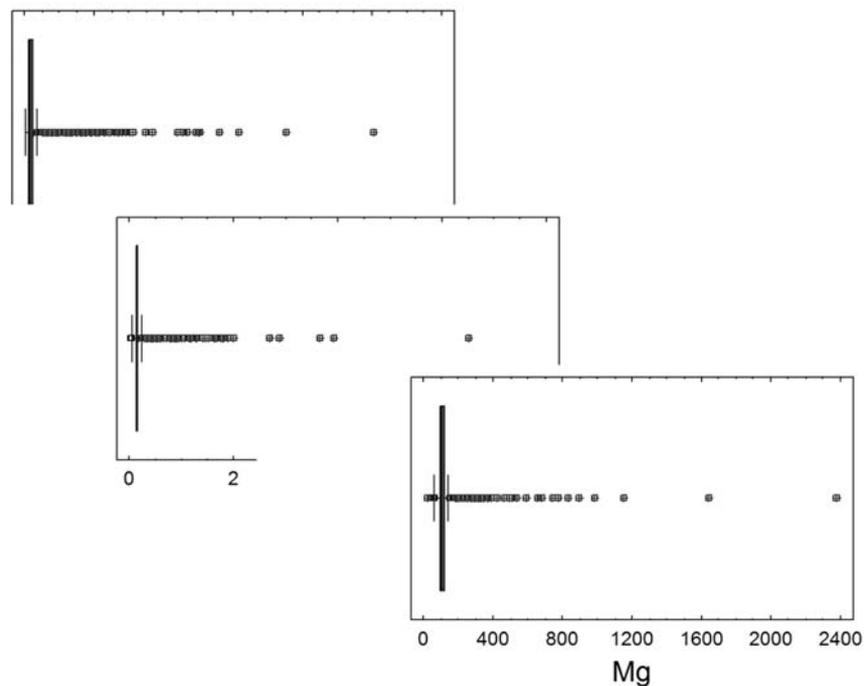
W. Wegscheider@Leoben 2013

Mn ist links schief ....  
.... alle anderen rechts schief



W. Wegscheider@Leoben 2013

.... alle anderen Elemente rechts schief



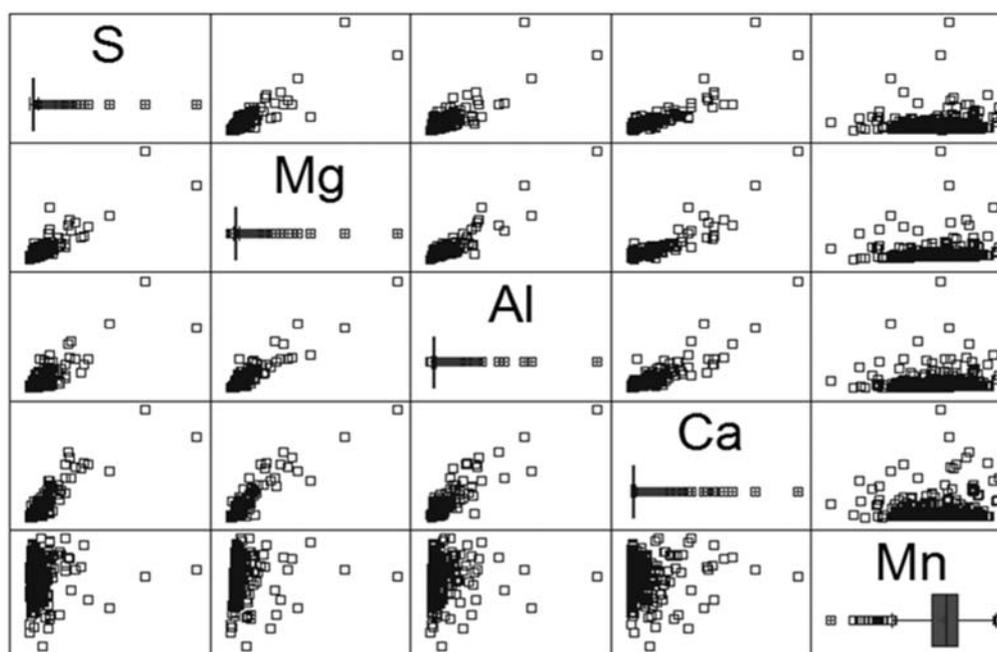
W. Wegscheider@Leoben 2013

## Cut-off

- Die Schiefe der Verteilung lässt eine Wahl des Cut-offs auf Basis einer Normalverteilung NICHT zu
- Alternative:
  - robuste Statistik
- Limit aus den Box-and-Whisker Plots abzuleiten

W. Wegscheider@Leoben 2013

# Korrelationsstruktur:



W. Wegscheider@Leoben 2013

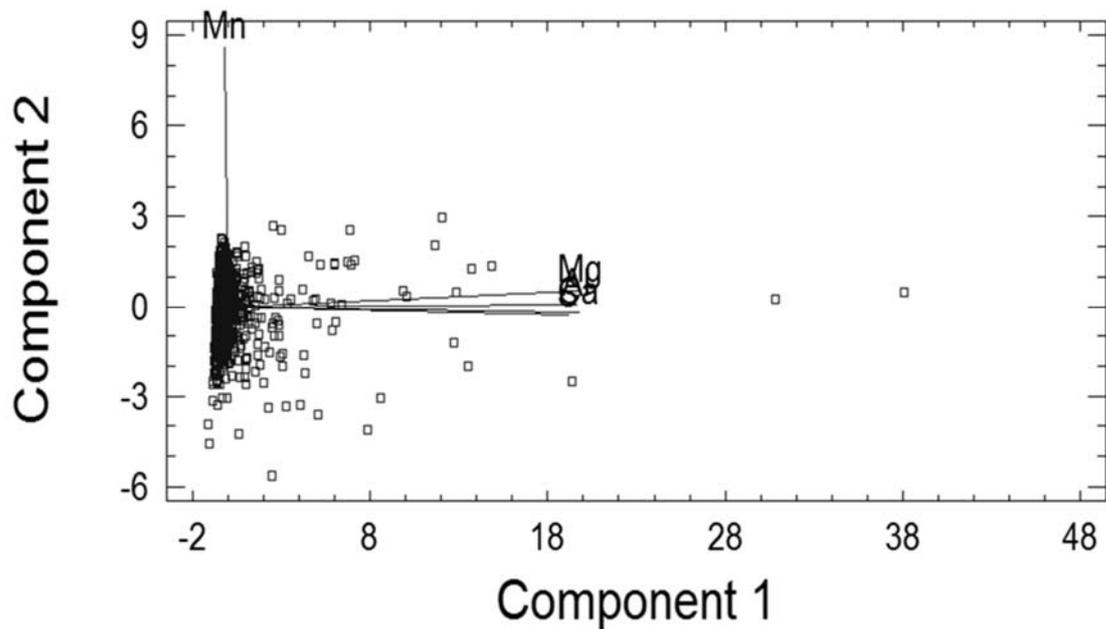
# Korrelationsstruktur: quantitativ

	S	Mg	Al	Ca
S		0,8646 ( 1500) 0,0000	0,8248 ( 1500) 0,0000	0,8780 ( 1500) 0,0000
Mg	0,8646 ( 1500) 0,0000		0,9257 ( 1500) 0,0000	0,8992 ( 1500) 0,0000
Al	0,8248 ( 1500) 0,0000	0,9257 ( 1500) 0,0000		0,8972 ( 1500) 0,0000
Ca	0,8780 ( 1500) 0,0000	0,8992 ( 1500) 0,0000	0,8972 ( 1500) 0,0000	
Mn	-0,0382 ( 1500) 0,1387	0,0450 ( 1500) 0,0812	-0,0046 ( 1500) 0,8576	-0,0321 ( 1500) 0,2134

W. Wegscheider@Leoben 2013

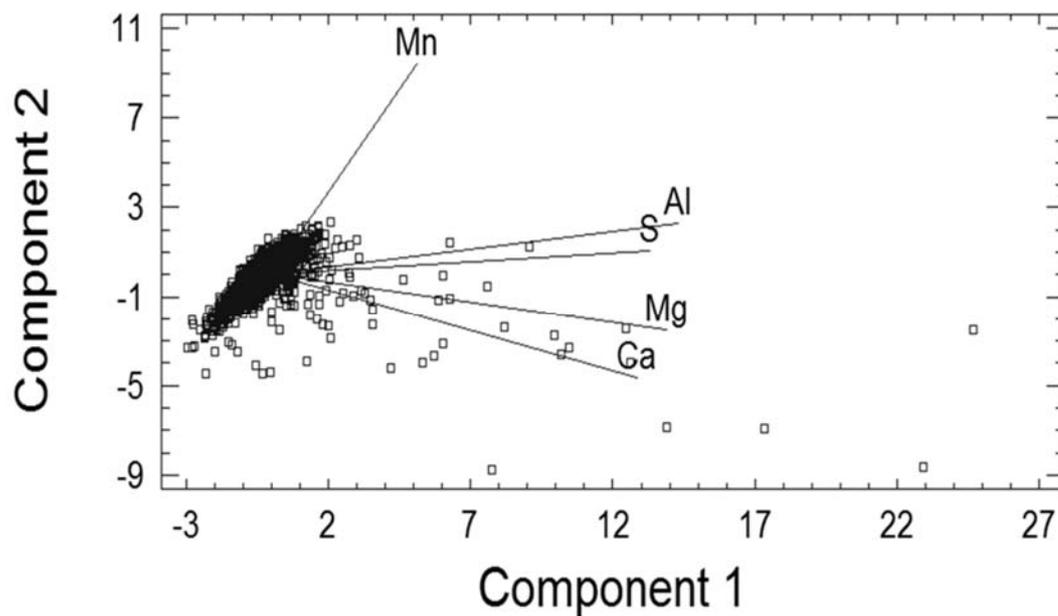
# Hauptkomponentenanalyse: Biplot

..... wie unabhängig sind die Daten?



W. Wegscheider@Leoben 2013

# Einzelfunken V27



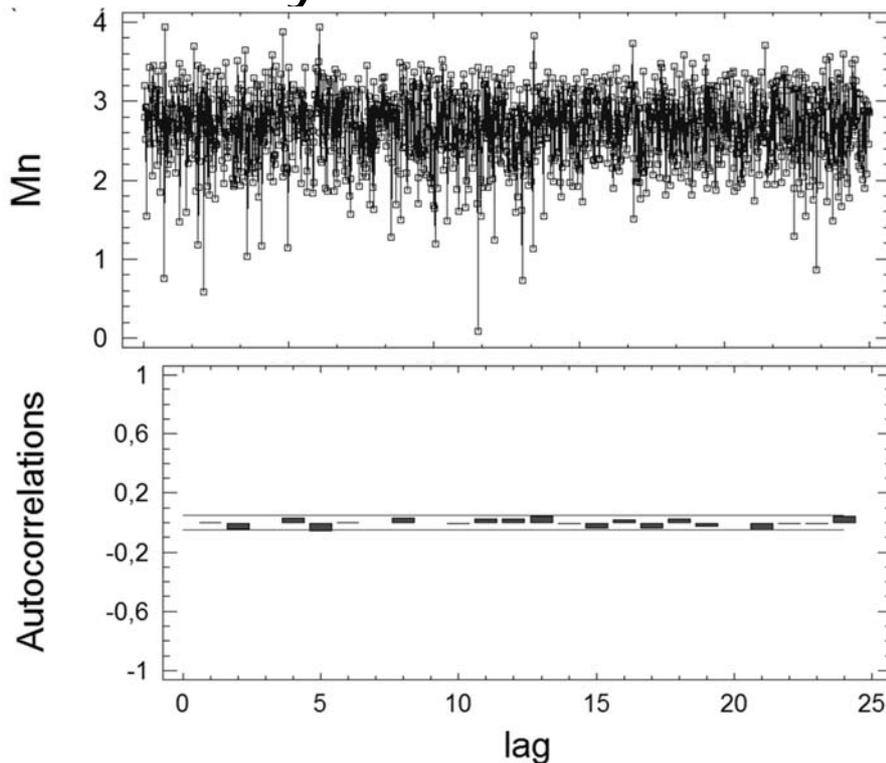
W. Wegscheider@Leoben 2013

# Korrelationen V27

	S	Mg	Al	Ca
S		0,4421 ( 1500) 0,0000	0,4796 ( 1500) 0,0000	0,5719 ( 1500) 0,0000
Mg	0,4421 ( 1500) 0,0000		0,6803 ( 1500) 0,0000	0,5593 ( 1500) 0,0000
Al	0,4796 ( 1500) 0,0000	0,6803 ( 1500) 0,0000		0,4457 ( 1500) 0,0000
Ca	0,5719 ( 1500) 0,0000	0,5593 ( 1500) 0,0000	0,4457 ( 1500) 0,0000	
Mn	0,3045 ( 1500) 0,0000	0,0129 ( 1500) 0,6166	0,3941 ( 1500) 0,0000	-0,1158 ( 1500) 0,0000

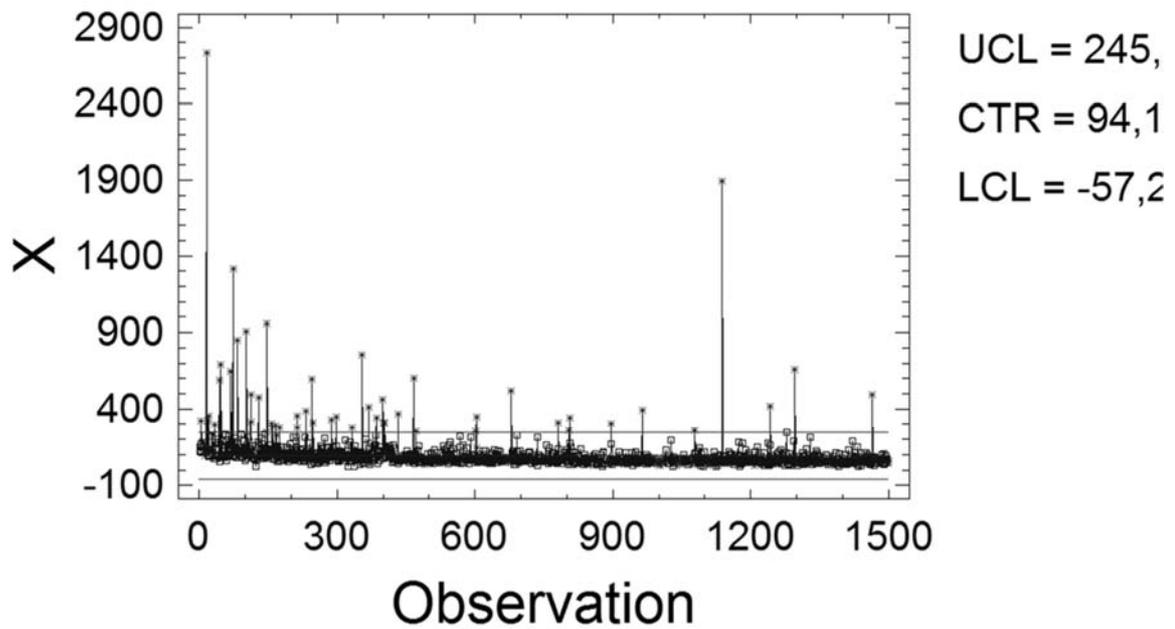
W. Wegscheider@Leoben 2013

# Zeitreihenanalyse mit Autokorrelationen



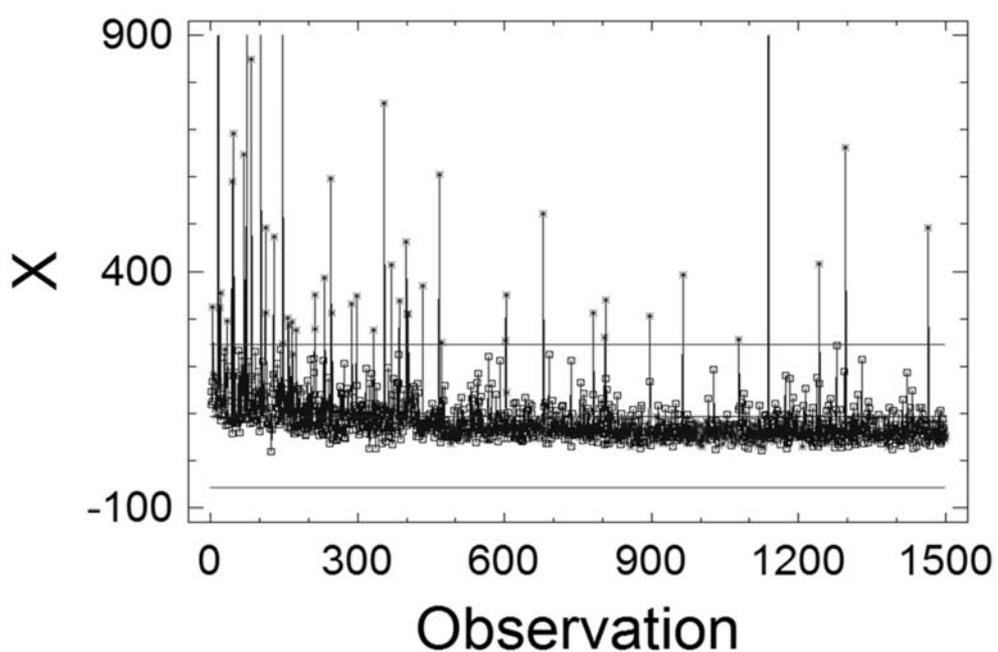
W. Wegscheider@Leoben 2013

## Regelkarte für S



W. Wegscheider@Leoben 2013

## Zoom der Regelkarte für S



W. Wegscheider@Leoben 2013

# Probleme durch Korrelationen

daher:  
Verwendung  
multivariater  
Regelkarten

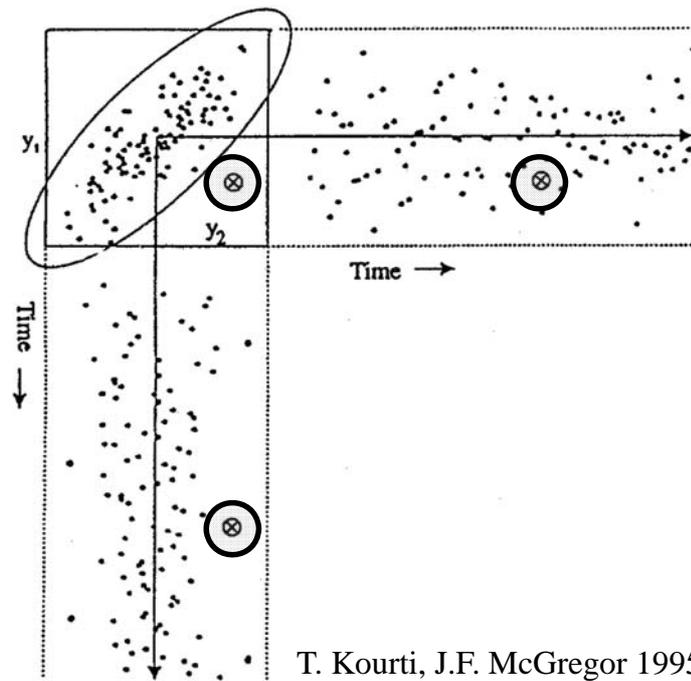


Fig. 1. Quality control of two variables — the misleading nature of univariate charts.

W. Wegscheider@Leoben 2013

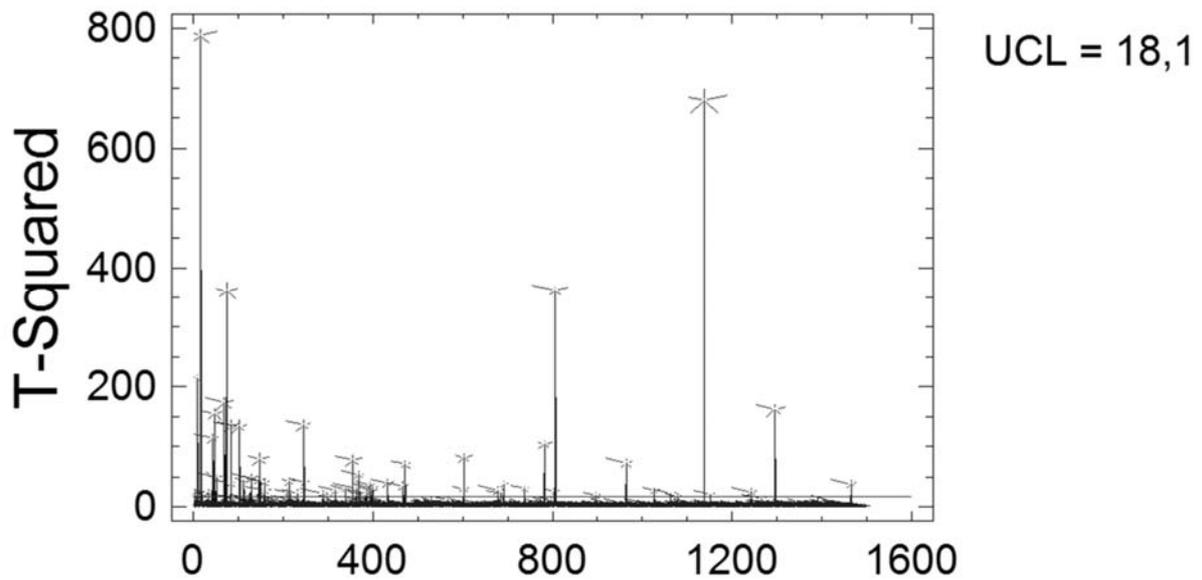
Lösung:  
Multivariate Regelkarte auf Basis der  
Hotelling  $T^2$ -Statistik:

$$T_i^2 = (x_i - \bar{x})^T (X^T X)^{-1} (x_i - \bar{x})$$

mit  $(x_i - \bar{x})$  Abweichung des Einzelwertes vom Mittelwert  
und  $(X^T X)$  Kovarianzmatrix

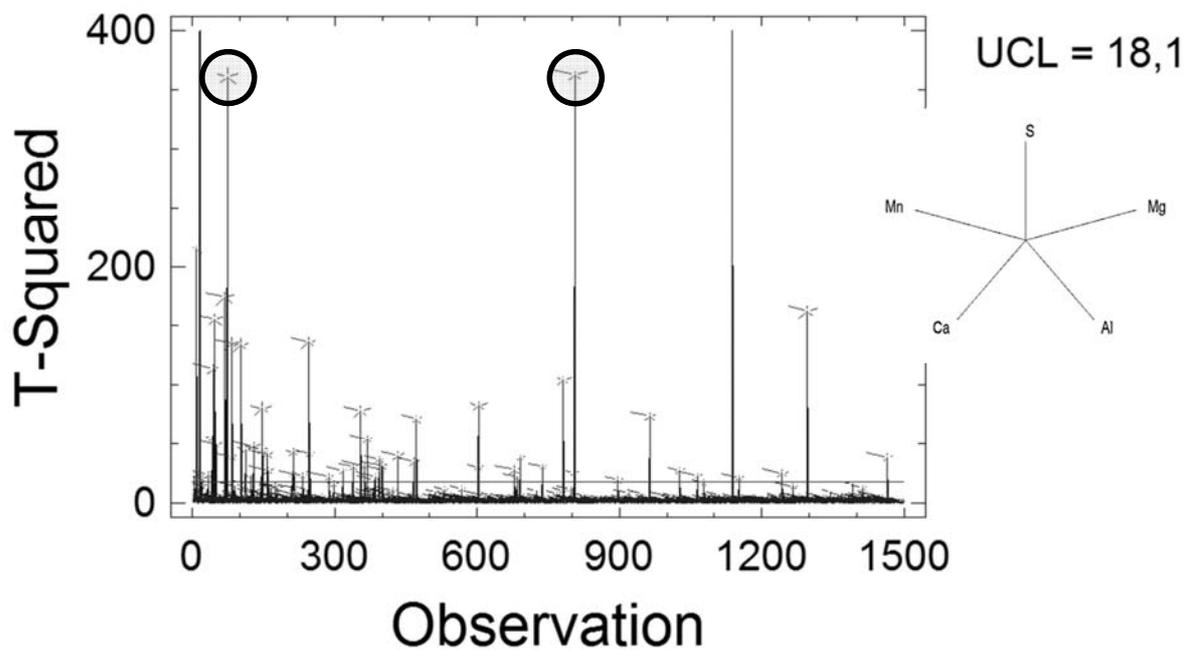
W. Wegscheider@Leoben 2013

# Hotelling T<sup>2</sup>-Statistik:



W. Wegscheider@Leoben 2013

# Elementinformation



W. Wegscheider@Leoben 2013

# Vermeidung der Größeneffekte

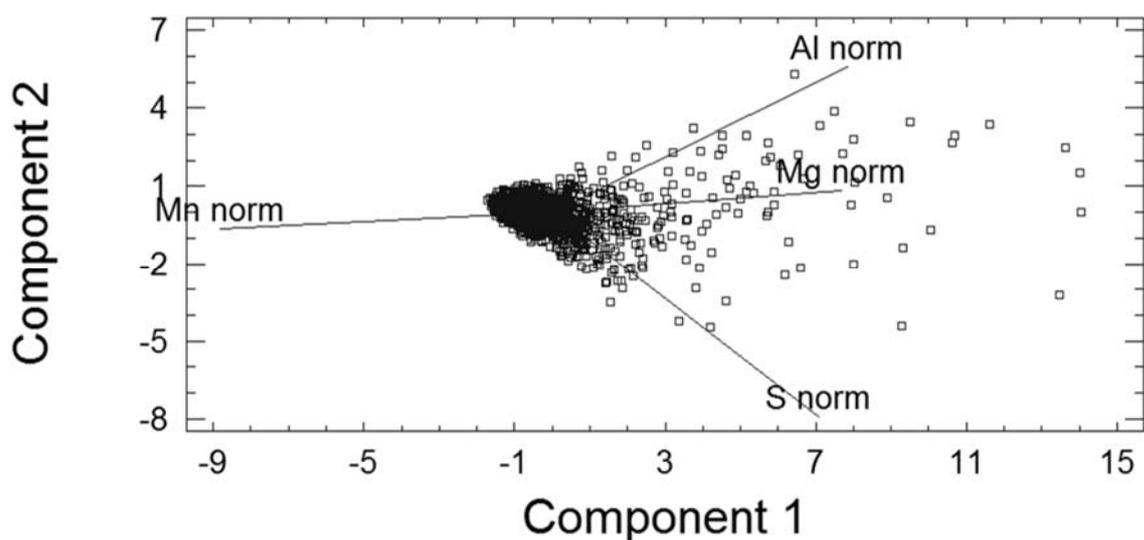
..... zur Betonung der chem. Zusammensetzung

Annahme:

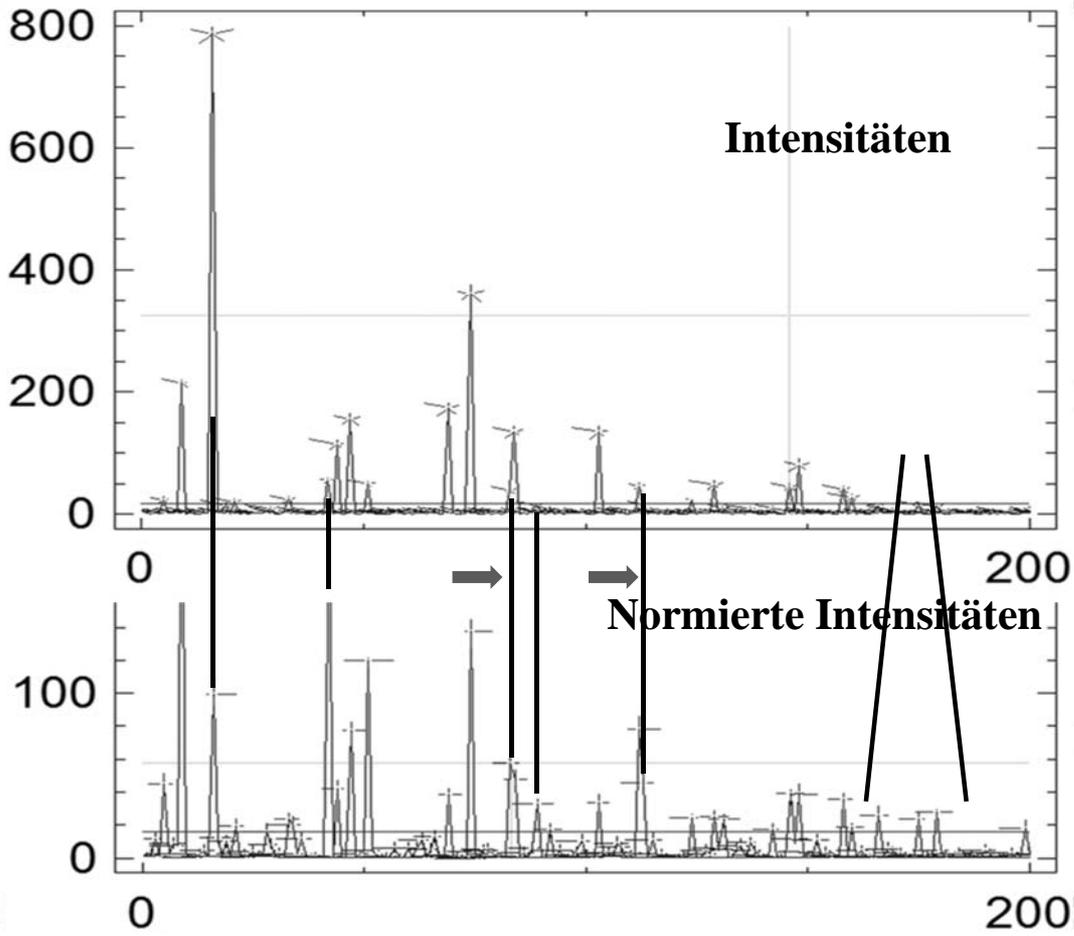
- die Summe der Intensitäten ist proportional der Größe der Einschlüsse

W. Wegscheider@Leoben 2013

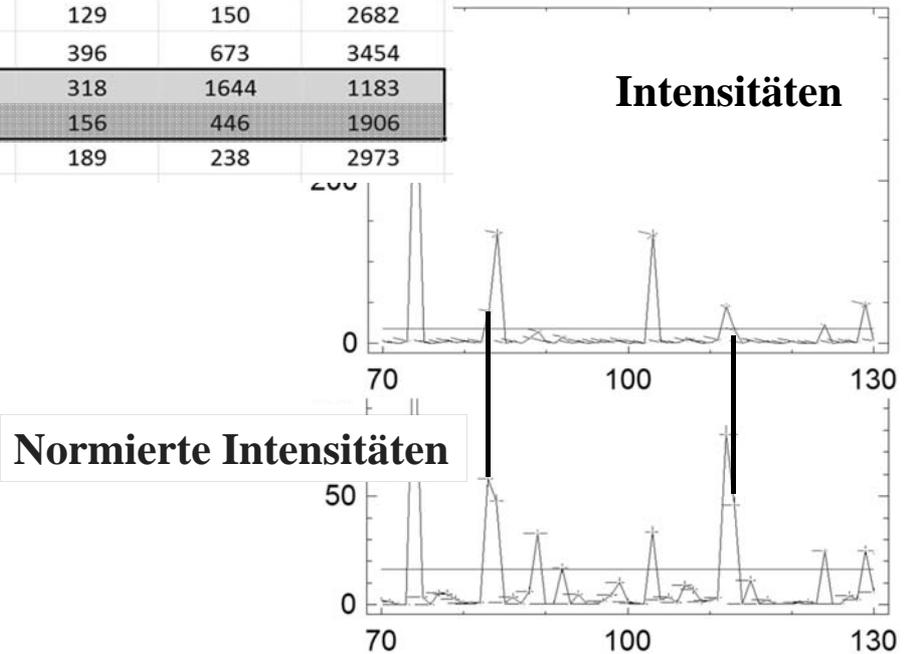
# Normierte Intensitäten auf Gesamtintensität alle Elemente



W. Wegscheider@Leoben 2013



1	S	Mg	Al	Ca	Mn
83	124	131	140	205	3160
84	179	188	1054	887	2484
85	848	514	931	4573	2902
86	105	103	129	150	2682
112	140	150	396	673	3454
113	493	316	318	1644	1183
114	313	133	156	446	1906
115	112	122	189	238	2973



# Einfluss der Normierung auf die Teilchenstatistik



V13	Anzahl ES_S	Anzahl ES_Mg	Anzahl ES_Al	Anzahl ES_Ca	Anzahl ES_Mn
direkt	119	110	139	161	18 + 2
norm	82	66	146	146	147
<b>V27</b>					
direkt	28	94	29	158	19
norm	27	128	31	163	92

W. Wegscheider@Leoben 2013

# Vergleich mit Linzer Statistik

V13	Anzahl ES_S	Anzahl ES_Mg	Anzahl ES_Al	Anzahl ES_Ca	Anzahl ES_Mn
direkt	119	110	139	161	18 + 2
norm	82	66	146	146	147
Linz	85	110	153	152	8
	86	89	157	158	8
	75	118	177	193	9
	91	89	135	121	4
<b>V27</b>					
direkt	28	94	29	158	19
norm	27	128	31	163	92
Linz	29	119	37	167	4
	25	89	26	113	3
	19	86	34	86	0
	27	126	44	121	0

W. Wegscheider@Leoben 2013

# Schlussfolgerungen

- Symmetrievermutung ist ungeeignet zur Auswertung
- Multivariate (gleichzeitige) Betrachtung der Daten gibt einen guten Überblick über die Zusammenhänge
- Multivariate Regelkarten sind empfindlicher zur Detektion kleiner Abweichungen
- Normierung auf die Größe zeigt auch kleine Einschlüsse mit atypischer Zusammensetzung, die sonst nicht auffällig wären
- Genauere systematische Untersuchungen sind natürlich noch erforderlich