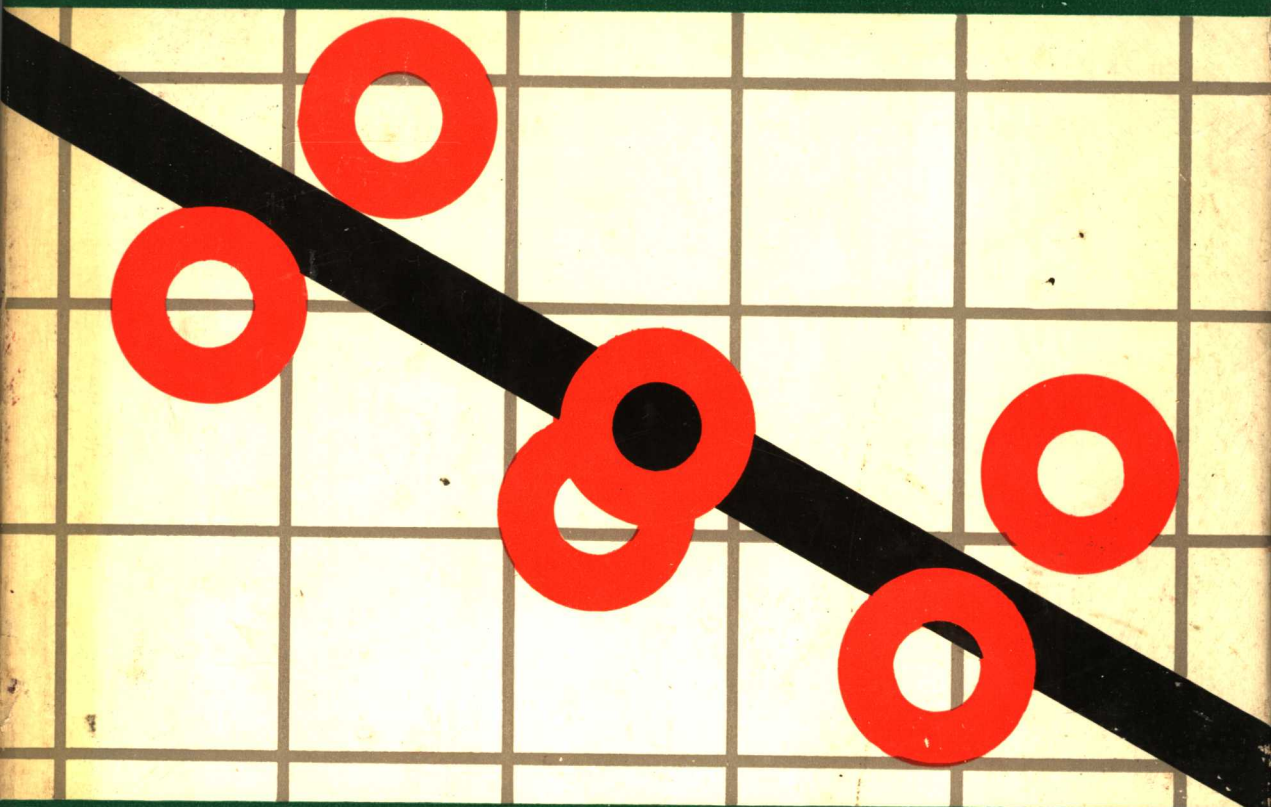




K. ECKSCHLAGER

**Fehler
bei chemischen
Analysen**



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT GEEST & PORTIG K.-G. · LEIPZIG

FEHLER BEI CHEMISCHEN ANALYSEN

VON

ING. KAREL ECKSCHLAGER ScC.

MIT 16 ABBILDUNGEN UND 30 TABELLEN



LEIPZIG 1964

**AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
GEEST & PORTIG K.-G.**

Übersetzung der revidierten tschechischen Originalausgabe

Übersetzer: Dipl.-Chem. Oswald Gürtler, Leipzig

Titel der tschechischen Ausgabe: CHYBY CHEMICKÝCH ROZBORŮ

Erschienen Prag 1961 bei Státní Nakladatelství Technické Literatury

Alleiniger Inhaber der Lizenzrechte für die deutsche Ausgabe:

Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig

© Karel Eckschlager, Prag 1964

Printed in the German Democratic Republic · VLN 276-105/9/64

Gesamtherstellung: Druckerei Fortschritt Erfurt, Werk II

ES 18 C1

Vorwort zur tschechischen Ausgabe

Durch die alltägliche analytische Arbeit wurde ich angeregt, die Frage der Genauigkeit und Richtigkeit der Ergebnisse chemischer Analysen zu studieren. Wenn ich mich auch mit der Problematik der Entstehung von Fehlern und der Bewertung von Analyseergebnissen gründlicher befaßte, als es für die Praxis unumgänglich notwendig war, hatte ich zunächst nicht daran gedacht, eine Sammlung von Erkenntnissen aus der Literatur und von eigenen Überlegungen und Beobachtungen in Buchform herauszubringen. Erst das meinen Vorträgen am Institut für analytische Chemie der Hochschule für chemische Technologie in Prag und in den Seminaren für analytische Chemie der Karls-Universität entgegengebrachte rege Interesse weckte in mir den Gedanken, einen umfassenden Überblick über die Problematik der Fehler bei chemischen Analysen auszuarbeiten. Bei diesen Vorträgen erhielt ich in den Diskussionen von den Kollegen aus Forschung, Lehre und analytischen Laboratorien der Industrie viele Anregungen und zahlreiche Anfragen und korrigierte dabei auch einige meiner Ansichten.

Mit der Frage der Fehler bei chemischen Analysen befassen sich in letzter Zeit zahlreiche Publikationen auf dem Gebiet der analytischen Chemie in der Weltliteratur, so vor allem in den Zeitschriften *Analytica Chimica Acta*, *Analytical Chemistry*, *Zeitschrift für analytische Chemie*, *Журнал Аналитической Химии* und *Collection*. Alle diese Arbeiten lassen sich nach der Aufgabe, die sie sich stellen, in zwei Gruppen einteilen. Die erste behandelt die Fehler der einzelnen analytischen Vorgänge (spezielle Fehlertheorie), die zweite wendet zur Fehler einschätzung rechnerische Methoden an, vor allem die mathematische Statistik (allgemeine Fehlertheorie). Die mathematisch-statistischen Methoden haben ohne Zweifel für die Ermittlung der tatsächlichen Größe der Fehler Bedeutung; die Beseitigung oder Verringerung der Fehler kann jedoch nur auf experimentellem Wege erreicht werden, was die Erfassung der Ursachen ihres Entstehens voraussetzt. Daraus folgt, daß bei der praktischen Bewertung einer bestimmten Analysenmethode die statistische Bearbeitung der gefundenen Ergebnisse und die experimentell gestützte Analyse der Fehlerursachen sich gegenseitig ergänzen müssen.

Es ist die Aufgabe dieses Buches, einesteils einen Überblick über Methoden zu vermitteln, mit deren Hilfe eine objektive Beurteilung der Fehler von Ergebnissen möglich ist, und andererseits zu zeigen, wo die Ursachen der entstandenen Fehler zu suchen sind. Das Buch ist für einen breiten Kreis von Werkträgern in analytischen Laboratorien bestimmt, und aus diesem Grunde wird darin mehr Wert auf gute Verständlichkeit der Ausführungen gelegt als auf eine exakte mathematische Begründung der einzelnen Beziehungen. Da das Buch vorzugsweise für Analytiker geschrieben wurde, habe ich es nicht für nötig erachtet, noch

einmal zu wiederholen, wie die einzelnen Operationen des Analysenganges richtig ausgeführt werden, da diese dem Analytiker längst vertraut sind. Es ist jedoch klar, daß bei unrichtiger und nicht sorgfältiger Arbeitsweise zufriedenstellende Ergebnisse nicht erhalten werden können. Dagegen wurden einige Grundbegriffe der Fehlertheorie und der mathematischen Statistik ausholender erklärt. Dabei war ich nicht bestrebt, sämtliche Methoden der Einschätzung von Analysefehlern aufzuzählen, sondern habe unter diesen Methoden nur solche ausgewählt, die ich auf Grund ihrer Zweckmäßigkeit, ihrer Einfachheit und vor allem wegen ihrer Verwendbarkeit zur Einschätzung kleiner Ergebnisse als besonders geeignet befunden habe. Auch das Kapitel über die Ursachen der Entstehung von Fehlern behandelt nur einige typische Beispiele dafür, wie die Fehler, die etwa bei den einzelnen Teilarbeiten einer analytischen Methode entstehen können, zu dem Gesamtfehler am Endergebnis führen.

Zum Schluß möchte ich allen denen danken, die am Gelingen der Auflage dieser Arbeit mitbeteiligt waren; vor allem danke ich den Lektoren des Manuskriptes, Ing. VI. ŠTĚPÁNEK und Dr. P. ZUMAN, sowie der Fachredakteurin des staatlichen Verlages für technische Literatur, prom. chem. M. ŠKOLA, für ihre wertvollen Ratschläge, die zum Gelingen des Werkes beigetragen haben. Für die Mithilfe bei der Korrektur danke ich Frau Ing. M. ECKSCHLAGER, die mich auch auf einige Unklarheiten im Text aufmerksam machte. Die Abschrift des Manuskriptes besorgte sehr sorgfältig Frau H. MAREŠ. Zuletzt danke ich allen den Kollegen recht herzlich, die mir in den Diskussionen bei einigen Fragen der Entstehung und Einschätzung von Fehlern chemischer Analysen wichtige Hinweise gaben.

Dezember 1960

DER AUTOR

Vorwort zur deutschen Ausgabe

Es liegt zwar zwischen der tschechischen und der deutschen Ausgabe keine zu lange Zeit, aber trotzdem sind während dieser Zeit einige wichtige Arbeiten über Fehler bei chemischen Analysen erschienen. Auch wenn die deutsche Ausgabe im Vergleich zur tschechischen ein wenig erweitert wurde, war es nicht immer möglich, alle neueren Ergebnisse so zu berücksichtigen, wie es ihnen ihrer Bedeutung nach zukäme.

Meinen herzlichsten Dank bringe ich hiermit Herrn Dipl.-Chemiker O. GÜRTLER für seine Übersetzung zum Ausdruck. Ferner bleibt es für mich eine angenehme Pflicht, der Akademischen Verlagsgesellschaft in Leipzig nicht nur für die sorgfältige Ausstattung des Buches, sondern auch für die Gefälligkeit, mit der sie meine zahlreichen Wünsche erfüllte, meinen Dank auszusprechen. Beim Lesen der Korrekturen war mir ebenfalls wie bei der tschechischen Ausgabe meine Frau, Dipl.-Ingenieur MARCELA ECKSCHLAGER, behilflich. Auch ihr gehört mein Dank.

Januar 1964

DER AUTOR

Inhalt

I. KAPITEL

Allgemeine Untersuchung der Fehler bei chemischen Analysen	7
1. Bedeutung der Ermittlung der Fehler an den Ergebnissen chemischer Analysen	7
2. Fehler, mit denen Ergebnisse chemischer Analysen behaftet sind	7
3. Genauigkeit und Richtigkeit der Ergebnisse chemischer Analysen	9
4. Absolute und relative Fehler	10
5. Allgemeine Fehlertheorie	12
6. Relativer Fehler am Endergebnis chemischer Analysen	14
7. Meßfehler und Fehler beim analytischen Arbeiten	15
8. Einfluß der Meßgenauigkeit und des absoluten Wertes der bestimmten Größe auf den relativen Fehler	16
9. Einfluß der Konstanten k auf den Fehler des Ergebnisses	18
10. Entstehung zufälliger, systematischer und grober Fehler	19
11. Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse chemischer Analysen ..	20
12. Methoden zur Beseitigung von Fehlerquellen bei chemischen Analysen	22

II. KAPITEL

Die Meßverfahren bei chemischen Analysen	24
1. Wägung	24
2. Eichen analytischer Gewichte	26
3. Relative Wägefehler	28
4. Einfluß der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur auf die Wäagegenauigkeit ...	30
5. Abmessen der Lösungen	31
6. Eichen von Meßgefäßen	31
7. Fehler beim Abmessen und Auffüllen von Lösungen	34
8. Einwägen der Analysenprobe	36
9. Faktor der Maßlösung	38
10. Anwendung physikalischer Meßmethoden in der analytischen Chemie	39
11. Günstigste Meßbedingungen	41
12. Genauigkeitskontrolle der Geräte · Eichen und Justieren	43

III. KAPITEL

Spezifische Fehler einzelner analytischer Methoden	45
1. Messen und analytisches Arbeitsverfahren · Spezifische Fehler analytischer Methoden	45
2. Gesetz von GULDBERG und WAAGE	45
3. Titrierfehler bei Neutralisationstitationen	48
4. Titrierfehler bei maßanalytischen Bestimmungen, die auf Komplexbildung beruhen	53

5. Löslichkeit von Niederschlägen · Titrierfehler bei Fällungstitrationen	56
6. Titrierfehler bei Reduktions-Oxydations-Titrationen	59
7. Fehler bei elektrometrischen Titrationen	62
8. Reinheit der Niederschläge	63
9. Temperatur beim Trocknen und Glühen	69
10. Fehler bei spektrophotometrischen und kolorimetrischen Bestimmungen	70
11. Fehler bei elektroanalytischen Bestimmungen	72
12. Fehler bei polarographischen Analysen	73
13. Fehler bei Extraktionsmethoden	75
14. Fehler bei einigen speziellen Trennungsmethoden	76

IV. KAPITEL

Anwendung der mathematischen Statistik	78
1. Anwendung der mathematischen Statistik bei der Einschätzung von Analysenergebnissen	78
2. Wahrscheinlichkeit	79
3. Positive und negative Abweichungen vom richtigen Ergebnis · Binomische Verteilung	80
4. Gaußsche Verteilung · Normales Gesetz der Verteilung zufälliger Fehler	84
5. Parameter des normalen Fehlerverteilungsgesetzes	85
6. Abschätzung des Mittelwertes μ	86
7. Abschätzung des mittleren quadratischen Fehlers σ	89
8. Der mittlere quadratische Fehler des arithmetischen Mittels	94
9. Gaußsches Gesetz und Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von Fehlern bestimmter Größe	98
10. Zuverlässigkeitsintervall	102
11. Studentsche t -Verteilung	106
12. Vergleich von Mittelwert und vorausgesetztem Wert	111
13. Vergleich der nach zwei verschiedenen Methoden erzielten Ergebnisse	112
14. Günstigste Anzahl von Parallelbestimmungen	116
15. Vergleich der Genauigkeit zweier Methoden mit Hilfe des F -Testes	119
16. Ermittlung des Einflusses der bei den Teilvorgängen eines analytischen Verfahrens entstehenden Fehler auf das Endergebnis	121
17. Grobe Fehler und Eliminierung abgelegener Ergebnisse	123
18. Zulässige Differenz zweier Parallelbestimmungen	129
19. Nichtparametrische Methoden	131
20. Sequentialanalyse	136

V. KAPITEL

Graphische und rechnerische Methoden zur Auswertung der Ergebnisse chemischer Analysen	140
1. Eichkurven	140
2. Rechnerische und graphische Interpolation	144
3. Rechnerische und graphische Bestimmung des Wendepunktes	145
4. Lineare Regression	148
5. Verwendung von Nomogrammen	151
6. Das Endergebnis einer chemischen Analyse	155
7. Formulierung der Ergebnisse chemischer Analysen	157
Literatur	160
Sachregister	162

I. KAPITEL

Allgemeine Untersuchung der Fehler bei chemischen Analysen

1. Bedeutung der Ermittlung der Fehler an den Ergebnissen chemischer Analysen

Die derzeitige Entwicklung der chemischen Industrie, vor allem im Zusammenhang mit der Steigerung der Ausbeuten und der Verbesserung der Qualität der Erzeugnisse, ist unvorstellbar ohne eine schnelle und zugleich zuverlässige analytische Kontrolle des gesamten Produktionsprozesses, und zwar vom Rohstoff über Zwischenprodukte bis zum Endprodukt. Von der großen praktischen Bedeutung dieser Kontrollen zeugt übrigens die gegenwärtige breite Entfaltung der analytischen Chemie. So werden immer wieder neue, ständig verbesserte Methoden und Verfahren ausgearbeitet, moderne Geräte und neue Reagenzien eingeführt, für analytische Laboratorien immer vollkommenere Einrichtungen geschaffen und Chemikalien von hohem Reinheitsgrad hergestellt; bewährte Methoden werden standardisiert, so daß die analytische Kontrolle auf einigen Gebieten bereits heute einen hohen Grad der Vollendung erreicht hat. Natürlich ist es nicht möglich, alle Fehler bei chemischen Analysen zu beseitigen; es ist jedoch von Vorteil, wenn man wenigstens die Größe und den Sinn dieser Fehler zu ermitteln in der Lage ist, um sich bestimmte, konkrete Vorstellungen über die Zuverlässigkeit der Ergebnisse machen zu können.

Mit der Vervollkommnung der analytischen Methoden steigen aber auch die Anforderungen an die Arbeiter in analytischen Laboratorien. Heute reicht es schon nicht mehr aus, eine Analyse nach gegebener Arbeitsvorschrift zuverlässig durchzuführen, sondern der Analytiker muß auch die richtige Methode selbst wählen können, und vor allem wird oft von ihm verlangt, daß er das erhaltene Ergebnis richtig einschätzt. Zwar vermag der erfahrene Praktiker nicht selten abzuschätzen, wie weit sein Ergebnis mit dem tatsächlichen Gehalt an dem betreffenden Stoff übereinstimmt, was aber eine völlig subjektive Schätzung ist. Weitaus überzeugender und objektiver ist es jedoch, die Fehler zu berechnen und nicht nur abzuschätzen; die Fehlerrechnungen sind in der Regel nicht so kompliziert, wie man allgemein annimmt.

2. Fehler, mit denen Ergebnisse chemischer Analysen behaftet sind

Die Existenz von Fehlern, mit denen Ergebnisse chemischer Analysen, auch wenn sie noch so sorgfältig und mit den vollkommensten Methoden durchgeführt werden, behaftet sind, läßt sich am besten veranschaulichen, wenn man von ein

und derselben Probe eine Reihe von Parallelanalysen ausführt. Dann erhält man nämlich Ergebnisse, die sich bis auf wenige Ausnahmen voneinander unterscheiden; daraus aber folgt, daß jedes Ergebnis mit einem anderen Fehler behaftet ist als die übrigen [62, 66].

Fehler chemischer Analysen werden gewöhnlich nach der Art, wie sie sich im Ergebnis auswirken, in 1. *zufällige*, 2. *systematische* und 3. *grobe Fehler* eingeteilt.

Zufällige Fehler, mit denen alle Bestimmungen behaftet sind, erscheinen vollkommen unregelmäßig und sind meist klein, so daß sie sich in nur geringen Abweichungen vom richtigen Wert äußern und nur bewirken, daß die Ergebnisse von Parallelanalysen nicht einheitlich ausfallen. Die Ursachen ihrer Entstehung sind zwar nicht genau bekannt, man kann sich aber vorstellen, daß sie als Ergebnis der Einwirkung sehr kleiner und unregelmäßiger Fehler, sogenannter *Elementarfehler*, zustandekommen, die bei den einzelnen Arbeitsgängen des jeweiligen Analysenverfahrens entstehen.

Systematische Fehler hingegen zeichnen sich durch auffällige Beständigkeit aus, d. h., sie beeinflussen das Ergebnis stets in der gleichen Richtung und haben ihre bestimmte Ursache, die z. B. in der Methode selbst liegt, in der schlechten Arbeitsweise des betreffenden Analytikers, in einer Ungenauigkeit der Bestimmungsvorrichtung oder ihrer unrichtigen Anwendung, in dem ungenügenden Reinheitsgrad der verwendeten Reagenzien usw. Oftmals läßt sich der systematische Fehler durch Verbesserung der Arbeitsmethode, durch Anwendung anderer Apparaturen oder Auswechslung bestimmter Teile des verwendeten Gerätes, durch Chemikalien anderer Herkunft oder durch Abziehen des in einem „Blindversuch“ ermittelten Wertes experimentell beseitigen. Zur Einführung bestimmter Korrekturen soll nur in Ausnahmefällen gegriffen werden [12].

Grobe Fehler entstehen zum Unterschied von den beiden vorhergenannten Fehlerarten durch grobes Versehen oder durch geringe Sorgfalt des Analytikers. Sie können auch durch ungünstiges Aufbewahren der Probe, durch schlechte Wahl der Analysenmethode, durch ungenaue Durchführung der richtig gewählten Arbeitsmethode, aber auch durch einen Rechenfehler bei der Auswertung des Analysenergebnisses verursacht werden. Tritt ein grober Fehler auch nur bei einer von mehreren Parallelbestimmungen auf, so kann dadurch die Richtigkeit des Endergebnisses schwerwiegend gefährdet werden. Es ist bemerkenswert, daß in der Laboratoriumssprache gerade die groben Fehler als „Fehler“ bezeichnet werden, während man Bestimmungen, die nur mit zufälligen Fehlern behaftet sind, „gut verlaufend“ nennt und von Bestimmungsmethoden, denen systematische Fehler anhaften, als von höhere bzw. niedrigere Werte liefernden Methoden spricht.

Vom praktischen Gesichtspunkt aus ist es zweckmäßig, die Fehler, nach CRUMPLER und YOE [4], in *korrigierbare* und *nicht korrigierbare* Fehler einzuteilen. Für die in diesem Buch behandelten Fehler chemischer Analysen ist es wichtig, die Korrigierbarkeit einiger systematischer Fehler, und zwar auf experimentellem Wege, zu untersuchen. Eine ähnliche Klassifikation wurde von NALIMOV [27] angeführt.

Im übrigen ist es — wie später gezeigt wird — nicht möglich, eine absolute Klassifikation der Fehler, mit denen Ergebnisse chemischer Analysen behaftet sind, vorzunehmen. Die oben genannte Einteilung erleichtert jedoch später die Anwendung der Methoden der mathematischen Statistik und die Entscheidung

bei der Auswahl der einzelnen statistischen Untersuchungen [12, 17, 27, 39, 55, 56, 64].

3. Genauigkeit und Richtigkeit der Ergebnisse chemischer Analysen

Bei der Bewertung der Endergebnisse müssen 1. ihre *Genauigkeit* und 2. ihre *Richtigkeit* beurteilt werden [15].

Als *genau* wird ein Ergebnis angesehen, das als Durchschnittswert aus mehreren Parallelbestimmungen errechnet wurde, die untereinander gut übereinstimmen. Als *richtig* gilt ein Ergebnis, wenn es mit dem wahren, tatsächlichen Wert gut übereinstimmt (wenn es nicht mit systematischen Fehlern behaftet ist). Die

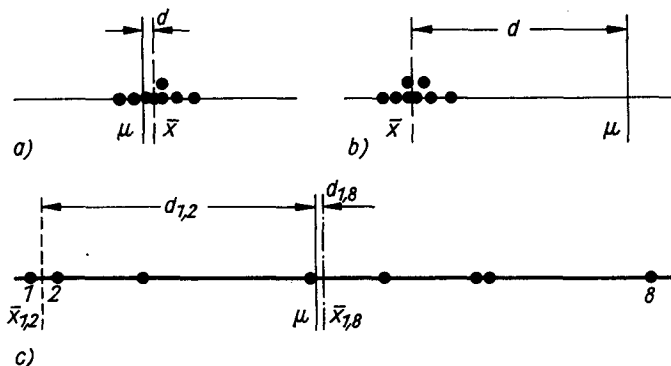


Abb. 1. Genauigkeit und Richtigkeit von Analysenergebnissen

- Die Ergebnisse sind genau und richtig; μ ist der wahre Wert, $\bar{x}$ ist das Mittel der gefundenen Ergebnisse
- Die Ergebnisse sind genau, aber nicht richtig; d ist ein systematischer Fehler
- Die Ergebnisse sind ungenau, aber im Mittel richtig

Begriffe Genauigkeit und Richtigkeit der Resultate werden in Abb. 1 veranschaulicht: Die einzelnen Punkte bezeichnen die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen; die ausgezogene senkrechte Linie (μ) versinnbildlicht den wahren und die durchbrochene den als Durchschnitt der einzelnen Ergebnisse gefundenen Wert ($\bar{x}$). Am vorteilhaftesten sind natürlich diejenigen Methoden, die genaue und gleichzeitig richtige Ergebnisse liefern (Abb. 1a): Hier stimmen die Ergebnisse gut überein, und auch die Differenz zwischen wahren und gefundenem Wert ist klein. Unrichtige, aber genaue Ergebnisse (Abb. 1b) stimmen zwar untereinander gut überein, aber das als ihr Mittel gefundene Endergebnis unterscheidet sich merklich vom wahren Wert (alle Bestimmungen sind mit einem systematischen Fehler behaftet). Ungenaue Ergebnisse (Abb. 1c) liegen um den wahren Wert herum verstreut. Für die Praxis ist es oftmals besser, wenn die Ergebnisse genau sind, aber mit geringeren, systematischen Fehlern behaftet, als wenn die Ergebnisse im Durchschnittswert zwar richtig, im einzelnen aber ungenau sind. Im ersteren Falle nämlich kann ohne weiteres festgestellt werden, daß die gefundenen Werte zum Beispiel höher liegen, und schließlich kann bestimmt werden, um wieviel sich die erhaltenen Werte vom wahren Wert unterscheiden. Im zweiten Falle hingegen kann man nur beurteilen, daß hier der Mittelwert ein wenig zuverlässiges Ergebnis darstellt [38].

Nimmt man zum Beispiel an, daß man bei der Durchführung zweier Analysen gemäß Abb. 1c die Ergebnisse 1 und 2 erhalten würde, so sind beide Analysen scheinbar zwar „gut verlaufen“ — beide Ergebnisse unterscheiden sich voneinander wenig — aber ihr Mittel liegt vom richtigen Wert recht weit entfernt; ganz im Gegensatz dazu würden die Ergebnisse der „schlecht verlaufenen“ Analysen 1 und 8 in ihrem Mittel gut mit dem wahren Wert übereinstimmen. Erhält man jedoch irgendeinen Wert nach Abb. 1b und bestimmt z. B. durch Blindversuch den Wert $d = \mu - \bar{x}$, so ist nach Abzug dieses Wertes das erhaltene Ergebnis nicht nur genau, sondern auch richtig.

4. Absolute und relative Fehler

Als *absoluten Fehler* d irgendeiner Bestimmung bezeichnet man gewöhnlich den Unterschied zwischen dem gefundenen Wert x und dem wahren Wert μ , also

$$d = \mu - x. \quad (1)$$

Das Vorzeichen des absoluten Fehlers ist also positiv, wenn $\mu > x$, und negativ, wenn $x > \mu$ ist; sehr häufig werden Fehler in ihrer absoluten Größe oder ohne Rücksicht auf das Vorzeichen wie folgt ausgedrückt:

$$d = |\mu - x|. \quad (2)$$

Da der absolute Fehler die Differenz zwischen Ergebnis und wahren Wert, ausgedrückt in bestimmten und für beide Größen gleichen Einheiten (z.B. Prozent, Gramm pro Milliliter u. a.), darstellt, ist er selbst eine benannte Zahl, so daß sie z. B. wie folgt bezeichnet werden kann: Absoluter Fehler $d_1 = 0,05\%$ oder $d_2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ mg/ml usw.

Addiert man zum gefundenen Wert den absoluten Fehler, so erhält man nach Formel (1) den richtigen, wahren Wert:

$$\mu = x + d. \quad (3)$$

Der Wert des absoluten Fehlers macht an sich keine Aussage über die Zuverlässigkeit des Ergebnisses: So besteht doch ein Unterschied, ob man bei der Bestimmung von 60% Siliciumdioxid in einem Silicat oder bei der Bestimmung von 0,01% Arsen in einem biologischen Material einen absoluten Fehler von z. B. 0,1% begeht. Im ersten Fall kann das Ergebnis als sehr befriedigend angesehen werden, im zweiten Falle hingegen ist es völlig unbrauchbar.

Als Maß für die Richtigkeit eines Ergebnisses kann bei einigen Beobachtungen der *relative Fehler* herangezogen werden

$$e = \frac{d}{\mu} = \frac{\mu - x}{\mu}, \quad (4)$$

der oftmals, vor allem in der analytischen Praxis, in Prozent ausgedrückt wird:

$$e = \frac{(\mu - x)}{\mu} \cdot 100\%. \quad (5)$$

Den wahren Wert erhält man aus dem gefundenen Wert mit Hilfe des relativen Fehlers nach der Formel

$$\mu = \frac{x}{1 - e} \quad (\text{für } e \neq 1). \quad (6)$$

Ist der Wert für e nach Beziehung (5) in Prozent bekannt, so muß er nach Formel (4) durch Division durch 100 in den Wert e übergeführt werden, damit er in Formel (6) eingesetzt werden kann. Der relative Fehler ist nicht nur ein Maß für die Richtigkeit eines Ergebnisses, sondern ermöglicht dadurch, daß er sowohl als dimensionslose Zahl (4) als auch in Prozent (5) ausgedrückt werden kann, die Richtigkeit von Ergebnissen zu vergleichen, die in unterschiedlichen Einheiten vorliegen.

Die Anwendung des absoluten und des relativen Fehlers zum Vergleich der Richtigkeit zweier Bestimmungen geht aus folgendem Beispiel hervor:

Beim Vergleich der Richtigkeit der Ergebnisse, die bei irgendeinem Metall mit den Werten $\mu_1 = 32,6\%$, $d_1 = 0,31\%$ und einem anderen Metall mit den Werten $\mu_2 = 7,91 \cdot 10^{-3}\%$, $d_2 = 0,63 \cdot 10^{-3}\%$ ermittelt wurden, beträgt der relative Fehler im ersten Fall $e_1 = \frac{0,31}{32,6} \cdot 100\% = 0,95\%$ und im zweiten Fall $e_2 = \frac{0,63 \cdot 10^{-3}}{7,91 \cdot 10^{-3}} \times 100\% = 7,96\%$. Daraus ist zu ersehen, daß die erste Methode ein richtigeres Ergebnis liefert, weil dieses einen kleineren relativen Fehler aufweist — wenn auch der absolute Fehler größer war als im zweiten Falle.

Zieht man den absoluten Fehler d oder den relativen Fehler e als Maß für die Richtigkeit, d. h. für die Übereinstimmung des gefundenen Ergebnisses x mit dem wahren Wert μ , heran, so muß man bedenken, daß beide mit Hilfe des Wertes μ definierten Größen nur als theoretische Begriffe Bedeutung haben, weil der wahre Wert μ in der Praxis nicht bekannt ist. Nur dann, wenn zur Überprüfung einer Analysenmethode irgendeine Standardprobe mit bekanntem Gehalt der Bestandteile analysiert wird (μ ist dann also bekannt), können die Formeln (4) oder (5) angewandt werden. In manchen Fällen — auch wenn der absolute Fehler nicht genau bestimmt werden kann — berechnet man den relativen Fehler so, daß man den Wert μ im Nenner durch den gefundenen Wert x oder besser durch den Mittelwert $\bar{x}$ einiger Parallelbestimmungen ersetzt. Für den absoluten Fehler im Zähler setzt man dann z. B. den durch eine Analyse der Standardprobe erhaltenen Wert oder, wenn Fehler irgendeiner Messung ausgedrückt werden sollen, einen auf Grund verschiedener Erwägungen abgeschätzten Wert ein. Diese Überlegungen über den relativen Fehler ergeben zum Unterschied zur definitiven Formel (4) folgende Beziehung

$$\varepsilon = \frac{d}{x}. \quad (7)$$

Wie noch weiter gezeigt wird, gibt man in der Praxis den relativen Fehler sehr häufig in Prozent an.

Im Zusammenhang mit der Einsetzung des Durchschnittswertes $\bar{x}$ anstelle μ muß darauf hingewiesen werden, daß, indem man bei der Berechnung des absoluten Fehlers in Formel (2) den wirklichen Wert μ durch den Mittelwert $\bar{x}$

ersetzt, man zu einer Beziehung gelangt, die die sogenannten *Abweichungen der einzelnen Bestimmungen vom Mittelwert* liefert:

$$\Delta = |\bar{x} - x|. \quad (8)$$

Die Abweichung vom Mittelwert enthält natürlich überwiegend zufällige Fehler und ist deshalb nur ein Maß für die Genauigkeit, aber niemals ein Maß für die Richtigkeit einer Bestimmung. Denn wenn alle Bestimmungen mit dem gleichen systematischen Fehler behaftet sind, so ist dieser auch im Mittelwert enthalten, und im Wert Δ kommen dann nur die zufälligen Fehler zur Geltung, die aber höchstens die Genauigkeit, jedoch niemals die Richtigkeit des Ergebnisses beeinflussen. Mit dem Begriff Abweichung werden wir uns im Kapitel über die Anwendung der mathematischen Statistik noch näher befassen.

5. Allgemeine Fehlertheorie

Die Beziehungen (1), (4) und in bestimmten Fällen auch (5), die zur Berechnung der absoluten und relativen Fehler dienen, sind gewiß sehr nützlich, reichen aber nicht in sämtlichen praktischen Fällen aus. In der Praxis kommt es mehr auf den Fehler des Endergebnisses an als auf die während der einzelnen Arbeitsvorgänge verursachten Fehler. Die allgemeine Fehlertheorie [16, 28] ermöglicht die Berechnung des Fehlers am Endergebnis: der Fehler wird mit Hilfe einer bestimmten Formel aus dem experimentell gefundenen Wert errechnet. Aus der allgemeinen Fehlertheorie ergeben sich auch sehr wichtige Beziehungen zur Berechnung der absoluten und relativen Fehler einiger Funktionen, die als Summen, Differenzen, Produkte und Quotienten der gemessenen Werte auftreten. Es wurde davon abgesehen, diese Beziehungen abzuleiten, auch wenn dies oft sehr einfach ist, und nur die wichtigsten von ihnen wurden in Tabelle 1 angeführt.

Von der in Tabelle 1 gegebenen Übersicht ist vielleicht am wichtigsten gerade die ganz allgemeine Beziehung, die zur Ermittlung der Fehler einer beliebigen Funktion mit mehreren unabhängigen Veränderlichen dient: *Der absolute Fehler ist danach als das totale Differential dieser Funktion gegeben und der relative Fehler ist gleich dem absoluten Fehler des natürlichen Logarithmus dieser Funktion.* Man muß aber, wenn man den relativen Fehler einer bestimmten Funktion nach einer der in Tabelle 1 angeführten Formeln berechnet, beachten, daß alle Fehler das gleiche Vorzeichen besitzen und sich daher summieren. In der Praxis entstehen hingegen oftmals Fehler mit entgegengesetzten Vorzeichen, die sich dann im Endergebnis untereinander kompensieren: deshalb entspricht der so berechnete Wert einem Maximalwert, den der tatsächliche Fehler zwar annehmen kann, der aber in der Praxis nur in außergewöhnlichen Fällen erreicht wird. Über die Wahrscheinlichkeit, daß sich sämtliche Teilfehler addieren oder daß sie sich zu einem gewissen Grad kompensieren, wird noch im Kapitel IV über die Anwendung der mathematischen Statistik berichtet.

Die wirkliche praktische Bedeutung der allgemeinen Fehlertheorie liegt nicht in der Berechnung der Fehler, sondern im Aufsuchen der Bedingungen, bei denen das Endergebnis den geringsten Fehler aufweist. Es sei hier nur folgendes angedeutet: Aus der Mathematik ist bekannt, daß eine Funktion bei den Werten, bei denen die erste Ableitung nach allen unabhängigen Variablen gleich Null wird, ein Minimum besitzt (notwendige Bedingung). Aus diesem Grunde sucht man zur

Tabelle 1

Berechnung des absoluten und des relativen Fehlers (nach JAKOWLEW)

Die gemessenen, voneinander unabhängigen Werte $x_1, x_2, \dots, x_n$ sind mit absoluten Fehlern $d_{x_1}, d_{x_2}, \dots, d_{x_n}$ behaftet; der relative Fehler an x_1 ist $e_{x_1} = \frac{d_{x_1}}{x_1}$. Der absolute Fehler der Funktion y ist d_y und ihr relativer Fehler ist e_y .

Allgemeine Regel:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \qquad d_y = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \right) d_{x_1} + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \right) d_{x_2} + \dots \qquad e_y = \left(\frac{\partial \ln y}{\partial x_1} \right) d_{x_1} + \left(\frac{\partial \ln y}{\partial x_2} \right) d_{x_2} + \dots$$

Summe und Differenz:

Die absoluten Fehler werden addiert und die relativen Fehler werden nach Formel (4) berechnet.

$$y = x_1 \pm x_2 \qquad d_y = d_{x_1} + d_{x_2} \qquad e_y = \frac{d_y}{y}$$

Produkt mit einer Konstanten:

Der absolute Fehler wird mit der Konstanten multipliziert, der relative Fehler ändert sich nicht.

$$y = a \cdot x \qquad d_y = a \cdot d_x \qquad e_y = e_x$$

Produkt und Quotient:

Die relativen Fehler werden addiert, die absoluten Fehler werden nach Formel (4) berechnet.

$$y = x_1 \cdot x_2; \quad y = \frac{x_1}{x_2} \qquad d_y = e_y \cdot y \qquad e_y = e_{x_1} + e_{x_2}$$

Potenzen und Wurzeln:

Der relative Fehler wird mit dem Exponenten multipliziert.

$$y = x^n \qquad d_y = n \cdot x^{n-1} \cdot d_x \qquad e_y = n \cdot e_x$$

Berechnung der Fehler die erste partielle Ableitung der Funktion nach allen Variablen, setzt diese gleich Null und berechnet daraus die Werte aller Variablen. Diese Lösung sieht zunächst sehr verlockend aus, stellt aber zuweilen, auch von der mathematischen Seite her, ein ziemlich schwieriges Problem dar. Außerdem trifft man verhältnismäßig selten auf eine Beziehung zwischen mehreren Variablen, die sich durch eine so einfache mathematische Funktion mehrerer Variablen ausdrücken läßt. Die Situation wird in der Praxis aber noch dadurch kompliziert, daß das mathematisch bestimmte Minimum durchaus keine physikalische Bedeutung zu haben braucht, so daß es nur in bestimmten Fällen zu einem brauchbaren Ergebnis beiträgt. Zudem bleiben bei den Berechnungen die Meßgenauigkeiten der Instrumente, mit denen die Messungen durchgeführt werden, unberücksichtigt. Es ist deshalb immer notwendig, die Ergebnisse solcher Berechnungen durch logische Erwägungen zu ergänzen und vor allem experimentell zu bestätigen. Natürlich läßt sich die Nützlichkeit der Berechnungen auch dann nicht von der Hand weisen, wenn sie an sich zu keiner endgültigen Lösung führen. In den folgenden Kapiteln werden einige Beispiele aus dem Gebiet der analytischen Chemie angeführt, in denen die günstigsten Meßbedingungen ermittelt werden.

Einzelheiten über die allgemeine Fehlertheorie findet der Leser in dem sehr verständlich geschriebenen Buch von K. P. JAKOWLEW [16].

6. Relativer Fehler am Endergebnis chemischer Analysen

Bei der Durchführung chemischer Analysen, ob auf chemischem Wege (volumetrisch, gravimetrisch) oder nach physikalisch-chemischen Methoden (Polarographie, Spektrophotometrie), wird meist so vorgegangen, daß eine bestimmte Probenmenge eingewogen wird. Diese wird auch Einwaage genannt und sei hier mit x_1 bezeichnet. Mit dieser Einwaage führt man dann den gesamten Analysengang durch und erhält einen bestimmten Wert, z. B. den Verbrauch einer Maßlösung, die Auswaage eines Niederschlages, die Höhe polarographischer Wellen oder eine bestimmte Extinktion. Dieser Wert sei mit x_2 bezeichnet. Das Analyseergebnis ist dann durch folgende Beziehung gegeben:

$$p = k \cdot \frac{x_2}{x_1} \quad (9)$$

Der Wert wird in Prozent ausgedrückt oder, bei der Analyse von Lösungen, als Konzentration (z. B. in g/ml); k stellt eine Konstante dar, wie z. B. Äquivalent oder Umrechnungsfaktor usw. Manchmal jedoch stellt k keine wirkliche Konstante dar, sondern es steckt darin noch ein experimentell ermittelter Wert, wie z. B. der Faktor (Titer) x_3 einer Maßlösung, so daß man erhält:

$$p = x_3 \cdot k' \cdot \frac{x_2}{x_1} \quad (10)$$

Der maximale relative Fehler des Endergebnisses $\hat{\varepsilon}_p$ ist dann gegeben durch die Beziehung

$$\hat{\varepsilon}_p = \varepsilon_{x_1} + \varepsilon_{x_2} + \varepsilon_{x_3} = \sum_1^j \varepsilon_i \quad (11)$$

die sich aus der allgemeinen Fehlertheorie ergibt. Das Symbol $\sum_1^j \varepsilon_{x_i}$ bedeutet die Summe der relativen Fehler aller im Versuch gefundenen und folglich mit Fehlern behafteten Werte. Nimmt man Formel (9) als gültig an, z. B. wenn k den Umrechnungsfaktor einer gravimetrischen Bestimmung, berechnet aus den Atomgewichten, darstellt, so ist j in der Formel (11) gleich 2, weil die Genauigkeit der Atomgewichte so groß ist, daß der Wert ε_{x_3} gegen die Werte ε_{x_1} und ε_{x_2} vernachlässigt werden kann. Es werden dazu also nur ε_{x_1} und ε_{x_2} addiert. Ist aber $k = x_3 k'$, und bedeutet x_3 in Formel (10) z. B. den Faktor einer Maßlösung und k' das Äquivalent, so wird $j = 3$, weil der Fehler bei der Bestimmung des Faktors nicht vernachlässigt werden darf. Es werden deshalb ε_{x_1} , ε_{x_2} und ε_{x_3} addiert. In anderen Fällen wird nicht nur ein Einzelwert verwendet, sondern ganze funktionale Abhängigkeiten, die experimentell ermittelt werden. Diese experimentellen Ermittlungen von funktionalen Abhängigkeiten werden in der Regel so durchgeführt, daß man die Abhängigkeit des Wertes der gemessenen Größe von den Konzentrationen der zu bestimmenden Analysenbestandteile ermittelt und die aus einer Versuchsreihe erhaltenen Ergebnisse gewöhnlich graphisch verarbeitet. Dann muß folgende Beziehung angewendet werden

$$p = \frac{1}{x_1} \cdot f(x_2). \quad (12)$$

Wenn die Funktion $f(x_2)$ wenigstens in einem bestimmten Konzentrationsbereich linear verläuft, kann dort die ganze Funktion durch den Ausdruck $x_3 k' x_2$ ersetzt werden, und es genügt dann ein Vergleich mit einem Standard, wie z. B. bei dem vor allem in der Polarographie als „Methode der Standardzusätze“ bekannten Verfahren. Selbstverständlich ist dann die Richtigkeit des Endergebnisses nicht nur von dem Fehler der bei der Analyse der Probe gemessenen Größe abhängig, sondern auch von den Fehlern, mit denen die Ermittlung der Abhängigkeit der gemessenen Größen von den Konzentrationen der zu bestimmenden Analysenbestandteile behaftet ist, d. h. von den Fehlern der Bestimmung der Proportionalitätskonstanten k' bzw. der gesamten Funktion $f(x_2)$.

Für uns ist vor allem das Ergebnis wichtig, das aus Formel (11) folgt und aus dem Ebengesagten, daß nämlich *der relative Fehler am Ergebnis einer chemischen Analyse gleich der Summe der relativen Fehler aller experimentell gefundenen Werte ist, aus denen das Analysenergebnis berechnet wird.* Das bedeutet natürlich nicht, daß der wirkliche relative Fehler immer diese Werte annehmen muß, sondern besagt vielmehr, daß er im Grenzfall einen Wert annehmen kann, der gleich der Summe der relativen Fehler aller Messungen ist. In Wirklichkeit ist es sehr oft so, daß sowohl positive als auch negative Fehler auftreten, die sich dann gegenseitig kompensieren.

7. Meßfehler und Fehler beim analytischen Arbeiten

In diesem Abschnitt soll den Größen x_1 , x_2 und auch x_3 besondere Aufmerksamkeit geschenkt und es soll dargelegt werden, wie die Werte dieser Größen zu bestimmen sind. Die Größe der Einwaage x_1 ist durch die Arbeitsanleitung gegeben. Der Wert x_1 ist mit einer Genauigkeit bekannt, die der Wägegenauigkeit

entspricht. Bei der Einwaage selbst treten außer den Wägefehlern keine anderen Fehler von Bedeutung auf. Im Gegensatz dazu machen sich bei der Bestimmung von x_2 sowohl die Fehler bei den Messungen geltend, mit denen der Wert x_2 bestimmt wird, wie z. B. Ablesefehler bei Titrationen, bei der Extinktion, an der Höhe polarographischer Wellen u. a., als auch alle Fehler, die bei der Durchführung des analytischen Verfahrens entstehen, wie z. B. in Niederschlägen mitgerissene Verunreinigungen, teilweise Auflösung von Niederschlägen, Titration gegen Indikatoren, die den Äquivalenzpunkt nicht genau anzeigen (sog. Titrationsfehler) u. a.

Aus der Praxis ist bekannt, daß gerade diese während des Arbeitsvorganges auftretenden Fehler, vor allem, wenn es sich um Analysen komplizierter Proben handelt, bei denen verschiedene Teilungen durchgeführt werden müssen, größer sind als die Meßfehler und das vor allem sie die Richtigkeit des Endergebnisses bestimmen.

Der Wert des Faktors x_3 wird gewöhnlich als Verhältnis von vorausgesetztem und gefundenem Wert bestimmt, und das meist ziemlich genau als Mittelwert von Bestimmungen, die selbst nur mit kleinen, zufälligen Fehlern behaftet sind. Aus diesem Grunde wird bei maßanalytischen Bestimmungen oft der relative Fehler des Faktors, ε_{x_3} , praktisch gegen ε_{x_2} und noch mehr gegen ε_{x_1} vernachlässigt, so daß die Beziehung (10) in einigen Fällen, auch bei experimentell bestimmtem Faktor, durch die Formel (9) ersetzt werden kann. Im Gegensatz dazu sind bei physikalisch-chemischen Methoden, die meist Vergleichsmessungen gegen einen Standard darstellen, im Wert des Fehlers ε_{x_3} , der Reinheitsgrad des verwendeten Standards sowie Fehler enthalten, die bei der Bestimmung der Funktion $f(x_2)$ gemacht werden. Deshalb müssen diese Fehler besonders berücksichtigt werden.

Im ganzen kann gesagt werden, daß der Fehler eines Endergebnisses, das mittels chemischer Methoden erzielt wurde, meist aus den Fehlern besteht, mit denen die Bestimmung des Wertes x_2 behaftet ist, d. h. aus der Größe ε_{x_2} . In ihr sind alle Fehler des gesamten Analysenverfahrens enthalten, das zur Bestimmung von x_2 durchgeführt wird. Sehr treffend charakterisierte HILLEBRAND [14] den erstangigen Einfluß der beim Arbeitsvorgang verursachten Fehler auf das Endergebnis einer gravimetrischen Bestimmung gegenüber den Meßfehlern, wenn er sagt, daß der Reinheit und der vollständigen Ausfällung der Niederschläge, die ausgewogen werden, mehr Beachtung zu schenken sei, als der Wägemethode selbst.

Bei physikalisch-chemischen oder rein physikalischen Analysenmethoden ist dagegen der maximale relative Fehler des Ergebnisses hauptsächlich durch die Summe ($\varepsilon_{x_2} + \varepsilon_{x_3}$), d. h. durch die Summe der Fehler der eigentlichen Messung und der Fehler bei der Ermittlung der Abhängigkeit der gemessenen Größen von den Konzentrationen der zu bestimmenden Bestandteile, gegeben.

8. Einfluß der Meßgenauigkeit und des absoluten Wertes der bestimmten Größe auf den relativen Fehler

Im vorangegangenen Abschnitt wurde der Einfluß der relativen Fehler bei der Bestimmung von x_1 , x_2 bzw. x_3 auf den relativen Fehler des Endergebnisses besprochen; nun soll untersucht werden, wodurch die Größe dieses relativen Fehlers bedingt ist.