Vergleich linearer Kurvenstücke zur quantitativen Bestimmung einer Stoffkomponente in der analytischen Chemie

Autor(en): **Dannacher, S. / Dannacher, Sabine**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Thurgauischen Naturforschenden Gesellschaft**

Band (Jahr): **36 (1953)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-594009

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Vergleich linearer Kurvenstücke zur quantitativen Bestimmung einer Stoffkomponente in der analytischen Chemie

Mit Fehlerrechnung

Dr. S. Dannacher, Frauenfeld

(Chemischer Teil von Sabine Dannacher, dipl. nat. ETH, kantonales Laboratorium Zürich)

Ziel der quantitativen analytischen Chemie ist die Bestimmung des prozentualen Gehaltes eines zusammengesetzten Stoffes (Probe) an einer bestimmten, einheitlichen Stoffkomponente. Zu diesem Zweck wird eine bekannte Menge der Probe in Lösung mit einem passenden Reagens umgesetzt. Die Größe des entstandenen Umsetzungsproduktes (z. B. Gewicht des Niederschlages oder Intensität der entstandenen Färbung) gibt ein relatives Maß für die Menge der gesuchten Stoffkomponente.

Das absolute Maß ergibt sich aus dem Vergleich mit entsprechenden Umsetzungsgrößen des reinen Stoffes (Eichsubstanz). Von diesem wird eine Stammlösung von bekannter Konzentration hergestellt. Verschiedene Volumina derselben werden, mit der gleichen Reagensmenge und Lösungsmittel zu dem immer gleichen Gesamtvolumen ergänzt, der Reaktion unterworfen. Die erhaltenen Umsetzungsgrößen y werden als Funktion der entsprechenden Volumina tabellarisch und graphisch dargestellt. Im allgemeinen ergibt sich eine Funktionslinie mit einem geraden Teilstück. Die Meßpunkte des linearen Teilstückes werden nach der Methode der minimalen Summe der Fehlerquadrate ausgeglichen. Die so erhaltene Eichgerade habe einen Abschnitt a_E auf der X-Achse und einen Richtungstangens m_E:

$$a_E = \frac{\Sigma x y \cdot \Sigma x - \Sigma x^2 \cdot \Sigma y}{n \cdot \Sigma x y - \Sigma x \cdot \Sigma y} \qquad m_E = \frac{n \cdot \Sigma x y - \Sigma x \cdot \Sigma y}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

Damit erhält die Eichgerade die Gleichung:

$$y = m_E (x - a_E)$$

Von der zu untersuchenden Probe wird ebenfalls eine Stammlösung gemacht und von dieser werden abgestufte Volumina in gleicher Weise wie

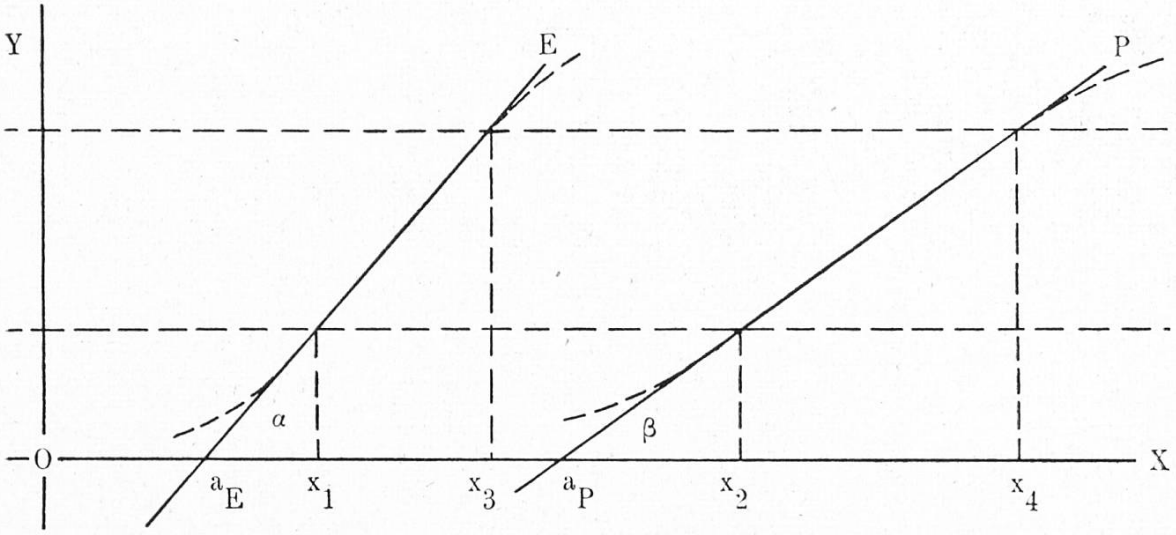
10741

bei der Lösung des reinen Stoffes der Umsetzung unterworfen. Die dabei erhaltenen Umsetzungsgrößen erscheinen als Funktion der den umgesetzten Volumina entsprechenden Mengen der Probe und damit der gesuchten Stoffkomponente und werden wie bei der Eichlinie zur Probelinie ausgeglichen.

Die Gleichung der Probelinie lautet:

$$y = m_P (x - a_P)$$

Die Grundlage des Vergleichs der beiden Linien ist die Tatsache, daß gleichen Umsetzungsgrößen gleiche umgesetzte Stoffmengen entsprechen. Das bisherige Verfahren benützt von der Probelinie nur einen einzigen gemessenen Punkt und nimmt dabei Fehler der zugehörigen Volumina in Kauf, indem man alle Volumina vom 0-Punkt aus, statt von den Schnittpunkten der Geraden mit der X-Achse aus, mißt. Das neue, genaue Verfahren umgeht diese Schwierigkeit; es drückt das Verhältnis der Volumendifferenzen durch das Verhältnis der Richtungstangens der beiden Geraden aus, wie die folgende Figur zeigt:



$$\frac{x_4 - x_2}{x_3 - x_1} = \frac{x_4 - a_p}{x_3 - a_E} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta} = \frac{m_E}{m_P}$$

Nun betrachten wir bei der Probelösung eine Volumeneinheit und setzen $x_4 - x_2 = 1$. Dann ergibt die Proportion das entsprechende Volumen $(x_3 - x_1)$ der Eichlösung:

$$\underline{x_3 - x_1 = \frac{m_p}{m_E}}$$

Der Quotient der Richtungstangens gibt das Volumen $(x_3 - x_1)$ der Eichlösung und den Gehalt des zu bestimmenden Stoffes in einer Volumeneinheit der Probelösung.

Berechnung der mittleren Fehler zur Feststellung der Genauigkeit

1. *Durchschnitt der Fehler der Ordinaten der ausgeglichenen Geraden $y = m\,(x - a)$ bei konstantem m:*

$$f = \pm \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n\,(n-1)}} \qquad \text{(nach bekannten Prinzipien)}$$

Darin sind n die Anzahl der Messungen und $v = y - m\,(x - a)$ die Abweichungen der Meßresultate y von den Ordinaten der Geraden. Gestützt auf $\Sigma v^2 =$ Minimum wird $\Sigma v = 0$ und läßt sich die für alle Fehlerrechnungen notwendige Σv^2 nach der reduzierten Formel berechnen:

$$\Sigma v^2 = \Sigma y^2 + m\,a\,\Sigma y - m\,\Sigma x\,y$$

Zwei Parallele zur Geraden mit vertikalen Verschiebungsbeträgen $\pm 4\,f$ schließen diejenigen beobachteten Punkte aus, deren Genauigkeit unbefriedigend ist.

2. *Fehler F des Richtungstangens m der Geraden:*

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich der absolute Betrag des Totalfehlers T einer Ordinate der Geraden herrührend vom Fehler F des Richtungstangens m und dem Fehler A des Abschnittes a, den die Gerade auf der Abszissenachse erzeugt, nach der Gleichung:

$$T^2 = \left\{ \frac{\delta\,m\,(x-a)}{\delta\,m} \cdot F \right\}^2 + \left\{ \frac{\delta\,m\,(x-a)}{\delta\,a} \cdot A \right\}^2$$

ausgeführt:

$$T^2 = (x-a)^2 \cdot F^2 + m^2 \cdot A^2$$

Dabei ist $m \cdot A = f = \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n\,(n-1)}}$ der Fehler der Ordinaten der Geraden entsprechend der partiellen Differentiation nach a, bei welcher m konstant bleibt. Somit wird:

$$T^2 = (x-a)^2 \cdot F^2 + f^2$$

summiert:

$$\Sigma T^2 = F^2 \cdot \Sigma (x-a)^2 + n \cdot f^2,$$

mit n gekürzt:

$$\frac{\Sigma T^2}{n} = \frac{F^2 \cdot \Sigma (x-a)^2}{n} + f^2$$

nach allgemeinen Formeln wird:

$$\frac{\Sigma T^2}{n} = \frac{\Sigma v^2}{n-1} \quad \text{und} \quad f^2 = \frac{\Sigma v^2}{n\,(n-1)}$$

somit bleibt:

$$\frac{F^2 \cdot \Sigma (x - a)^2}{n} = \frac{\Sigma v^2}{n}$$

daraus:

$$\underline{F = \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{\Sigma (x - a)^2}} = \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{\Sigma x^2 - 2\,a\,\Sigma x + n\,a^2}}}$$

3. *Fehler F_{PE} des Quotienten $\frac{m_P}{m_E}$ der Richtungstangens der Probegeraden und der Eichgeraden.*

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ist:

$$F_{PE}^2 = \left\{ \frac{\delta \frac{m_P}{m_E}}{\delta m_P} \cdot F_P \right\}^2 + \left\{ \frac{\delta \frac{m_P}{m_E}}{\delta m_E} \cdot F_E \right\}^2 = \left\{ \frac{1}{m_E} F_P \right\}^2 + \left\{ - \frac{m_P}{m_E^2} \cdot F_E \right\}^2$$

somit:

$$\underline{F_{PE} = \frac{\sqrt{m_E^2 \cdot F_P^2 + m_P^2 \cdot F_E^2}}{m_E^2}}$$

Beispiel aus der Praxis

Das neue Berechnungsverfahren ist auf colorimetrische Cholesterinbestimmungen in verschiedenen Fetten angewendet worden. Die Umsetzungsgrößen sind Farbintensitäten der Reaktionslösungen, gemessen als Extinktionen mittels eines lichtelektrischen Colorimeters.

Zur Aufstellung der Cholesterin-Eichgeraden sind mit einer Lösung von 100 mg reinem Cholesterin in 100 cm³ Lösungsmittel die folgenden Resultate erzielt worden:

Anzahl der Bestimmungen n = 5	x cm³ Lösung	Extinktion · 10	x · y	x²	y² für Fehler
	0,5	0,81	0,405	0,25	0,6561
	1,0	1,70	1,700	1,00	2,8900
	1,5	2,74	4,110	2,25	7,5076
	1,7	3,08	5,236	2,89	9,4864
	2,0	3,80	7,600	4,00	14,4400
Summe Σ	6,7	12,13	19,051	10,39	34,9801

$a_E = +0{,}115$ Volumeneinheiten
$m_E = 1{,}9807$ Extinktionseinheiten
$\Sigma v^2 = 0{,}0130$
$f = \pm 0{,}0255$
$F_E = \pm 0{,}0382$

Mit Fett aus Nährmittel I, Probe 1 sind 3 verschieden konzentrierte Probelösungen hergestellt und untersucht worden:

Fettlösung g/50 cm³	Bestimmungsstücke für Probegerade		$\frac{m_P}{m_E}$ mg/cm³	$F_{PE} \pm$ mg/cm³	Cholesterin im Fett %
	a cm³	m_P			
1,7708	0,0800	0,8203	0,4115	0,0145	1,16 ± 0,04
3,5380	0,0782	1,7286	0,8671	0,0201	1,22 ± 0,03
5,9657	0,0539	2,5891	1,2987	0,0347	1,09 ± 0,03

Dieses Beispiel wurde mit weiteren publiziert unter dem Titel:

Allgemeine Methode des Ausgleichs- und Berechnungsverfahrens linear verlaufender Umsetzungen. Mit einer Anwendung auf die colorimetrische Cholesterinbestimmung mit Hilfe des Lumetrons. Von S. Dannacher. In Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung, Bern 1952, Band 43, Seite 67.