

Zeitschrift: Mitteilungen der Thurgauischen Naturforschenden Gesellschaft

Herausgeber: Thurgauische Naturforschende Gesellschaft

Band: 36 (1953)

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

Autor: Dannacher, S. / Dannacher, Sabine

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-594009>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://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 :

$$a_E = \frac{\sum xy \cdot \sum x - \sum x^2 \cdot \sum y}{n \cdot \sum xy - \sum x \cdot \sum y} \quad m_E = \frac{n \cdot \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

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

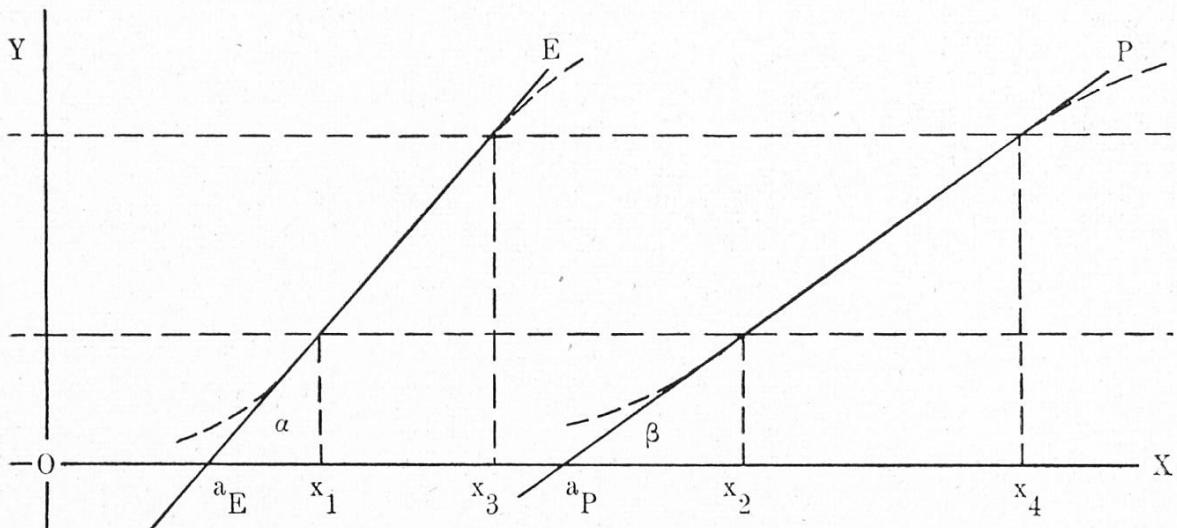
10741
17.5.521

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 benutzt 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 :

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

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 $\sum v^2 = \text{Minimum}$ wird $\sum v = 0$ und läßt sich die für alle Fehlerrechnungen notwendige $\sum v^2$ nach der reduzierten Formel berechnen:

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

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 hervorhend 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 $m \cdot A = f = \sqrt{\frac{\sum v^2}{n(n-1)}}$ 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:

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

mit n gekürzt:

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

nach allgemeinen Formeln wird:

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

somit bleibt:

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

daraus:

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

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:

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

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 $n = 5$	$x \text{ cm}^3$ Lösung	Extinktion $\cdot 10$	$x \cdot y$	x^2	y^2 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

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

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

Fettlösung g/50 cm ³	Bestimmungsstücke für Probegerade		$\frac{m_P}{m_E}$ mg/cm ³	F _{PE} ± mg/cm ³	Cholesterin im Fett %
	a cm ³	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.