Fehlerrechnung

ANALYTIK II
IAAC, TU-BS, 2004

Dr. Andreas Martens
a.mvs@tu-bs.de

Institut f. Anorg.u. Analyt. Chemie,
Technische Universität Braunschweig,
Braunschweig, Germany

EXPERIMENTELLE FEHLER

ANALYTIK II
IAAC, TU-BS, 2004

Signifikante Stellen

Unter signifikanten Stellen wird die kleinste Anzahl benötigter Zahlen verstanden, die ein Ergebnis richtig beschreiben.

SIGNIFIKANTE STELLEN

Allgemeine Regeln:

Alle Zahlen lassen sich als ein Vielfaches von 10^x ausdrücken.

$0.001 = 1/1000 = 1/10^3 = 1 \cdot 10^{-3}$

$0.01 = 1/100 = 1/10^2 = 1 \cdot 10^{-2}$

$0.1 = 1/10 = 1/10^1 = 1 \cdot 10^{-1}$

$1 = 1 \cdot 10^0$

$10 = 1 \cdot 10^1$

$100 = 1 \cdot 10^2$

$1000 = 1 \cdot 10^3$

$$3265 = 3.265 \cdot 10^3$$

$$0.003265 = 3.265 \cdot 10^{-3}$$

SIGNIFIKANTE STELLEN

Allgemeine Regeln:

Alle Zahlen lassen sich als ein Vielfaches von 10^x ausdrücken. Die dann vor 10^x verbleibende Anzahl Ziffern ist signifikant.

$$925 = \underbrace{9.25}_{\text{3 signifikante Stellen}} \cdot 10^2 \qquad 9250 = \underbrace{9.250}_{\text{4 signifikante Stellen}} \cdot 10^3$$

9.25	$\cdot 10^4$	3 signifikante Stellen
9.250	$\cdot 10^4$	4 signifikante Stellen
9.2500	$\cdot 10^4$	5 signifikante Stellen

SIGNIFIKANTE STELLEN

Allgemeine Regeln:

Nullen sind nur innerhalb eines Zahlenwertes oder am rechten Ende einer Zahl signifikant.

$1\boxed{0}6$

$0.01\boxed{0}6$

$0.1\boxed{0}6$

$0.1\boxed{0}6\boxed{0}$

signifikante 0

$$\underbrace{0.0}_{\text{nicht signifikant}}\underbrace{1060}_{\text{signifikant}}$$

SIGNIFIKANTE STELLEN

Allgemeine Regeln:

Messungen sind mit Ungenauigkeiten verbunden. Diese werden als Schwankungen (±) mit angegeben.

$$\underbrace{0.00}_{\text{nicht signifikant}}\underbrace{326}_{\text{3 signifikante Stellen}} \pm 0.00001$$

Der Wert kann also schwanken: 0.00325
0.00327

RECHNEN MIT SIGNIFIKANTEN STELLEN

Addition und Subtraktion

FALL 1

Besitzen alle zu addierenden und/oder zu subtrahierenden Zahlen die gleiche Anzahl signifikanter Stellen, dann erhält auch die Summe die gleiche Anzahl.

$$\begin{array}{rl} & 1.362 \cdot 10^{-4} \\ + & 3.111 \cdot 10^{-4} \\ \hline & \underbrace{4.473}_{\text{4 signifikante Stellen}} \cdot 10^{-4} \end{array}$$

RECHNEN MIT SIGNIFIKANTEN STELLEN

Addition und Subtraktion

Anmerkung:
Bei Additionen und Subtraktionen kann sich unter Umständen die Anzahl der signifikanten Stellen erhöhen, bzw. erniedrigen.

$$\begin{array}{lr} & \overbrace{5.345}^{\text{4 signifikante Stellen}} \\ + & 6.728 \\ \hline & \underbrace{12.073}_{\text{5 signifikante Stellen}} \end{array} \qquad \begin{array}{lr} & \overbrace{7.26}^{\text{3 signifikante Stellen}} \\ - & 6.69 \\ \hline & 0.\underbrace{57}_{\text{2 signifikante Stellen}} \end{array}$$

RECHNEN MIT SIGNIFIKANTEN STELLEN

Addition und Subtraktion

FALL 2 - Die Anzahl signifikanter Stellen eines Ergebnisses (Summe) hinter dem Komma, wird von der Anzahl der Nachkommastellen des Wertes mit der geringsten Anzahl signifikanter Stellen bestimmt.

$$\begin{array}{lr} & 18.9984032 \\ + & 18.9984032 \\ & 83.80 \\ \hline & \underbrace{121.79}_{\text{5 signifikante Stellen, davon 2 Nachkommastellen}}\underbrace{68064}_{\text{nicht signifikant}} \end{array}$$

RECHNEN MIT SIGNIFIKANTEN STELLEN

Addition und Subtraktion

Anmerkung:
Werte > 5 werden aufgerundet,
Werte < 5 werden abgerundet.

$$
\begin{array}{ll}
 & 129.7964035 \\
\Rightarrow & 121.80 \\
\text{aber:} & \\
 & 129.7964035 \\
\Rightarrow & 129.796
\end{array}
$$

RECHNEN MIT SIGNIFIKANTEN STELLEN

Addition und Subtraktion

Fall 3
Werden Werte mit unterschiedlichen Exponenten addiert, so müssen die Exponenten zunächst angeglichen werden.

$$
\left.\begin{array}{rr}
 & 1.632 \cdot 10^5 \\
+ & 4.107 \cdot 10^3 \\
+ & 0.984 \cdot 10^6 \\
\hline
\end{array}\right\} \Rightarrow
\begin{array}{rll}
 & 1.632 & \cdot\ 10^5 \\
+ & 0.04107 & \cdot\ 10^5 \\
+ & 9.84 & \cdot\ 10^5 \\
\hline
 & 11.51 & \cdot\ 10^5
\end{array}
$$

Multiplikation und Division

Die Anzahl signifikanter Stellen des Ergebnisses wird von dem Wert mit der geringsten Anzahl signifikanter Stellen bestimmt.

$$\begin{array}{rl} & 3.26 \cdot 10^{-5} \\ \times & 1.78 \\ \hline & \underbrace{5.80}_{3} \cdot 10^{-5} \end{array} \qquad \begin{array}{rll} & 4.3179 & \cdot 10^{12} \\ \times & 3.6 & \cdot 10^{-19} \\ \hline & \underbrace{1.6}_{2} & \cdot 10^{-6} \end{array} \qquad \begin{array}{rl} & 34.60 \\ \div & 2.46287 \\ \hline & \underbrace{14.05}_{4} \end{array}$$

signifikante Stellen

RECHNEN MIT SIGNIFIKANTEN STELLEN

Multiplikation und Division

Anmerkung

Bei Multiplikationen und Divisionen hat der Exponent keinen Einfluss auf die Zahl signifikanter Stellen.

$$\begin{array}{rll} & 4.3179 & \cdot 10^{12} \\ \times & 3.6 & \cdot 10^{-19} \\ \hline & \underbrace{1.6}_{2} & \cdot 10^{-6} \end{array}$$

signifikante Stellen

Logarithmus und Antilogarithmus

Wiederholung

$y = a^x \Rightarrow \log_a y = x$ einfacher Logarithmus

$y = 10^x \Rightarrow \log_{10} y = x$

$\Rightarrow \lg y = x$ dekadischer Logarithmus

$y = e^x \Rightarrow \log_e y = x$

$\Rightarrow \ln y = x$ Logarithmus naturalis

Logarithmus und Antilogarithmus

Wiederholung

$y = 10^x \Rightarrow \log_{10} y = x$

$y = 10^x \Rightarrow \lg y = x$

y = Antilogarithmus von x

Beispiele:

$100 = 10^2 \Rightarrow \lg 100 = 2$

$0.001 = 10^{-3} \Rightarrow \lg 0.001 = -3$

RECHNEN MIT SIGNIFIKANTEN STELLEN

Logarithmus und Antilogarithmus

Bei Logarithmen richtet sich die Anzahl der signifikanten Stellen nach der Anzahl Ziffern in der Mantisse.

$$\lg 339 = \underbrace{2}_{\text{Charakteristische Größe}}.\underbrace{530}_{\text{Mantisse}} \quad \text{(3 signifikante Stellen)}$$

RECHNEN MIT SIGNIFIKANTEN STELLEN

Logarithmus und Antilogarithmus

Beispiele:

$$\lg 339 = \underbrace{2}_{\text{Charakteristische Größe}}.\underbrace{530}_{\text{Mantisse}} \quad \text{(3 signifikante Stellen)}$$

$$\lg 0.00\underbrace{1237}_{\text{4 signifikante Stellen}} = -2.9076 \qquad \lg \underbrace{3.2}_{\text{2 signifikante Stellen}} = 0.51$$

$$\lg \underbrace{1237}_{\text{4 signifikante Stellen}} = 3.0924$$

$$\text{antilog } 4.\underbrace{37}_{\text{Mantisse}} = 10^{4.37} = \underbrace{2.3}_{\text{2 signifikante Stellen}} \cdot 10^4$$

Fehlerrechnung

Grundsätzlich wird unterschieden zwischen:

- Systematischen Fehlern
- Zufälligen Fehlern

Nicht vergessen:

Die größte Fehlerquelle

sind in der Regel Sie selbst.

Der systematische Fehler
(bestimmter Fehler)

URSACHE: • grundsätzlicher Fehler im Experiment,

• Fehlfunktion im apparativen Aufbau

(falsche Kalibrierung, sonstige Gerätefehler,

z.B. defekte (alte) Lampe)

Merkmal: Systematische Fehler sind reproduzierbar,

ergeben immer einen zu großen, oder

immer einen zu kleinen Wert.

Der systematische Fehler
(bestimmter Fehler)

Beispiel: Ein pH-Meter wird vor dem Gebrauch gegen zwei Puffer (z.B. pH4 und pH7) geeicht. Sind die Puffer nicht genau eingestellt, wird immer ein falsches Ergebnis, entweder zu hoch, oder zu niedrig ermittelt.

pH = 7 (Sollwert) pH = 7,08 (Istwert)

=> alle gemessenen pH-Werte sind 0,08 zu niedrig

Der zufällige Fehler
(unbestimmter Fehler)

URSACHE:
- zufällige Fehlbedienung des Experiments,
- Stromschwankungen,
- menschliches Versagen

Merkmal: zufällige Fehler sind nicht reproduzierbar, sie ergeben zufällig zu große und/oder zu kleine Werte.

Präzision und Genauigkeit
(Exaktheit und Meßsicherheit - Precision and Accuracy)

PRÄZISION: ist ein Mass für die Reproduzierbarkeit eines Experimentes. (z.B. wird für ein Experiment immer wieder der gleiche Wert ermittelt, dann ist es präzise)

GENAUIGKEIT: gibt Auskunft darüber, wie weit ein ermittelter Wert von der Wahrheit abweicht, bzw. abweichen kann. (Ein Experiment kann präzise, also reproduzierbar, aber ungenau sein.)

Absolute Messungenauigkeit
(Unsicherheit - Uncertainty)

ABSOLUTE MESSUNGENAUIGKEIT: das Volumen einer Bürette wird auf Auslauf geeicht. Dabei kann das Volumen leicht variieren (Temperatur, Druck,...). z.B. Volumen: 25 mL ± 0,02 mL.

d.h. das Volumen kann in den Grenzen von 24,98mL bis 25,02 mL schwanken.

Relative Messungenauigkeit
(relative Unsicherheit - relative uncertainty)

RELATIVE MESSUNGENAUIGKEIT: Verhältnis zwischen der absoluten Messungenauigkeit und der vorgegebenen Größe.

$$\text{relative Messungenauigkeit} = \frac{\text{absolute Ungenauigkeit}}{\text{vorgegebene Grösse}}$$

Beispiel: Relative Messungenauigkeit einer Bürette:

Volumen: 25 mL ± 0,02 mL.

$$\text{relative Messungenauigkeit} = \frac{0{,}02\ \text{mL}}{25\ \text{mL}} = 0{,}0008$$

Prozentuale relative Messungenauigkeit
(proz. rel. Unsicherheit - percent relative Uncertainty)

RELATIVE MESSUNGENAUIGKEIT: Verhältnis zwischen der absoluten Messungenauigkeit und der vorgegebenen Größe.

$$\text{proz. rel. Ungenauigkeit} = 100 \times \text{rel. Ungenauigkeit}$$

Beispiel: Prozentuale Relative Messungenauigkeit einer Bürette: Volumen = 25 mL ± 0,02 mL.

$$\text{proz. rel. Messungenauigkeit} = 100 \times 0{,}0008 = 0{,}08\%$$

Vorhersage der Messungenauigkeit
(Propagation of uncertainty)

ADDITION UND SUBTRAKTION (abs. Ungenauigkeit)

Beispiel:

$$\begin{array}{rl} & 1.76\ (\pm 0.03) \leftarrow e_1 \\ + & 1.89\ (\pm 0.02) \leftarrow e_2 \\ - & 0.59\ (\pm 0.02) \leftarrow e_3 \\ \hline & 3.06 \quad (\pm\ e_4) \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} e_4 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2} \\ e_4 = \sqrt{0.03^2 + 0.02^2 + 0.02^2} = \underline{\underline{0.04_1}} \end{array}\right\} \Rightarrow \underline{\underline{3.06\ (\pm\ 0.04)}}$$

abs. Ungenauigkeit

Vorhersage der Messungenauigkeit
(Propagation of uncertainty)

ADDITION UND SUBTRAKTION (relat. Ungenauigkeit)

$$e_4 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + e_3^2}$$

Beispiel:

$$e_4 = \sqrt{0.03^2 + 0.02^2 + 0.02^2} = \underline{\underline{0.04_1}}$$

$$\boxed{3.06\ (\pm\ 0.04)}$$

<u>Prozentuale relative Ungenauigkeit:</u>

$$\left. = \frac{0.04_1}{3.06} \times 100 = \boxed{\underline{\underline{1._3\%}}} \right\} \Rightarrow \underline{\underline{3.06\ (\pm\ 1\%)}}$$

relative Ungenauigkeit

Vorhersage der Messungenauigkeit
(Propagation of uncertainty)

MULTIPLIKATION UND DIVISION

(relative Ungenauigkeit)

$$\%e_4 = \sqrt{(\%e_1)^2 + (\%e_2)^2 + (\%e_3)^2}$$

Beispiel:

$$\frac{1.76(\pm 0.03) \times 1.89(\pm 0.02)}{0.59(\pm 0.02)} = 5.64 \pm e_4$$

Proz. rel. Ungenauigkeit
$\frac{0.03}{1.76} \times 100 = 1._7\%$

$$\frac{1.76(\pm 1._7\%) \times 1.89(\pm 1._1\%)}{0.59(\pm 3._4\%)} = 5.64 \pm e_4$$

$$\%e_4 = \sqrt{(1._7\%)^2 + (1._1\%)^2 + (3._4\%)^2} = 4._0\%$$

relative Ungenauigkeit $\Rightarrow \underline{\underline{5.6_4 \pm 4._0\ \%}}$

Vorhersage der Messungenauigkeit
(Propagation of uncertainty)

MULTIPLIKATION UND DIVISION

(absolute Ungenauigkeit)

Beispiel: $\underline{\underline{5.6_4 \pm 4._0\ \%}}$ Wie groß ist die absolute Ungenauigkeit?

$$4._0\% \times 5.6_4 = 0.04_0 \times 5.6_4 = 0.2_3$$

absolute Ungenauigkeit $\Rightarrow \underline{\underline{5.6 \pm 0.2}}$

(relative Ungenauigkeit $\Rightarrow \underline{\underline{5.6 \pm 4\ \%)}}$

Vorhersage der Messungenauigkeit
(Propagation of uncertainty)

Gemischte arithmetische Operationen

Beispiel: $$\frac{1.76(\pm 0.03) - 0.59(\pm 0.02)}{1.89(\pm 0.02)} = 0.619_0 \pm \;?$$

Wie groß sind absolute und relative Ungenauigkeit?

1. Ausführung von Addition/Subtraktion:

$$1.76(\pm 0.03) - 0.59(\pm 0.02) = \underline{\underline{1.17\ (\pm\ 0.03_6)}}$$

mit absoluter Ungenauigkeit: $$\sqrt{(0.03)^2 + (0.02)^2} = 0.03_6$$

Vorhersage der Messungenauigkeit
(Propagation of uncertainty)

2. Umwandlung in prozentuale relative Ungenauigkeit.

$$\frac{1.17(\pm 0.03_6)}{1.89(\pm 0.02)} = \frac{1.17(\pm 3._1\%)}{1.89(\pm 1._1\%)} = \underline{\underline{0.619_0\ (\pm 3._3\%)}}$$

mit prozentualer relativer Ungenauigkeit $$\sqrt{(3._1\%)^2 + (1._1\%)^2} = 3._3\%$$

3. Umwandlung in absolute Ungenauigkeit.

$$0.03_3 \times 0.619_0 = \underline{\underline{0.02_0}}$$

absolute Ungenauigkeit $\Rightarrow$ 0.619 ($\pm$ 0.02_0)

relative Ungenauigkeit $\Rightarrow$ 0.619 ($\pm$ $3._3$%)

4. Lösung:

absolute Ungenauigkeit $\Rightarrow$ 0.62 ($\pm$ 0.02)

relative Ungenauigkeit $\Rightarrow$ $\underline{\underline{0.62\ (\pm\ 3\ \%)}}$

Vorhersage der Messungenauigkeit
(Propagation of uncertainty)

Exponenten und Logarithmen

$$y = x^a \Rightarrow \%e_y = a(\%e_x)$$

Beispiel:

$$y = \sqrt{x} = x^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \%e_y = \frac{1}{2}(\%e_x)$$

In diesem Fall führt eine 2%ige Ungenauigkeit in x zu einer 1%igen Ungenauigkeit in y.

$$y = \log x \Rightarrow e_y = \frac{1}{\ln 10x}\frac{e_x}{x} \approx 0.43429\frac{e_x}{x}$$

Vorhersage der Messungenauigkeit
(Propagation of uncertainty)

Zusammenfassung

Funktion	Ungenauigkeit
$y = x_1 + x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$
$y = x_1 - x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$
$y = x_1 \cdot x_2$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$

Vorhersage der Messungenauigkeit
(Propagation of uncertainty)

Zusammenfassung

Funktion	Ungenauigkeit
$y = x^a$	$\%e_y = a\ \%e_x$
$y = e^x$	$\frac{e_y}{y} = (\ln 10) e_x \approx 2.3026 \cdot e_x$
$y = \log x$	$e_y = \frac{1}{\ln 10 x} \frac{e_x}{x} \approx 0.43429 \frac{e_x}{x}$
$y = \ln x$	$e_y = \frac{e_x}{x}$
$y = e^x$	$\frac{e_y}{y} = e_x$