

Für die Bewertung der Messung werden zuerst die experimentellen Fehler ermittelt. Die experimentellen Fehler werden in systematischen und zufälligen Fehler eingeteilt. Systematische Fehler sind solche, die sich im Verlaufe statistischer Berechnungen (Kalibrierung) zeigen. Sie werden in Form von Standardabweichung ausgedrückt, welche ein Maß für die Streuung bzw Genauigkeit der Messwerte ist.<sup>1</sup> Die ermittelte Standardabweichung ist  $s_{y,x} = 343 \text{ mV} \cdot \text{s}$ . Es ist üblich, die Standardabweichung  $s_{y,x}$  und die Empfindlichkeit (Steigung der Regressionsgeraden  $m$ ) zu einem gütebestimmenden Kennwert, der Verfahrensstandardabweichung  $s_{x0}$ , zusammenzufassen nach:

$$s_{x0} = \frac{s_{y,x}}{m} \quad \text{Verfahrensstandardabweichung}$$

$$s_{x0} = \frac{343 \text{ mV} \cdot \text{s}}{44.3 \text{ L} \cdot \text{mV} \cdot \text{s/mg}}$$

$$= 7.74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Daraus folgt, dass bei gleicher Standardabweichung das Verfahren die bessere Güte (die geringere Verfahrensstandardabweichung) liefert, dessen Empfindlichkeit  $m$  höher ist.<sup>2</sup> Eine weitere statistische Kenngröße bei der Kalibrierungsbewertung ist die relative Verfahrensstandardabweichung  $V_{x0}$ . Sie bezieht die Verfahrensstandardabweichung  $s_{x0}$  auf die Mitte des Konzentrationsbereiches  $\bar{x}$ . Aus der ermittelten relativen Verfahrensstandardabweichung lässt sich über die Genauigkeit des Messverfahrens Aussagen treffen.

$$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{die relative Verfahrensstandardabweichung}$$

$$= \frac{7.74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}{125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100$$

$$= \%6.2$$

Zufällige Fehler sind hingegen solche, die sich bei der Festlegung statistischer Maßzahlen (Messungen, Beobachtungen) ergeben.<sup>1</sup> Bei der statistischen Auswertung wird sie in Form des Vertrauensbereichs ausgedrückt.

Zur Charakterisierung des Analyts gibt es weitere Kenngrößen, die sich auf die chromatographische Trennung beziehen. Die wichtigste Kenngröße ist Kapazitätsfaktor  $k'$ , welcher für eine erfolgreiche Trennung  $k'$  zwischen 1 und 20 sein soll.<sup>3</sup> Der ermittelte Kapazitätsfaktor der Kaffee-Messung beträgt  $k' = 2.81$ , welcher in diesem Bereich liegt und auf eine gute Gleichgewichtseinstellung hindeutet. Eine andere Kenngröße ist die Standardabweichung  $\sigma$ . Sie entspricht der diffusionsbedingte Bandenverbreiterung des Signals<sup>3</sup>. Die ermittelte Standardabweichung  $\sigma$  der Koffein-Bande ist  $\sigma = 0.3 \text{ min} = 18 \text{ s}$ . Sie stellt für die bewertete Messung einen großen Wert dar. Um die Standardabweichung des Analyten-Peaks zu verringern, kann der Analyt vor der HPLC-Messung säulen-chromatographisch aufgereinigt werden. Da die Kaffee-Probe Verbindungen außer Koffein enthält, die um die Oberfläche der stationären

Phase konkurrieren, wird die Gleichgewichtseinstellung vom Koffein in der Säule durch andere Teilchen erschwert. Dies führt zu einer größeren Standardabweichung.

Wenn das Messergebnis der unverdünnten Kaffee-Probe  $c_{\text{Kaffee}} = 875 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 119 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  mit der „offiziellen“<sup>4</sup> Konzentrationsangabe  $c_{\text{Kaffee}} = 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  verglichen wird, es ist festzustellen, dass es sich bei der Kaffee-Probe um einen gewöhnlichen Morgenkaffee handelt.

## Literatur

- [1] Friedrich Hillebrandt. *Elementare Statistik*. München, 1965.
- [2] URL: [https://www.uni-due.de/imperia/md/content/water-science/ws1314/1351\\_2661\\_ws1314\\_leitfaden\\_auswertung.pdf](https://www.uni-due.de/imperia/md/content/water-science/ws1314/1351_2661_ws1314_leitfaden_auswertung.pdf).
- [3] Daniel Harris. *Lehrbuch der quantitativen Analyse*. Berlin: Springer Verlag, 2010.
- [4] URL: <http://koffein.com/kaffee.html>.