

Algorithmen und Zahlenformate der Metrohm Titrier-Geräte

Einleitung

Das vorliegende Dokument erläutert einige der in der Gerätesoftware verwendeten Algorithmen und Zahlenformate. Es gilt für folgende Titrier-Geräte:

Titrimo 701, 702, 716, 718, 719, 736, 751, 758, 784, 785, 787, 794, 795, 798, 799

KF Coulometer 737, 756, 831 **Titroprocessor** 726, 796

Zahlenformat

In der Software dieser Geräte ist der Standard **IEEE 754** (1985) für binäre Fließkomma-Arithmetik in "single precision" (32 Bit) implementiert.

Rundungsverfahren

Messwerte und Resultate werden, je nach Benutzereinstellung, gerundet dargestellt. Dabei wird der Betrag dieser Zahlen nach folgendem Verfahren arithmetisch gerundet.

Beispiel für Runden auf $n = 3$ Nachkomma-Stellen:

- | | | | |
|-----|-----------------------------|-------------------------------|------------------|
| 1.) | 99.644499 | $\xrightarrow{\cdot 10^n}$ | 99644.499 |
| 2.) | 99644.499 | $\xrightarrow{+0.5}$ | 99644.999 |
| 3.) | 99644.499 | \xrightarrow{cut} | 99644 |
| 4.) | 99644 | $\xrightarrow{\cdot 10^{-n}}$ | 99.644 |

Statistik

Es wird der arithmetische Mittelwert sowie die absolute und relative Standardabweichung von Resultaten RS, Endpunkten EP und Variablen C berechnet:

Mittelwert

$MN_k \{MN_1, \dots, MN_9\}$ von Resultaten $RS_{i,j}$ mit jeweils n Einzelresultaten $\{RS_{1,1}, \dots, RS_{9,20}\}$:

$$MN_k = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n RS_{1,i}$$

Absolute Standardabweichung

$Sabs_k \{Sa_1, \dots, Sa_9\}$ von Resultaten $RS_{i,j}$ mit jeweils n Einzelresultaten $\{RS_{1,1}, \dots, RS_{9,20}\}$:

$$Sabs_k = + \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RS_{1,i} - MN_k)^2}{n-1}}$$

Relative Standardabweichung (in %)

$Srel_k \{Sr_1, \dots, Sr_9\}$ von Resultaten $RS_{i,j}$ mit jeweils n Einzelresultaten $\{RS_{1,1}, \dots, RS_{9,20}\}$:

$$Srel_k = + \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RS_{1,i} - MN_k)^2}{n-1}} \cdot \frac{100}{MN_k}$$

Es gehen die Einzelwerte mit der Anzahl von signifikanten Stellen in die Berechnung ein, wie sie vom Benutzer definiert und auch einzeln so ausgegeben werden.

Erläuterung

Die Statistik-Berechnungen der Software wurden so implementiert, dass sie für den Benutzer möglichst überprüfbar sind. In die Statistik gehen daher die Einzelwerte in der vom Benutzer gewählten gerundeten Darstellungsform ein.

Entscheidend für die Genauigkeit der Berechnungen ist nicht die Anzahl der Nachkommastellen, sondern die Anzahl der signifikanten Stellen der dargestellten dezimalen Zahlen. Bedingt durch das auf der Basis des IEEE 754 Standards implementierte binäre 32 Bit-Zahlenformat besitzen die daraus dargestellten dezimalen Zahlen 7 sichere signifikante Stellen.

Die Anzahl der signifikanten Stellen beeinflussen Sie durch die Wahl der Einheit und der Nachkommastellen. Da die einzustellende Resultate-Einheit z.T. sowohl den Präfix 'Milli' als auch die eigentliche physikalische Einheit enthalten ändert sich die Zahl der signifikanten Stellen bei einer solchen Umstellung dementsprechend um drei Stellen.

Beispiel

Das angezeigte Resultat 1234,56789 mg/L hat 7 sichere Stellen. Es soll gemäss obigem Rundungsverfahren auf drei Nachkommastellen gerundet werden:

1234,568 mg/L (7 signifikante Stellen, davon 3 Nachkommastellen)

Mit der Einheit 'g/L' wird das gleiche Resultat 1,23456789 g/L ebenfalls auf drei Nachkommastellen gerundet:

1,235 g/L (4 signifikante Stellen, davon 3 Nachkommastellen)

Die Anzahl der signifikanten Stellen wurde nun durch Wegfallen des Präfixes 'Milli' um drei reduziert.

Sie erhalten die geringsten Genauigkeitsverluste durch das Runden, wenn Sie die Applikation und das Zahlenformat so wählen, dass die angezeigten Zahlen möglichst viele Vorkommastellen aufweisen.

Eine vollständige Nachberechnung der Statistik mittels Taschenrechner oder PC-Kalkulationsprogrammen kann Abweichungen aufweisen. Dies ist in den unterschiedlichen verwendeten binären Zahlenformaten dieser Rechner begründet. Während die oben angegebenen Titriergeräte mit binären 32 Bit-Zahlen rechnen, verwenden PC-Programme (z.B. MS-Excel) ein anderes binäres Format, z.B. 64 Bit.

Schlussbemerkung

Die beschriebenen Genauigkeitsverluste durch Runden im Bereich der maximalen sicheren Stellen haben nur eine theoretische Relevanz. Sie liegen um Grössenordnungen niedriger als beispielsweise die aus dem Probeneinmass resultierenden Unsicherheiten.