

Chemische Analytik
Verfahren der Standardaddition
Verfahren, Auswertung

DIN
32633

ICS 71.040.40

Deskriptoren: chemische Analytik, Verfahren, Standardaddition, Auswertung

Chemical Analysis — Methods of Standard addition — Procedure, evaluation

Analyse chimique — Addition de la standard — Procédure, evaluation

Vorwort

Die vorliegende Norm wurde vom ehemaligen Unterausschuß NMP 911.5 „Informationsverarbeitung in der chemischen Analytik“ des Normenausschusses (NMP) Materialprüfung ausgearbeitet.

Die Anhänge A und B sind informativ.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt Verfahren der Standardaddition fest.

Die Standardaddition erlaubt die Kalibrierung eines Analysenverfahrens unter Verwendung der zu analysierenden Probe. Die Standardaddition wird zur Ermittlung des Gehaltes einer Komponente angewendet

- wenn sich Unterschiede in der Zusammensetzung der Matrix auf die Richtigkeit der Ergebnisse stark auswirken;
- wenn keine matrixangepaßten Kalibrierproben verfügbar sind;
- wenn nur wenige Proben zu analysieren sind.

Durch lineare Regression aus den Zusätzen des Analyten und den zugehörigen Meßsignalen ergibt sich eine Schätzung der Kalibrierfunktion $y = a + b \cdot x$. Der gesuchte Gehalt x_A läßt sich aus dem Ordinatenabschnitt a und der Steigung b der Kalibrierfunktion berechnen.

Die Anwendung dieser Norm ist an die Erfüllung folgender Voraussetzungen gebunden:

- Leerwert- und untergrundkorrigierte Meßwerte y_i ;
- linearer Zusammenhang zwischen Meßgröße y und Gehalt x ;
- eine von y unabhängige Reststandardabweichung $s_{y,x}$ (ist Varianzhomogenität nicht gegeben, siehe B.4);
- eine homogen teilbare Analysenprobe;
- präzise Dosierbarkeit des Analyten als Standardzusatz.

Die Empfindlichkeit der Analysenmethode (Steigung b der Kalibriergeraden) muß unabhängig sein von der Bindungsform des Analyten und des Standardzusatzes und darf nicht durch sonstige Einflüsse (z. B. Absorption) gestört werden.

Die Norm ist nur mit Vorbehalt anzuwenden, wenn bereits eine dieser Voraussetzungen nicht erfüllt ist.

Fortsetzung Seite 2 bis 7

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

2 Formelzeichen und mathematische Definitionen

(Siehe auch Bild 1)

Tabelle 1

Formelzeichen	Bedeutung	Definition
n	Anzahl der Teilproben	—
n_a	Anzahl der Messungen je Teilprobe	—
i	Laufindex für Kalibrierproben	$i = 1, 2, 3, \dots n$
j	Laufindex für Mehrfachmessungen	$j = 1, 2, 3, \dots n_a$
x	Gehaltsgröße (z. B. Massenkonzentration β)	—
z	Standardzusatz (in g)	—
x_z	Gehalt aus dem Standardzusatz (z. B. Massenkonzentration β , siehe auch B.2)	—
$\bar{x}_z$	Arithmetisches Mittel aller x_{zi}	$\bar{x}_z = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_{zi}$
x_A	Gehalt der Analysenprobe (z. B. Massenkonzentration β)	—
Δx_A	Halbe Breite des zweiseitigen Vertrauensintervalls von x_A	—
y_i	Leerwert- und untergrundkorrigierter Meßwert	—
$\bar{y}$	Arithmetisches Mittel aller y_i	$\bar{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_i$
a	Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden	—
b	Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit des Analysenverfahrens)	—
$\hat{y}_i$	Funktionswert der geschätzten Kalibrierfunktion zu x_{zi}	$\hat{y}_i = a + b \cdot x_{zi}$
$s_{y,x} \equiv s_1$	Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion für lineare Kalibrierung (Standardabweichung der Residuen $(y_i - \hat{y}_i)$)	$s_{y,x} \equiv s_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$
s_2	Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion für nicht-lineare Kalibrierung nach $y = a + b \cdot x + c \cdot x^2$ (Standardabweichung der Residuen $(y_i - \hat{y}_i)$)	$s_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 3}}$
f	Anzahl der Freiheitsgrade	—
F	Prüfgröße für die Linearitätsprüfung	$F = \frac{(n - 2) \cdot s_1^2 - (n - 3) \cdot s_2^2}{s_2^2}$
Q_{xz}	Summe der Abweichungsquadrate aller x_{zi}	$Q_{xz} = \sum_{i=1}^n (x_{zi} - \bar{x}_z)^2$
α	Irrtumswahrscheinlichkeit (Fehler 1. Art)	—
$t_{f, \alpha}$	Zweiseitiges Quantil der t -Verteilung	—

3 Normbezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens der Standardaddition nach dieser Norm mit mehrmaligem Standardzusatz, Verfahren A (A).

Standardaddition DIN 32633-A

4 Durchführung

4.1 Verfahren der Standardaddition durch mehrmaligen Standardzusatz (Verfahren A)

Der Probe werden n gleiche Teilproben ($i = 1, 2, \dots, n$, wobei n möglichst größer als oder gleich 5 sein sollte, siehe B.3) entnommen und $n - 1$ Teilproben ($i = 2, 3, \dots, n$) werden mit bekannten steigenden Portionen z_i des Analyten in äquidistanten Schritten versetzt. Die Teilprobe $i = 1$ bleibt undotiert.

Alle n Teilproben werden in gleicher Weise normiert (z. B. auf gleiches Volumen aufgefüllt, homogenisiert ...). Aus den Standardzusätzen ergeben sich die Gehalte x_{zi} (z. B. Massenkonzentration β). Dabei sollte die Spanne der x_{zi} innerhalb des linearen Bereiches möglichst groß sein [1] ($\Rightarrow$ Minimierung der zufälligen Abweichungen). Als Kalibrierproben liefern diese n Teilproben nach Leerwert- und Untergrundkorrektur die Wertepaare

$$(x_{z1,j}; y_{1,j}), (x_{z2,j}; y_{2,j}), \dots, (x_{zn,n_a}; y_{n,n_a}) \text{ und } j = 1, 2, 3, \dots, n_a$$

Durch einfache lineare Regression ergibt sich daraus die Kalibrierfunktion

$$y = a + b \cdot x \quad (1)$$

Der gesuchte Gehalt x_A ergibt sich durch Extrapolation von Gleichung (1) bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse ($x = -x_A$; $y = 0$, siehe Bild 1) als Quotient von Ordinatenabschnitt a und Steigung b nach

$$x_A = a/b \quad (2)$$

Bei n_a Messungen je Teilprobe ($n_a \geq 1$, siehe B.5) folgt aus der Reststandardabweichung $s_{y,x}$ der Regressionsrechnung mit $f = n \cdot n_a - 2$ Freiheitsgraden die halbe Breite des Vertrauensintervalls für den Analysenwert zu

$$\Delta x_A = \frac{t_{f,\alpha} \cdot s_{y,x}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{n \cdot n_a} + \frac{[\bar{x}_z - (-x_A)]^2}{Q_{xz}}} \quad (3)$$

Nach Rundung aller Zwischenergebnisse wird der Gehalt der Analysenprobe z. B. $\beta(A)$ angegeben in der Form (siehe auch B.1)

$$\beta(A) = (x_A \pm \Delta x_A) \quad (\text{üblicherweise } \alpha = 0,05 \%). \quad (4)$$

4.2 Verfahren der Standardaddition durch einmaligen Standardzusatz (Verfahren B)

Bei vorauszusetzender Linearität im Meßbereich ist oft ein einmaliger Standardzusatz ausreichend.

Der Probe werden $n = 2$ gleiche Teilproben entnommen. Die eine Teilprobe ($i = 1$) bleibt undotiert, der anderen ($i = 2$) wird der Analyt in bekannter Portion zugesetzt. Beide Teilproben werden in gleicher Weise normiert (z. B. auf gleiches Volumen aufgefüllt, homogenisiert ...). Aus der undotierten Probe und dem Standardzusatz ergeben sich die Gehalte $x_{z1} = 0$ und x_{z2} (siehe B.2). Als Kalibrierproben werden an diesen beiden Teilproben je n_a Messungen durchgeführt (siehe B.5). Es ergeben sich die Wertepaare

$$(x_{z1j} \text{ (undotiert)}; y_{1j}), (x_{z2j}; y_{2j}) \quad (j = 1, 2, \dots, n_a).$$

Die einfache lineare Regression mit $n = 2 \cdot n_a$ Kalibriermessungen führt zur Kalibrierfunktion (siehe Gleichung (1)) und entsprechend Gleichung (2) zum gesuchten Gehalt x_A .

Bei der hier angewandten Zweipunktkalibrierung läßt sich die Berechnung des Vertrauensintervalles vereinfachen.

Mit

$$x_{z1} = 0 \text{ und } x_{z2} = x_z \quad (5)$$

ergibt sich

$$b = 2 \cdot \frac{\sum y_{2j} - n_a \cdot \bar{y}}{n_a \cdot x_z} \quad (6)$$

$$a = \bar{y} - \frac{b \cdot x_z}{2} \quad (7)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{2 \cdot n_a} \cdot \left(\sum y_{1j} + \sum y_{2j} \right) \quad (8)$$

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{s_{1j}^2 + s_{2j}^2}{2}} \quad f = 2 \cdot n_a - 2 \quad (9)$$

$$\Delta x_A = \frac{t_{f,\alpha} \cdot s_{y,x}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{2 \cdot n_a} + \frac{2 \cdot \left[\frac{x_z}{2} - (-x_A) \right]^2}{n_a \cdot x_z^2}} \quad (\text{üblicherweise } \alpha = 0,05) \quad (10)$$

Nach Rundung wird der Gehalt der Analysenprobe z. B. $\beta(A)$ angegeben in der Form

$$\beta(A) = (x_A \pm \Delta x_A) \quad (11)$$