

DIN 32633**DIN**

ICS 71.040.40

Ersatz für
DIN 32633:1998-12**Chemische Analytik –
Verfahren der Standardaddition –
Verfahren, Auswertung, mit CD-ROM**Chemical analysis –
Methods of Standard addition –
Procedure, evaluation, with CD-ROMAnalyse chimique –
Méthodes de l'addition standard –
Procédure, évaluation, avec CD-ROM

Gesamtumfang 16 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Symbole	5
3 Normbezeichnung.....	6
4 Durchführung.....	6
4.1 Verfahren der Standardaddition durch mehrmaligen Standardzusatz (Verfahren A)	6
4.2 Verfahren der Standardaddition durch mehrmaligen Standardzusatz und gleichzeitige Verwendung eines inneren Standards (Verfahren B)	8
4.3 Verfahren der Standardaddition durch einmaligen Standardzusatz (Verfahren C)	8
4.4 Verfahren der Standardaddition durch einmaligen Standardzusatz und Einfachbestimmung (Verfahren D).....	8
4.5 Verfahren der Standardaddition mit volumetrischer Durchführung (Verfahren E)	8
5 Linearitätsprüfung	9
6 Anwendungsbeispiel	10
Anhang A (informativ) Herleitung der Gleichungen	13
A.1 Verfahren A.....	13
A.2 Verfahren B.....	13
A.3 Verfahren D.....	13
A.4 Verfahren E.....	14
Anhang B (informativ) Methodische Anmerkungen	15
Literaturhinweise	16

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-08-15 AA „Grundlagen der analytischen Atomspektroskopie“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Änderungen

Gegenüber DIN 32633:1998-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Umstellung aller Symbole und Begriffe zur Beschreibung der Messunsicherheit unter Berücksichtigung des GUM [1];
- b) Berücksichtigung der Messunsicherheit der Standardlösung;
- c) Verfahren A „Standardaddition durch mehrmaligen Standardzusatz“: Umstellung der Gleichungen auf gravimetrische Durchführung anstelle der volumetrischen, dadurch Berücksichtigung der Individualität aller Messlösungen;
- d) Verfahren B „Standardaddition durch mehrmaligen Standardzusatz und gleichzeitige Verwendung eines inneren Standards“: Erweiterung von Verfahren A zur Erzielung einer besseren Messunsicherheit;
- e) Verfahren C (in DIN 32633:1998-12: Verfahren B) „Standardaddition durch einmaligen Standardzusatz“: Umstellung auf gravimetrische Präparation, dadurch vereinheitlichte Auswertung und Messunsicherheitsermittlung wie bei A und B;
- f) Verfahren D (in DIN 32633:1998-12: Verfahren C) „Standardaddition durch einmaligen Standardzusatz und Einfachbestimmung“: Ergänzung der Messunsicherheitsermittlung;
- g) Verfahren E (in DIN 32633:1998-12: Verfahren A) „Standardaddition mit volumetrischer Durchführung“: Erweiterung auf Verwendung eines inneren Standards, Verbesserung der Messunsicherheitsermittlung;
- h) Anpassung des Anwendungsbeispiels auf gravimetrische Durchführung;
- i) Inhalt von Anhang A aus DIN 32633:1998-12 in Abschnitt 6 „Anwendungsbeispiel“ integriert;
- j) Anhang A (neu): Herleitung der wichtigsten Gleichungen;
- k) Anhang B: Erweitert um Anmerkungen zu veränderten und erweiterten Verfahren.

Frühere Ausgaben

DIN 32633: 1998-12

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt das Verfahren der Standardaddition fest.

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

- wenn sich Unterschiede in der Zusammensetzung der Matrix der Probe einerseits und des/der Standards andererseits auf die Richtigkeit der Ergebnisse stark auswirken;
- wenn keine matrixangepassten Standards verfügbar sind;
- wenn der Gehalt des Analyten unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt.

Der gravimetrische Ansatz verringert den experimentellen Aufwand und verbessert die Messunsicherheit. Durch zusätzlichen Einsatz eines inneren Standards werden die Beiträge zur Messunsicherheit durch

- Schwankungen des Messsignals,
- Verluste bei der Probenvorbereitung sowie
- Veränderungen der Probe im Zuge der Lagerung und/oder Handhabung

erheblich reduziert.

Durch lineare Regression aus den addierten Analyt-Gehalten und den zugehörigen Messsignalen ergibt sich eine Schätzung der Kalibrierfunktion $y = f(x) = a_0 + a_1 \cdot x$. Der gesuchte Gehalt des Analyten lässt sich aus dem y -Achsenabschnitt a_0 , der Steigung a_1 der Kalibrierfunktion und dem Analyt-Gehalt im addierten Standard berechnen.

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

- leerwert- und untergrundkorrigierte Messwerte y_i ;
- linearer Zusammenhang zwischen Messgröße und Gehalt;
- eine von y unabhängige Reststandardabweichung s_{yx} (ist Varianzhomogenität nicht gegeben, siehe B.4);
- eine homogen teilbare Analysenprobe;
- präzise Dosierbarkeit des Analyten in Form des addierten Standards.

Die Empfindlichkeit der Analysenmethode (Steigung a_1 der linearen Kalibrierfunktion) muss unabhängig von der Spezies des Analyten und des addierten Standards sein und darf nicht durch sonstige Einflüsse (z. B. Absorption) gestört werden.

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

ANMERKUNG In der Elementanalytik wird der innere Standard nach DIN 51009 mit dem Begriff „Bezugselement“ bezeichnet.

2 Symbole

Tabelle 1 — Formelzeichen

Formelzeichen	Bedeutung	Hinweis
n_{smp}	Anzahl der Teilproben	—
n_{meas}	Anzahl der Messungen je Teilprobe	—
n	Anzahl der Wertepaare $(x_i; y_i)$	$n = n_{\text{smp}} \cdot n_{\text{meas}}$
i	Laufindex für Wertepaare $(x_i; y_i)$	$i = 1, 2, 3, \dots n$
j	Laufindex für Teilproben	$j = 1, 2, 3, \dots n_{\text{smp}}$
x	dem addierten Gehalt proportionale Größe	—
y	dem Messsignal proportionale Größe	—
a_0	y-Achsenabschnitt der Kalibriergeraden	$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i y_i \sum_{i=1}^n x_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$
a_1	Steigung der Kalibriergeraden	$a_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$
x_0	x-Achsenabschnitt der Kalibriergeraden	$x_0 = \frac{a_0}{a_1}$
$A_i(X)$	Messsignal des Analyten X (leerwert- und untergrundkorrigiert)	—
$A_i(Y)$	Messsignal des inneren Standards Y (leerwert- und untergrundkorrigiert)	—
R_i	Verhältnis der Messsignale von Analyt X und innerem Standard Y	$R_i = A_i(X) / A_i(Y)$
m_x	Masse Analysenprobe x	—
m_y	addierte Masse (Lösung) innerer Standard y	—
m_z	addierte Masse Standard(-lösung) z	—
m	Masse aufgefüllte Messprobe	—
ρ	Dichte der Messprobe	—
w_x	Massenanteil Analyt in Analysenprobe	—
w_y	Massenanteil innerer Standard in dessen Lösung	—
w_z	Massenanteil Analyt im addierten Standard	—