

DIN 32633



ICS 71.040.40

Einsprüche bis 2024-09-19
Vorgesehen als Ersatz für
DIN 32633:2013-05

Entwurf

Chemische Analytik – Verfahren der Standardaddition – Verfahren, Auswertung, mit CD-ROM

Chemical analysis –
Methods of Standard addition –
Procedure, evaluation, with CD-ROM

Analyse chimique –
Méthodes de l'addition standard –
Procédure, évaluation, avec CD-ROM

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-07-19 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 17 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
4 Symbole	5
5 Normbezeichnung	6
6 Durchführung	7
6.1 Verfahren der Standardaddition durch mehrmaligen Standardzusatz (Verfahren A) . . .	7
6.2 Verfahren der Standardaddition durch mehrmaligen Standardzusatz und gleichzeitige Verwendung eines inneren Standards (Verfahren B)	8
6.3 Verfahren der Standardaddition durch einmaligen Standardzusatz (Verfahren C)	8
6.4 Verfahren der Standardaddition durch einmaligen Standardzusatz und Einfachbestimmung (Verfahren D)	8
6.5 Verfahren der Standardaddition mit volumetrischer Durchführung (Verfahren E)	8
7 Linearitätsprüfung	9
8 Anwendungsbeispiel	9
Anhang A (normativ) Herleitung der Gleichungen	13
A.1 Verfahren A	13
A.2 Verfahren B	13
A.3 Verfahren D	14
A.4 Verfahren E	14
Anhang B (informativ) Methodische Anmerkungen	16
Literaturhinweise	17

Bilder

Bild 1 — Darstellung der Auswertung nach Verfahren A und B (linke bzw. rechte y-Achse).	12
--	----

Tabellen

Tabelle 1 — Formelzeichen	5
Tabelle 2 — Vorgehensweise zur Berechnung des Ergebnisses und der Messunsicherheit bei Verfahren E	9
Tabelle 3 — Berechnung der x-y-Wertepaare nach Gleichung (1) und Gleichung (7) für Verfahren A bzw. Verfahren B	10
Tabelle 4 — Ergebnis der Regressionsrechnung nach Gleichung (2)	11
Tabelle 5 — vorläufiges Analysenergebnis nach Gleichung (3)	11
Tabelle 6 — Messunsicherheit nach Gleichung (4) bis Gleichung (6)	11

Vorwort

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

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN 32633:2013-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Abschnitt 2 „Normative Verweisungen“ wurde hinzugefügt;
- b) Abschnitt 3 „Begriffe“ wurde hinzugefügt;
- c) in 6.1 wurde Gleichung (1) für den Fall gleicher Dichten in allen Messproben erweitert und Anhang A.1 (Verfahren A) wurde entsprechend ergänzt;
- d) in Abschnitt 8 „Anwendungsbeispiel“ wurden Hinweise zu dem Inhalt der diesem Dokument beigelegten CD-ROM hinzugefügt;
- e) Anhang A „Herleitung der Gleichungen“ ist nun normativ;
- f) in Anhang B wurde Abschnitt B.9 hinzugefügt;
- g) die Literaturhinweise wurden aktualisiert;
- h) das Dokument wurde redaktionell überarbeitet.

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 $y = f(x) = a_0 + a_1 \times x$. 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 Abschnitt 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 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>
- DKE-IEV: verfügbar unter <https://www.dke.de/DKE-IEV>

4 Symbole

Tabelle 1 — Formelzeichen

Formelzeichen	Bedeutung	Hinweis
n_{smp}	Anzahl der Teilproben	—
n_{meas}	Anzahl der Messungen je Teilprobe	—
n	Anzahl der Wertepaare $(x_i; y_i)$	$n = n_{\text{smp}} \times n_{\text{meas}}$
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	—

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Formelzeichen	Bedeutung	Hinweis
w_y	Massenanteil innerer Standard in dessen Lösung	—
w_z	Massenanteil Analyt im addierten Standard	—
V_x	Volumen Analysenprobe x	—
V_y	addiertes Volumen Lösung innerer Standard y	—
V_z	addiertes Volumen Standardlösung z	—
V	Volumen aufgefüllte Messprobe	—
γ_x	Massenkonzentration Analyt in Analysenprobe	—
γ_y	Massenkonzentration innerer Standard in dessen Lösung	—
γ_z	Massenkonzentration Analyt im addierten Standard	—
s_{yx}	Reststandardabweichung, allgemein	$s_{xy}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i)]^2}{\nu}$
	Reststandardabweichung, lineare Kalibrierfunktion	$s_{xy}^2 = s_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1 \times x_i)]^2}{n-2}$
	Reststandardabweichung, quadratische Kalibrierfunktion	$s_{xy}^2 = s_2^2 = \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2)]^2}{n-3}$
$u(w_x)$	dem Massenanteil des Analyten in der Analysenprobe beigeordnete Standardunsicherheit	—
$U(w_x)$	dem Massenanteil des Analyten in der Analysenprobe beigeordnete erweiterte Messunsicherheit	—
u_{rel}	relative Standardunsicherheit	$u_{\text{rel}}(G) = u(G)/G$
ν	Freiheitsgrad	—
p	Grad des Vertrauens	meist $p = 95 \%$
k	Erweiterungsfaktor nach [1], entspricht Student t -Faktor (z. B. [2])	$k = t(\nu, p)$

5 Normbezeichnung

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

Standardaddition DIN 32633-A