

DIN 51013



ICS 01.040.71; 71.040.50

Einsprüche bis 2023-08-02

Entwurf**Anorganische Isotopenanalytik –
Begriffe und Verfahren**Isotope analysis –
Vocabulary and methodsAnalyse isotopique –
Vocabulaire et méthodes**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-06-02 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm 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.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 22 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Verwendete Symbole und Indizes	16
4.1 Tabelle der verwendeten Symbole	16
4.2 Tabelle der verwendeten Indizes	17
Anhang A (informativ) Herleitungen	18
A.1 Inversion eines Delta-Wertes, Gleichung (14)	18
A.2 Delta-Skala, Gleichung (15)	18
A.3 Skalen-Konversion, Gleichung (16)	18
A.4 Überführung von Gleichung (16) in Gleichung (15)	19
A.5 Einfache Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie, Gleichung (17)	19
A.6 Doppelte Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie, Gleichung (19)	19
Literaturhinweise	21

Bilder

Bild 1 — Unterschied zwischen Isotopenverhältnis R und Stoffmengenanteil x eines Zwei- und Dreisotopensystems. Mit Isotop j als Referenzisotop, ergibt sich bei a) $R_i = 1/3$, aber $x_i = 1/4$ und $x_j = 3/4$, bei b) ebenfalls $R_i = 1/3$, aber $x_i = 1/6$ sowie $R_k = 2/3$, $x_k = 1/3$ und $x_j = 1/2$	6
Bild 2 — Bestimmung des Isotopenverhältnisses $R_4 = x(^{206}\text{Pb})/x(^{208}\text{Pb})$ aus dem Signalintensitätsverhältnis r_4 und dem Korrekturfaktor K_4 , der durch Anwendung des Exponential Law aus K_2 berechnet wird. Das bekannte Isotopenverhältnis $R_2 = x(^{203}\text{Tl})/x(^{205}\text{Tl})$ und das Signalintensitätsverhältnis r_2 ergeben K_2	8
Bild 3 — Einklammern der Messung der unbekannten Probe (r_{smp}) durch je eine Messung der Referenz vorher und nachher, $r_{\text{ref}}(t_1)$ bzw. $r_{\text{ref}}(t_3)$. Der arithmetische Mittelwert $r_{\text{ref}} = [r_{\text{ref}}(t_1) + r_{\text{ref}}(t_3)]/2$ repräsentiert die lineare Interpolation auf den Zeitpunkt t_2 der Messung der Probe. Die Differenz $r_{\text{smp}} - r_{\text{ref}}$ dient der Berechnung des Delta-Wertes	10
Bild 4 — Die Sequenz zur Bestimmung des Delta-Wertes einer Kupfer-Probe innerhalb von 2 h enthält 11 Messungen der Referenz (gefüllte Kreise) und 10 Messungen der Probe (r_{smp} , gefüllte Quadrate) im Wechsel. Aus zwei Messungen der Referenz (z. B. bei t_1 und t_3), die eine Messung der Probe (z. B. bei t_2) einklammern, wird der arithmetische Mittelwert (r_{ref} , offene Kreise) berechnet. Aus den Differenzen $r_{\text{smp}} - r_{\text{ref}}$ (Linien zwischen den gefüllten Quadraten und den offenen Kreisen) werden die Delta-Werte berechnet	10
Bild 5 — Die (vergleiche Bild 4) erhaltenen Delta-Werte $\delta_{\text{NISTSRM976}}^{65/63}(\text{Cu})$ (offene Dreiecke) weisen eine kleine Messunsicherheit auf, weil sich Drifteffekte durch die positive Korrelation von r_{smp} und r_{ref} (gefüllte Quadrate bzw. offene Kreise) kaum auswirken	11
Bild 6 — Delta-Skala mit den Ankerpunkten $\delta_{\text{z/z}} = 0$ und $\delta_{\text{y/z}} \neq 0$	12
Bild 7 — Skalen-Konversion: Umrechnung von $\delta_{\text{x/z}}$ (bezogen auf den Skalenanker z) auf $\delta_{\text{x/y}}$ (bezogen auf den Skalenanker y)	12
Bild 8 — Einfache Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie (single IDMS) am Beispiel eines hypothetischen Dreisotopensystems	13
Bild 9 — Doppelte Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie (double IDMS) am Beispiel eines hypothetischen Dreisotopensystems	14
Bild 10 — Dreifache Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie (triple IDMS) am Beispiel eines hypothetischen Dreisotopensystems	15

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-08-15 AA „Grundlagen der Atomspektroskopie“ im DIN-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.

1 Anwendungsbereich

Diese Begriffsnorm behandelt ausschließlich den Themenbereich der anorganischen Element-Analytik und der Gasanalytik. Die Mehrzahl der Definitionen ist jedoch auf den Bereich der organischen (Bio-)Analytik übertragbar.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

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 <http://www.dke.de/DKE-IEV>

3.1

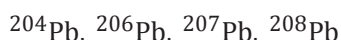
Isotop

en **isotope**

Atome bzw. Ionen eines Elementes E mit der gleichen Protonen- und Elektronenzahl, aber unterschiedlichen Neutronenzahlen und deshalb unterschiedlichen Massen

Anmerkung 1 zum Begriff: Das chemische Symbol eines Isotops entspricht dem des Elementes, wobei das eigentliche Isotop durch Hochstellen der Massenzahl (ganzzahlige Summe aus Protonen und Neutronen) auf der linken Seite des Elementsymbols gekennzeichnet wird.

BEISPIEL Alle Isotope des Elementes Blei haben eine Protonenzahl von 82. Es sind 4 stabile (nicht-radioaktive) Isotope mit den Neutronenzahlen 122, 124, 125 und 126 bekannt. Diese haben dementsprechend die Massenzahlen 204, 206, 207 und 208 und somit die folgenden Symbole:



3.2

Isotopenverhältnis

absolutes Isotopenverhältnis

en **isotope ratio**

isotope amount ratio

isotope amount-of-substance ratio

isotope abundance ratio

Quotient R der Anzahlen N zweier Isotope i und j eines Elementes im betrachteten abgeschlossenen System

Anmerkung 1 zum Begriff: Die SI-Einheit von R ist mol/mol.

Anmerkung 2 zum Begriff: R entspricht exakt dem Quotienten der Stoffmengen n sowie dem der Isotopenanteile (Stoffmengenanteile x) der zwei Isotope.

$$R_{i/j} = \frac{N_i}{N_j} = \frac{n_i}{n_j} = \frac{x_i}{x_j} \quad (1)$$

Anmerkung 3 zum Begriff: Isotopenverhältnisse können prinzipbedingt aufgrund der instrumentellen Isotopenfraktionierung [1] (zumeist kurz „Mass-Bias“ (siehe 3.7) genannt) nicht direkt gemessen, sondern nur aus dem gemessenen Signalintensitätsverhältnis r und dem Mass-Bias-Korrekturfaktor K berechnet werden.

Anmerkung 4 zum Begriff: Üblicherweise wird das Isotop im Zähler des Quotienten als Monitor- oder Spikeisotop und das im Nenner als Referenzisotop bezeichnet. Bei der Isotopenverdünnungs-Analytik wird zur Vereinfachung das Referenzisotop mit dem Index 1 und das Spike-Isotop mit dem Index 2 gekennzeichnet, wobei als Referenzisotop zumeist das Isotop mit dem höchsten natürlichen Isotopenanteil gewählt wird. Anstelle der Indizes 1 und 2 werden teilweise auch die Buchstaben a und b verwendet, was jedoch allgemeine mathematische Formulierungen erschwert.

Anmerkung 5 zum Begriff: Hat ein Element die Anzahl N_{iso} von Isotopen, existieren $(N_{\text{iso}} - 1)$ linear unabhängige Isotopenverhältnisse mit dem gleichen Referenzisotop im Nenner.

3.3

konventionelles Isotopenverhältnis

en **conventional isotope ratio**

operationally defined isotope ratio

Isotopenverhältnis, das aus dem gemessenen Signalintensitätsverhältnis und dem Mass-Bias-Korrekturfaktor berechnet wurde, wobei der Mass-Bias-Korrekturfaktor durch interne oder externe Korrektur basierend auf einem per Einigung als bekannt und konstant angesehenen Isotopenverhältnis des betrachteten Elementes oder eines benachbarten Elementes und unter Verwendung eines Fraktionierungs-Korrektur-Gesetzes bestimmt wurde

Anmerkung 1 zum Begriff: Das konventionelle Isotopenverhältnis ist folglich kein absolutes Isotopenverhältnis. Die Abweichung vom wahren Wert ist unbekannt. Je nach Methode zur Bestimmung des Mass-Bias-Korrekturfaktors kann ein konventionelles Isotopenverhältnis erhalten werden, das sich im Rahmen der Messunsicherheit nicht vom absoluten unterscheidet und sogar SI-rückführbar ist.

3.4

Isotopenanteil

Isotopenhäufigkeit

en **isotopic abundance**

isotope abundance

isotope amount fraction

isotope amount-of-substance fraction

Quotient x der Stoffmenge n_i eines Isotops ^iE und der Summe der Stoffmengen aller Isotope ^jE desselben Elementes im betrachteten abgeschlossenen System

Anmerkung 1 zum Begriff: Die SI-Einheit von x ist mol/mol.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Isotopenanteil kann direkt durch die entsprechenden Isotopenverhältnisse ausgedrückt und somit bei Kenntnis oder durch eine geeignete Messung aller linear unabhängigen Isotopenverhältnisse aus diesen berechnet werden. Hierbei ist zu beachten, dass das Isotopenverhältnis $R_{1/1}$ des Referenzisotopes mit dem Index 1 (also $i = j = 1$), das definitionsgemäß exakt gleich eins ist, grundsätzlich Bestandteil der Summe aller Isotopenverhältnisse im Nenner ist.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{R_i}{\sum_j R_j} \quad (2)$$

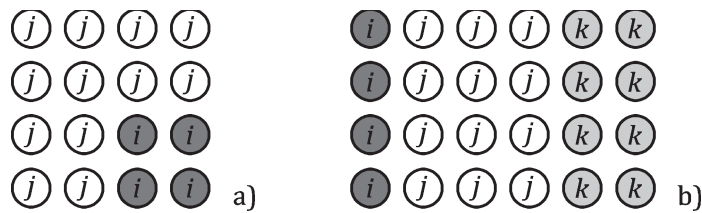


Bild 1 — Unterschied zwischen Isotopenverhältnis R und Stoffmengenanteil x eines Zwei- und Dreisotopensystems. Mit Isotop j als Referenzisotop, ergibt sich bei a) $R_i = 1/3$, aber $x_i = 1/4$ und $x_j = 3/4$, bei b) ebenfalls $R_i = 1/3$, aber $x_i = 1/6$ sowie $R_k = 2/3$, $x_k = 1/3$ und $x_j = 1/2$

3.5

molare Masse eines Elementes

en **molar mass of an element**

durchschnittliche Masse eines Elementes E pro Stoffmenge desselben Elementes

Anmerkung 1 zum Begriff: Die molare Masse eines Elementes $M(E)$ ergibt sich aus den Isotopenanteilen x_i und den molaren Massen M_i der jeweiligen Isotope dieses Elementes. In regelmäßig aktualisierten Listen werden die relativen Atommassen (en: atomic weights) und Isotopenmassen veröffentlicht (siehe [5] bis [7]). Aus diesen werden die molaren Massen durch Multiplikation mit der molaren Massenkonstante M_u erhalten (siehe auch 4.1).

$$M(E) = \sum_i (x_i M_i) \quad (3)$$

3.6

Signalintensitätsverhältnis

en **signal intensity ratio**

intensity ratio

Quotient r der Intensitäten I der zeitgleich oder sequenziell (in möglichst geringem zeitlichen Abstand) gemessenen Signale zweier Isotope i und j eines Elementes

Anmerkung 1 zum Begriff: Die SI-Einheit von r variiert je nach Bauart des Detektors/der Detektoren des verwendeten (Massen-)Spektrometers und ist z. B. s^{-1}/s^{-1} , A/A oder V/V.

Anmerkung 2 zum Begriff: Prinzipbedingt stimmen r und R nicht überein (siehe 3.7). r wird auch als gemessenes Isotopenverhältnis bezeichnet.

$$r_{i/j} = \frac{I_i}{I_j} \quad (4)$$

3.7

Mass-Bias

en **mass bias**

Abweichung zwischen dem gemessenen Signalintensitätsverhältnis $r_{i/j}$ und dem eigentlichen Isotopenverhältnis $R_{i/j}$

Anmerkung 1 zum Begriff: Alle bekannten (Massen-)Spektrometer besitzen eine unterschiedliche Empfindlichkeit für unterschiedliche Isotope. Dies ist die Ursache des Mass-Bias.

Anmerkung 2 zum Begriff: Das Ausmaß des Mass-Bias hängt von der Isotopenmasse, der Differenz der Massenzahlen der betrachteten Isotope und dem (Massen-)Spektrometer selbst (z. B. von der Art der Ionenquelle, der Ionenoptik und des Massenfilters) ab. Die Probenmatrix kann je nach verwendetem (Massen-)Spektrometer ebenfalls das Ausmaß des Mass-Bias wesentlich beeinflussen, so dass Kalibriermessungen an einem Referenzmaterial zur Korrektur des Mass-Bias grundsätzlich aus der gleichen (ggf. angepassten) Matrix heraus erfolgen müssen.

Anmerkung 3 zum Begriff: In der Multikollektor-ICP-Massenspektrometrie unterscheidet sich die Empfindlichkeit von ${}^7\text{Li}$ und ${}^6\text{Li}$ um bis zu 25 %, während bei ${}^{208}\text{Pb}$ nur eine um 1 % größere Empfindlichkeit gegenüber ${}^{207}\text{Pb}$ beobachtet wird. In der Thermionen-Massenspektrometrie hingegen ist der Mass-Bias üblicherweise kleiner als 1 %.

Anmerkung 4 zum Begriff: Die exakte, aber eher ungebräuchliche Bezeichnung für Mass-Bias ist instrumentelle Isotopenfraktionierung bzw. -diskriminierung [1].

3.8

Mass-Bias-Korrekturfaktor

en **mass bias correction factor**

K factor

Faktor K , der multipliziert mit dem gemessenen Signalintensitätsverhältnis r das Isotopenverhältnis R ergibt

Anmerkung 1 zum Begriff: K kann mit Hilfe eines Referenzmaterials des gleichen Elementes mit bekannten Isotopenverhältnissen R_i^{cert} durch Vergleich mit den gemessenen Signalintensitätsverhältnissen r_i^{cert} ermittelt werden. Dieser Mass-Bias-Korrekturfaktor wird anschließend zur Berechnung der Isotopenverhältnisse R_i^{smp} in einer unbekannten Probe smp aus den gemessenen Signalintensitätsverhältnissen r_i^{smp} verwendet. Voraussetzung hierfür ist, dass K in erster Näherung nicht von der Proben-/Referenzmatrix abhängt. Dies muss bei genauen Messungen berücksichtigt, bzw. durch Angleichen/Entfernen der Matrix, ausgeschlossen werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die SI-Einheit von K variiert je nach SI-Einheit des gemessenen Signalintensitätsverhältnisses und ist z. B. $(\text{mol/mol})/(\text{s}^{-1}/\text{s}^{-1})$, $(\text{mol/mol})/(\text{A/A})$ oder $(\text{mol/mol})/(\text{V/V})$.

Anmerkung 3 zum Begriff: Abhängig vom Ausmaß des Mass-Bias nimmt K Zahlenwerte in der Nähe von Eins, typischerweise zwischen 0,75 und 1,25 an.

$$R_i^{\text{cert}} = K_i \cdot r_i^{\text{cert}} \Rightarrow K_i = \frac{R_i^{\text{cert}}}{r_i^{\text{cert}}} \quad (5)$$

$$R_i^{\text{smp}} = K_i \cdot r_i^{\text{smp}} = \frac{R_i^{\text{cert}}}{r_i^{\text{cert}}} \cdot r_i^{\text{smp}} \quad (6)$$

Anmerkung 4 zum Begriff: K kann außerdem aus einem per Einigung als bekannt und konstant angesehenen Isotopenverhältnis des gleichen oder benachbarten Elementes mit Hilfe eines Fraktionierungs-Korrektur-Gesetzes berechnet werden (siehe auch 3.3, 3.9 und 3.10).

3.9

Fraktionierungs-Korrektur-Gesetz

en **fractionation law**

Gleichung, die den Zusammenhang zwischen den Mass-Bias-Korrekturfaktoren zweier Isotopenverhältnisse des gleichen Elementes oder zweier unterschiedlicher Elemente ausdrückt

Anmerkung 1 zum Begriff: Soll K_4 zur Berechnung von $R_4 = x_4/x_3$ aus K_2 , welches aus dem bekannten $R_2 = x_2/x_1$ ermittelt wurde, bestimmt werden, so kann z. B. das sogenannte „Exponential Law“ verwendet werden.

$$K_4 = K_2 \left[\frac{\ln\left(\frac{M_4}{M_3}\right)}{\ln\left(\frac{M_2}{M_1}\right)} \right] \quad (7)$$

Anmerkung 2 zum Begriff: Wird für die Ermittlung der Korrektur ein Isotopenverhältnis des gleichen Elementes verwendet und enthalten beide Isotopenverhältnisse das gleiche Referenzisotop im Nenner, vereinfacht sich das Exponential Law.

$$K_3 = K_2 \left[\frac{\ln\left(\frac{M_3}{M_1}\right)}{\ln\left(\frac{M_2}{M_1}\right)} \right] \quad (8)$$