

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Spectroscopy Letters

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713597299>

Präzision der Emissionsspektrochemischen Analyseergebnisse II. Definition der Bestimmungsgrenze

M. Matherny^a

^a Lehrstuhl für analytische Chemie der Technischen Hochschule Švermová 5 - Pavilóny, Košice, Tschechoslowakei

To cite this Article Matherny, M.(1972) 'Präzision der Emissionsspektrochemischen Analyseergebnisse II. Definition der Bestimmungsgrenze', *Spectroscopy Letters*, 5: 6, 221 – 226

To link to this Article: DOI: 10.1080/00387017208064956

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00387017208064956>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PRÄZISION DER EMISSIONSSPEKTROCHEMISCHEN ANALYSEERGEBNISSE II
DEFINITION DER BESTIMMUNGSGRENZE

KEY WORDS : emission spectroscopy, limit of determination

M. Matherny

Lehrstuhl für analytische Chemie der Technischen Hochschule
Švermová 5 - Pavilóny, Košice, Tschechoslowakei

ABSTRACT

The definition of the limit of determination in emission spectroscopy is discussed. This is a value derived from the function expressing the final relative precision of concentration determination in dependence on gradually decreasing concentration value.

EINLEITUNG

Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit des emissions-spektrochemischen Verfahrens hat Kaiser¹ zwei Grenzwerte vorgeschlagen, die Nachweisgrenze (C_N) und die Garantiegrenze der Reinheit (C_G). Diese Grenzwerte stehen in einer Funktionsabhängigkeit von der Standardabweichung der Untergrundintensität, die in der Umgebung der analytischen Linie untersucht wird.^{2,3} Es ist aber notwendig einen weiteren Grenzwert als Konvention einzuführen, der auf einer Seite mit der Präzision der Konzen-

trationsbestimmung, oder der Massenverhältnissebestimmung, und auf der anderen Seite mit der Präzision der Festlegung der Kallibrationsfunktion in funktionellem Zusammenhang steht. Dieser Grenzwert soll als Bestimmungsgrenze (C_B) bezeichnet werden.

THEORETISCHER TEIL

Der Verlauf der Kallibrationsfunktion ist im günstigsten Fall durch eine Gerade definiert. Diese wurde aus mehreren $\Delta Y_{i,j}$ -Werten und $C_{x,j}$ -Werten berechnet. Die $C_{x,j}$ -Werte müssen sich stufenweise ändern ; die $C_{x,max}$ - und $C_{x,min}$ -Werte bilden ein Intervall, das den Gültigkeitsbereich der Kallibrationsfunktion definiert.

Es ist allgemein bekannt, dass sich die $s_{\Delta Y_j}$ -Standardabweichungswerte mit den sinkenden $C_{x,j}$ -Werten teilweise ändern (ABB. 1) . Bei der Senkung der $C_{x,j}$ -Werte bis zu einem

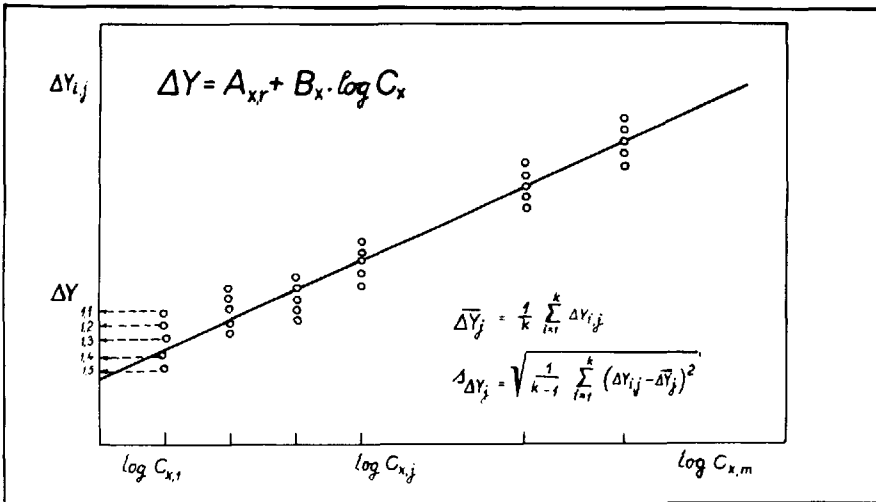


ABB. 1

gewissen $C_{x,j}$ -Wert ist diese Änderung nur unbedeutend, aber nach weiteren Senkung beobachtet man eine sukzessive Hebung der $s_{\Delta Y_j}$ -Standardabweichungswerte (ABB. 2). Falls man die relative Präzision der Massenverhältnissebestimmung nur anhand dieser $s_{\Delta Y}$ -Werte durch die Gleichung (1) berechnet⁴, neigt man zur Schlussfolgerung, dass der Massenverhältnisswert (C_B^x), wo die $s_{\Delta Y_j}$ -Standardabweichungswerte signifikant von den Standardabweichungswerten abweichen, die zu höheren Massenverhältnisswerten gehören, die gesuchte Bestimmungsgrenze ist.

$$s_{C/C}[\%] = \frac{230}{B_x} \cdot \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k s_{\Delta Y_j} \quad (1)$$

Die so gewonnenen Werte liegen entweder höher als die Garantiegrenze, oder aber sie befinden sich in der Spannweite der Nachweis- und Garantiegrenzen. Da aber die "totale" relative Präzision der Massenverhältnissebestimmung⁵ noch durch die Werte der Standardabweichungen der Grundparameter der Kallibrationsgeraden beeinflusst wird, muss man diese

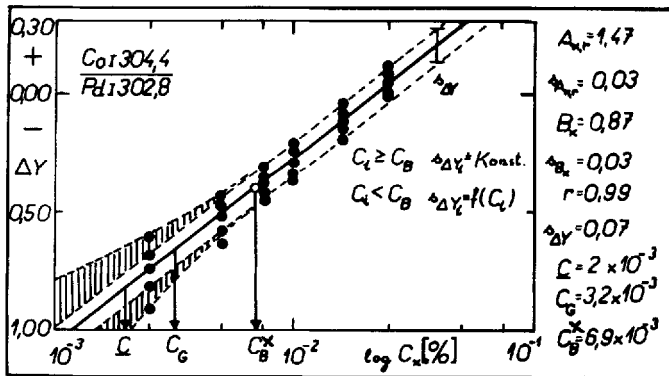


ABB. 2

Tatsache bei der Festlegung der Bestimmungsgrenze berücksichtigen, und eine andere Festlegungsart suchen.

So eine Möglichkeit bietet die Gleichung (2), die durch Fortpflanzung alle an der "totalen" Präzision der Massenverhältnissbestimmung sich beteiligenden Standardabweichungen in Betracht zieht.

$$s_{C/C} [\%] \equiv s_{C_x, \text{rel}} = \frac{230}{B_x} \cdot \sqrt{s_{A_{x,r}}^2 + s_{\Delta Y}^2 + s_{B_x}^2 \cdot (\log C_x)^2} \quad (2)$$

Die Funktionsabhängigkeit des $s_{C_x, \text{rel}}$ -Wertes vom $C_{x,j}$ -Werte für eine konkrete Kallibrationsgerade veranschaulicht die Abbildung 3. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass die $s_{C_x, \text{rel}}$ Werte bei der Senkung der $C_{x,j}$ -Werte, sich zuerst nur monoton heben. Bei der weiteren Senkung der $C_{x,j}$ -Werte ist eine sukzessiv steigende Änderung der Standardabweichungswerte zu beobachten. Als Wendepunkt kann man denjenigen $C_{x,j}$ -Wert betrachten, bei dem die Richtungstangente der Funktion (2) mit Eins übereinstimmende Werte erreicht. Diesem $C_{x,j}$ -Wert soll

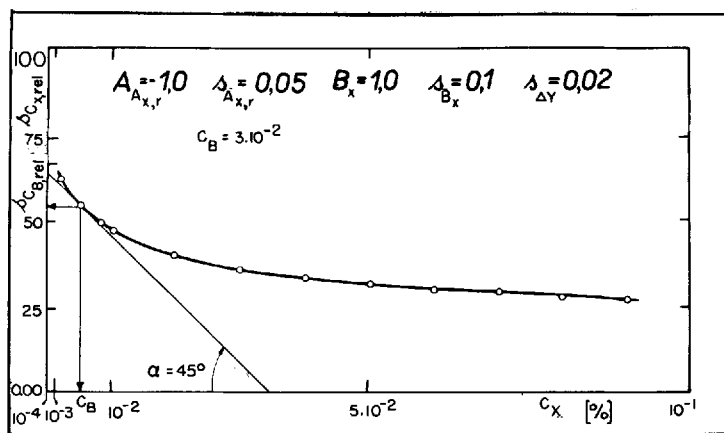


ABB. 3

man die Bedeutung der Werte der Bestimmungsgrenze (C_B) zuerkennen.

Die rechnerische Bestimmung des C_B -Wertes ergibt sich aus der Gleichung (2) resp. deren totalen Differential.

$$\frac{d s_{C_x, \text{rel}}}{d (\log C_x)} = \frac{230}{B_x} \cdot \left[s_{A_{x,r}}^2 + s_{\Delta Y}^2 + s_{B_x}^2 \cdot (\log C_x)^2 \right]^{-1/2} \cdot (\log C_x) \quad (3)$$

Laut der Definition des C_B -Wertes muss die Gleichung (3) für den Fall $C_{x,j} = C_B$ gleich Eins sein. Bei der Lösung der Gleichung (3) wird der Schnittpunkt der Funktion (2) mit einer Tangente, die unter dem Nennwert gleich Eins ist, berechnet. Die Endlösung liefert die folgende Gleichung.

$$C_B = 10^{\sqrt{\frac{B_x^2 \cdot (s_{A_{x,r}}^2 + s_{\Delta Y}^2)}{230^2 - B_x^2 \cdot s_{B_x}^2}}} \quad (4)$$

Für die C_B -Wert muss man weiter auch die zugehörige $s_{C_B, \text{rel}}$ -Wert berechnen.

Diese neue Konvention ist dadurch berechtigt, indem der C_B -Wert so eine Konzentration oder Massenverhältnisswert bezeichnet, deren Überschreitung gleichzeitig zu einer sich rapid verschlechternden Präzision der Konzentrationsbestimmung führt. Bei der Beurteilung und Vergleich der Leistungsfähigkeiten mehrerer Verfahren wird der $s_{C_B, \text{rel}}$ -Standardabweichungswert, neben dem C_B -Wert, zu einem äusserst wichtigen Wertungsparameter.

SCHLUSSFOLGERUNG

Es wurde eine neue Konvention für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze für die emissionspektrochemische Analyse vorgeschlagen. Dieser Grenzwert stellt gemeinsam mit dem Wert der relativen Präzision der Bestimmungsgrenze einen kombinierten Wertungsparameter für die Emissionsspektroskopie dar. Die vorgeschlagene Ermittlungsart ermöglicht die Festlegung solcher Konzentrationswerte, deren Überschreitung mit einer beträchtlichen Verschlechterung der relativen Präzision der Konzentrationsbestimmung verbunden ist.

LITERATUR

1. H. Kaiser, Z. anal. Chem. 209, 1 (1965)
2. M. Matherny, Chem. Zvesti 24, 121 (1970)
3. M. Matherny, Proceedings XVI. Coll. Spectrosc. Internat. Heidelberg 1971, Vol. II, S. 19
4. G. Holdt, Emissionsspektroskopie. Akademie-Verlag, Berlin, 1964, S. 63
5. M. Matherny, Spectroscopy Letters - Im Druck

Received June 13, 1972

Accepted June 21, 1972