

# Feststellung der Nachweis- und Garantiegrenzen in der emissionsspektrochemischen Analyse

M. MATHERNY

*Institut für analytische Chemie der Hüttenmännischen Fakultät der Technischen Hochschule,  
Košice*

Eingegangen am 23. März 1970

Die vorliegende Arbeit behandelt die Rechenprozedur der Bestimmung von Nachweis- und Garantiegrenzen, sowie des Nachweisvermögens der Präzisionswerte in der Emissionsspektrochemie unter Anwendung der Funktionsabhängigkeit  $\Delta Y = f(C_x)$ . Es wird ein ausführlicher Algorithmus vorgeschlagen, der als Grundsatz die Verwendung der Methode des Bezugselementes respektiert. Der theoretische Arbeitsgang ist durch ein praktisches Beispiel demonstriert.

The present work is dealing with the calculation process of the detection limits and the limits of the guarantee of purity as well as with the detectability and precision in emission spectroscopy using the function  $\Delta Y = f(C_x)$ . A detailed algorithm is suggested with respect to the reference element method as a basis. The theoretical treatment is demonstrated on a practical example.

Die Nachweis- und Garantiegrenzen stellen einen außergewöhnlich wichtigen Wertungsparameter für alle analytische Verfahren dar. Ohne Kenntnis dieser Größen ist eine Leistungswertung eines analytischen Verfahrens unmöglich. Bei negativen analytischen Aussagen hat besonders die Garantiegrenze eine außergewöhnliche Bedeutung, da sie diejenige Konzentrationsgrenze bestimmt, unter welcher sich sämtliche Konzentrationen der sog. negativen Aussagen befinden können. Die Berechnung der Nachweis- und Garantiegrenzen ist aber nur bei konsequenter Anwendung statistischer Grundsätze möglich, wobei ein bestimmter systematischer Algorithmus eingehalten werden muß.

## Theoretischer Teil\*

Die Nachweisgrenze bei der Emissionsspektrochemie definierte *Kaiser* [1] als die Konzentration, deren analytisches Signal der Spektrallinie das arithmetische Mittel des Linienuntergrundes um ein Dreifaches der entsprechenden Standardabweichung des Untergrundrauschens überragt

$$I_N = \bar{I}_U + 3s_{I_U} \quad (1)$$

und die Garantiegrenze als die Konzentration, deren analytisches Signal der Spektrallinie das arithmetische Mittel des Untergrundes der Spektrallinie um ein Sechsfaches der entsprechenden Standardabweichung des Untergrundrauschens überragt

$$I_G = \bar{I}_U + 6s_{I_U}. \quad (2)$$

---

\* Die im Text benützten Symbole sind auf Seite 126 erklärt.

*Kaiser* benützt in seinem Vorschlage [1] die Funktionsabhängigkeit  $I = f(C_x)$ . Diese Abhängigkeit ist aber im Sinne der empirischen Gleichung nach *Lomakin—Scheibe* [2, 3] nur in einem engen Konzentrationsbereich geradlinig und besonders die experimentelle Bestimmung des Verlaufes dieser Funktion ist infolge der bedeutenden Intensitätsfluktuation des Anregungsprozesses nur wenig verlässlich und genau. Für die Berechnung der Nachweis- und Garantiegrenzen, sowie auch für die Aufstellung des Rechenganges dieser Wertungsparameter ist es zweckmäßiger die Funktionsabhängigkeit  $\Delta Y = f(C_x)$  zu verwenden, welche mit genügender Genauigkeit durch die logarithmische Form [4] der *Lomakin—Scheibe*-Gleichung ausgedrückt werden kann

$$\Delta Y = A_{x,r} + B_x \cdot \log C_x. \quad (3)$$

Bei der Anwendung der Gleichung (3) für die Bestimmung der Nachweis- und Garantiegrenzen müssen vorher die Parameter der analytischen Geraden bestimmt werden [5], weiter muß die Voraussetzung angenommen werden, daß diese Parameter auch im Bereich der zu bestimmenden Grenzen bestehen bleiben und schließlich, daß der Untergrund im Bereich der Spektrallinie des analytischen Elementes, sowie auch im Bereich der Spektrallinie des Bezugs-elementes, im Sinne der *Boumans'schen* Definition [6] frei von systematischen Strukturen ist.

Bei der experimentellen Bestimmung der erörterten Größen und der darauffolgenden Berechnung muß folgendermaßen vorgegangen werden (Abb. 1).

In allernächster Umgebung der Spektrallinie des analytischen Elementes (ca.  $\pm 0,15$  nm) werden zuerst die Schwärzungen einer Reihe von Positionen mit einem registrierenden oder konventionellen Mikrophotometer gemessen. Die gemessenen  $S_{x,U,i}$ -Werte werden

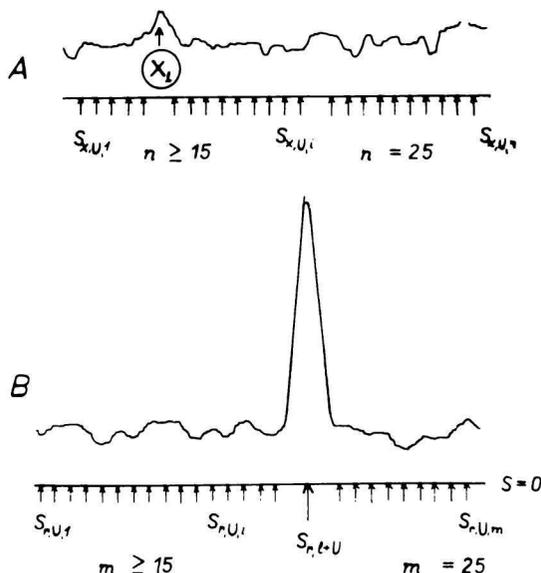


Abb. 1. Mikrophotometrische Registrations-Aufzeichnung der Schwärzung in der Umgebung der analytischen Linie, deren Nachweisgrenze bestimmt wird (A) und der Bezugs-linie (B).

zu  $Y_{x,u,i}$ -Werten umtransformiert und diese geben durch Ablogarithmierung die entsprechenden  $I_{x,u,i}$ -Intensitätswerte. Aus den Intensitätswerten wird das arithmetische Mittel  $\bar{I}_{x,u}$ , sowie die entsprechende Standardabweichung  $s_{I_{x,u}}$  berechnet

$$\bar{I}_{x,u} = \frac{1}{n} \sum_1^n I_{x,u,i}, \quad (4)$$

$$eI_{x,u,i} = I_{x,u,i} - \bar{I}_{x,u}, \quad (5)$$

$$s_{I_{x,u}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_1^n (eI_{x,u,i})^2}. \quad (6)$$

Dem arithmetischen Mittel der Untergrundintensität wird einmal der dreifache Wert der Standardabweichung und einmal der sechsfache Wert derselben addiert, wodurch man die Hilfswerte  $I_{x,N}$  und  $I_{x,G}$  erhält, die noch logarithmiert werden müssen

$$I_{x,N} = \bar{I}_{x,u} + 3s_{I_{x,u}}, \quad (7)$$

$$Y_{x,N} = \log I_{x,N}, \quad (8)$$

$$I_{x,G} = \bar{I}_{x,u} + 6s_{I_{x,u}}, \quad (9)$$

$$Y_{x,G} = \log I_{x,G}. \quad (10)$$

Der gemessene Schwärzungswert der Bezugslinie  $S_{r,1+U}$  gibt durch Transformieren den Wert  $Y_{r,1+U}$  und dieser, nachdem er ablogarithmiert ist, den Intensitätswert  $I_{r,1+U}$ . Dieser Wert wird jedoch von der Untergrundschwärzung in seiner nächsten Umgebung beeinflusst, was in der Regel die Notwendigkeit mit sich bringt die sog. Untergrundkorrektur vorzunehmen. Aus diesem Grunde muß in der Umgebung der Bezugslinie eine gewisse Reihe von Positionen gemessen werden. Die gemessenen  $S_{r,u,i}$ -Schwärzungswerte werden transformiert, wodurch man die  $Y_{r,u,i}$ -Werte erhält, welche um die  $I_{r,u,i}$ -Werte zu erhalten, ablogarithmiert werden müssen. Aus diesen Werten wird das arithmetische Mittel  $\bar{I}_{r,u}$  berechnet, welches man vom Intensitätswert der Bezugslinie subtrahiert um den korrigierten Wert zu erhalten, welcher logarithmiert den  $Y_r$ -Wert gibt

$$\bar{I}_{r,u} = \frac{1}{m} \sum_1^m I_{r,u,i}, \quad (11)$$

$$I_r = I_{r,1+U} - \bar{I}_{r,u}, \quad (12)$$

$$Y_r = \log I_r. \quad (13)$$

Für die Berechnung der Nachweis- und Garantiegrenzen mit Hilfe der Gleichung (3) müssen jedoch noch die  $\Delta Y$ -Werte berechnet werden

$$\Delta Y_N = Y_{x,N} - Y_r, \quad (14)$$

$$\Delta Y_G = Y_{x,G} - Y_r. \quad (15)$$

Die Endrechnung wird durch Einsetzen der  $\Delta Y$ -Werte in die modifizierte Gleichung (3) und durch Ablogarithmieren der ausgerechneten Werte durchgeführt

$$\log C_N = \frac{1}{B_x} (\Delta Y_N - A_{x,r}), \quad (16)$$

$$\underline{C} = \text{num log } C_N, \quad (17)$$

wo  $\underline{C}$  die gesuchte Nachweisgrenze ist

$$\log C_G = \frac{1}{B_x} (\Delta Y_G - A_{x,r}), \quad (18)$$

$$C_G = \text{num log } C_G \quad (19)$$

und  $C_G$  die gesuchte Garantiegrenze der vorgesehener Spektrallinie ist.

Der Vollkommenheit wegen sind noch zwei weitere Parameter zu berechnen, welche *Kaiser* [1] für die eindeutige Definierung und Wertung eines spektrochemischen analytischen Verfahrens empfiehlt. Dies sind die Nachweisbarkeit  $\Pi$  und die Präzision  $\Gamma$ , welche durch die Gleichungen (20) und (21) definiert sind

$$\Pi = \frac{1}{\underline{C}}, \quad (20)$$

$$\Gamma = \frac{1}{s_C/C}. \quad (21)$$

Falls auch die Bestimmung der Standardabweichung der Bestimmung der Nachweis- und Garantiegrenzen erforderlich ist, muß der ganze Prozeß mehrmals in mehreren Spektren wiederholt werden, und aus den berechneten Mittelwerten der Nachweis- und Garantiegrenzen die entsprechenden Standardabweichungen auf statistischer Grundlage berechnet werden. Die Berechnung erfolgt nach den folgenden Formeln

$$\bar{C} = \frac{1}{p} \sum_1^p C_i, \quad (22)$$

$$eC_i = C_i - \bar{C}, \quad (23)$$

$$s_C = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_1^p eC_i^2}, \quad (24)$$

$$\bar{C}_G = \frac{1}{p} \sum_1^p C_{G,i}, \quad (25)$$

$$eC_{G,i} = C_{G,i} - \bar{C}_G, \quad (26)$$

$$s_{C_G} = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_1^p eC_{G,i}^2}. \quad (27)$$

Die Werte  $s_C$  und  $s_{C_G}$  sind dann die gesuchten Standardabweichungen der Bestimmung der Nachweis- und Garantiegrenzen.

### Experimenteller Teil

Das vorgeschlagene mathematische Verfahren, sowie auch das Vorteil der Anwendung der Funktionsabhängigkeit  $\Delta Y = f(C_x)$  gegenüber der Anwendung der Funktionsabhängigkeit  $I = f(C_x)$  bei der Bestimmung der Nachweis- und Garantiegrenzen mußte experimentell überprüft werden. Für diese Überprüfung wurde die zur Bestimmung von Spurenelementen in der CaO-Matrix ausgearbeitete Methode [7] verwendet.

*Tabelle 1*  
Vergleich der Nachweis- und Garantiegrenzen einiger Spektrallinien

Parameter	Analytische Linien									
	Ba I 307,16		Co I 308,26		Cr I 304,09		Ti I 319,99		V I 308,11	
$\underline{C} \pm s_{\underline{C}} [\%]$	0,0088	0,0250	0,00050	0,00010	0,010	0,012	0,0004	0,00024	0,0040	0,0022
			$\pm 0,00005$	$\pm 0,00001$				$\pm 0,00002$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0003$
<i>II</i>	114	40	2000	10 000	100	83	2500	7150	250	455
$C_G \pm s_{C_G} [\%]$	0,0130	0,0610	0,00088	0,00125	0,026	0,040	0,0043	0,00100	0,0110	0,0065
			$\pm 0,00005$	$\pm 0,00007$				$\pm 0,00015$	$\pm 0,0053$	$\pm 0,0003$
$s_C/C [\%]$	6,40	5,92	16,30	6,90	18,80	7,60	5,40	4,80	5,40	4,30
<i>I</i>	0,156	0,169	0,061	0,145	0,053	0,132	0,185	0,204	0,185	0,233
<i>n</i>	20	20	25	25	20	20	25	25	25	25
<i>m</i>	—	20	—	25	—	20	—	25	—	25
<i>p</i>	—	—	5	5	—	—	—	5	—	5
Methode	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>I</i>	<i>II</i>

*Bemerkung:* Die Methode *I* benützt die Funktionsabhängigkeit  $I = f(C_x)$  und die Methode *II* die Abhängigkeit  $\Delta Y = f(C_x)$ .

## Diskussion

Die vorgeschlagene Berechnungsweise der Nachweis- und Garantiegrenzen erfordert die Messung einer gewissen größeren Anzahl von Schwärzungswerten in der nächsten Umgebung der analytischen Linie und der Bezugslinie. Diese Anzahl könnte für eine bestimmte, ausgewählte statistische Sicherheit berechnet werden, vorausgesetzt, daß die Standardabweichung des arithmetischen Mittels der Untergrundintensität schon bekannt ist. Dieser Wert ist aber unbekannt, ja die ganze Prozedur dient gerade der Bestimmung dieses Wertes und aus diesem Grunde muß bei der Wahl der minimalen Anzahl von Messungen eine bestimmte Konvenz aufgenommen werden. Anhand der Literaturangaben [8, 9] kann die Zahl 15 schon als genügend betrachtet werden, aber unter konkreten Bedingungen, die bei der Demonstrierung des Verfahrens zur Anwendung kamen, war die Zahl der Angaben  $n = m = 25$ .

Aus dem Vergleich der Angaben in Tabelle 1, der aus den Funktionsabhängigkeiten  $I = f(C_x)$  und  $\Delta Y = f(C_x)$  gewonnenen Wertungsparameter ersichtlich ist, daß durch die Anwendung des Bezugs-elementes nicht nur die Präzision der analytischen Bestimmung verbessert wird, sondern, es verbessert sich insbesondere der Wert der Standardabweichung der Bestimmung der Nachweis-  $s_C$  und Garantiegrenzen  $s_{C_G}$ . Die Differenzen zwischen den durch beide verglichene Verfahren erhaltenen Werten  $\bar{C}$  und  $C_G$  weisen darauf hin, daß ohne Bezugs-element eher systematische Fehler auftreten. Die diesbezügliche Ursache liegt darin, daß die Bestimmung der Parameter  $B_x$  und  $A_x$  ohne Bezugs-element eine wesentlich größere Standardabweichung aufweist.

## Schlußfolgerung

Zum Schluß kann festgestellt werden, daß die vorgeschlagene Methode zur Berechnung der Nachweis- und Garantiegrenzen der Reinheit, sowie auch weiterer hiermit zusammenhängender Wertungsparameter immer bei konsequenter Anwendung des Bezugs-elementes durchzuführen ist. Die Anwendung des Bezugs-elementes garantiert einerseits genauere, andererseits auch richtigere analytische Ergebnisse. Diese Behauptung stützt sich auf vergleichende experimentelle Messungen an identischen Spektren u. zw. einmal ohne und das zweite mal mit Bezugs-element.

## Symbole

$I$	Intensität der Spektrallinie oder des Untergrundes
$Y$	Logarithmus der Intensität
$A_{x,r}$	Koeffizient der Lomakin—Scheibe Gleichung
$B_x$	Richtungstangente der analytischen Geraden
$m$	Anzahl der Messungen der Schwärzungswerte des Untergrundes bei der Bezugslinie
$n$	Anzahl der Messungen, der Schwärzungswerte des Untergrundes bei der analytischen Linie
$p$	Anzahl der Bestimmungen, der Nachweis- und Garantiegrenzen
$\bar{C}$	Wert der Nachweisgrenze
$C_G$	Wert der Garantiegrenze der Reinheit
$\Pi$	Nachweisbarkeit des Elementes
$F$	Präzision der Bestimmung des Elementes

## Bedeutung der Subskripten

- x bezeichnet die analytische Linie und den Untergrund U um die analytische Linie  
r bezeichnet die Bezugslinie und den Untergrund U um die Bezugslinie  
l bezieht sich auf die eigentliche Linie  
U bezeichnet den Untergrund  
N bezeichnet eine Größe die sich auf die Nachweisgrenze bezieht  
G bezeichnet eine Größe die sich auf die Garantiegrenze der Reinheit bezieht

## Literatur

1. Kaiser H., *Z. Anal. Chem.* **209**, 1 (1965).
2. Lomakin B. A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **187**, 75 (1930).
3. Scheibe G., Schnettler O., *Naturwissenschaften* **19**, 134 (1931).
4. Filo O., Lavrín A., Matherny M., *Acta Geol.-Geograph. Univ. Comeniana, Geologica*, Nr. **15**, 219 (1968).
5. Lavrín A., Matherny M., *Rechenprogramm AF-LM-69*, unveröffentlichte Ergebnisse.
6. Boumans P. W. J. A., *Z. Anal. Chem.* **220**, 241 (1966).
7. Flórián K., Lavrín A., Matherny M., Petričková-Flóriánová K., *Spectrosc. Lett.* **2**, 377 (1969).
8. Eckschlager K., *Fehler bei chemischen Analysen*, S. 94. Akademische Verlagsgesellschaft, Geest u. Portig K. G., Leipzig 1965.
9. Horák Z., *Praktická fyzika. (Praktische Physik.)* S. 75. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1958.

Übersetzt von M. Matherny