

## 16 Flammefotometri

Flammefotometri er en flammeemissionsteknik, der er specielt velegnet til kvantitativ bestemmelse af metallerne i første og til dels også i anden hovedgruppe. Det er en meget følsom teknik, hvor man kan bestemme koncentrationer helt ned under ppm-området.

### Nøglebegreber

<b>Atomemission</b>	Elektronerne i et atom kan optage energi ved at springe længere væk fra kernen, atomet anslås. Når et anslået atoms elektroner falder tilbage til grundtilstanden igen, sker det under udsendelse af elektromagnetisk stråling (lys).
<b>Flammefotometer</b>	Et flammefotometer er opbygget af følgende underenheder: forstøvningsenhed, brænder, monochromator, detektor og signalbehandlingsenhed.
<b>Forstøverenheden</b>	Her blandes den brændbare gas med luft, samtidig med at prøven suges ind og forstøves. Den dannede aerosol spredes op i flammen.
<b>Kvantitativ bestemmelse</b>	Kvantitativ bestemmelse bygger på, at der er proportionalitet mellem flammefotometrets udslag og analytkoncentrationen i den opsugede væske.
<b>Standardaddition</b>	Tager højde for matrixinterferens. Fortyndingsrække med varierende standardkoncentration fremstilles ved at tilsætte standard til en række ens prøvevolumener.
<b>Interferenser</b>	Opvarmning af fotocelle, stray light, skyggevirksomhed, fordampningsinterferens, hævet flammetemperatur, viskositet, overfladespænding, spektralinterferens.
<b>Kvalificeringsparametre</b>	Repetérbarhed, reproducerbarhed, linearitet, stray light, drift, støj.
<b>Validerings-/verificeringsparametre</b>	Lineære måleområde, korrekthed, præcision, følsomhed og kvantifikationsgrænse.

## 16.1 Atomemission<sup>91</sup>

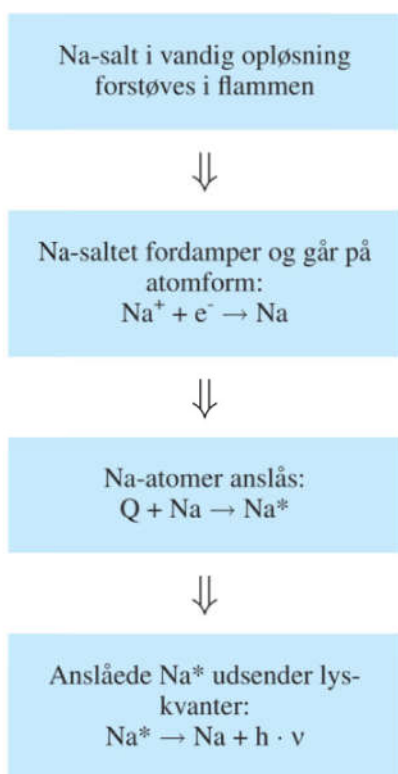
Metalsalte, der spredes i en flamme, vil farve flammen med en karakteristisk farve.

Intensiteten af det udsendte lys er proportional med koncentrationen af den pågældende metalion, og dette er grundlaget for flammefotometri.

### 16.1.1 Processerne i flammen

Når flammemetemperaturen er tilstrækkelig høj, vil metalsaltet spaltes, og flammen vil virke reducerende, således at metalionerne går på atomform, samtidig med at metallet også fordamper i flammen.

Figur 16.1 viser processerne i flammen med natrium som eksempel. De enkelte delprocesser vil blive gennemgået i det følgende.

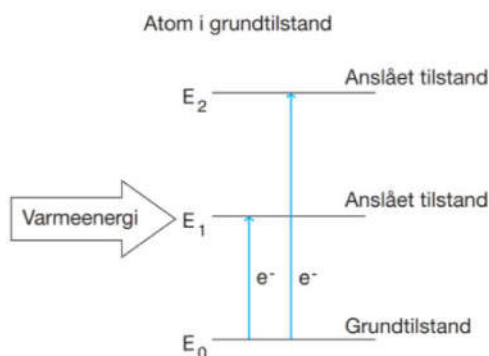


Figur 16.1. Processerne i flammen.

### Grundtilstand og anslået atom

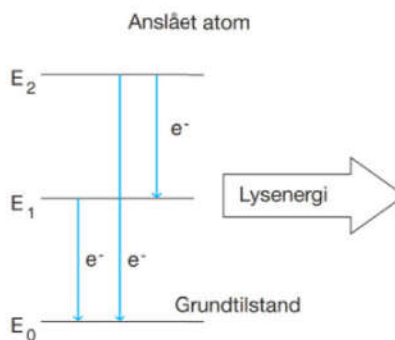
Når de gasformige metalatomer får tilført ekstra energi i flammen, så vil elektronerne i den yderste skal bevæge sig længere væk fra kernen, som vist i figur 16.2.

Når atomets energi øges, siger man, at det er anslået eller exciteret.



Figur 16.2. Excitering af atom.

Det anslåede atom er ustabilt og vil hurtigt falde tilbage til grundtilstanden, enten i et spring eller via nogle delspring. Når elektronen falder tilbage, mister atomet energi igen, og denne energi forlader atomet som lysenergi, som vist i figur 16.3.



Figur 16.3. Lysudsendelse fra exciteret atom.

### Lysudsendelsen

Hvert elektronspring tilbage til grundtilstanden svarer til energiudsendelse med en bølgelængde, der bestemmes af formlen:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

$E_2$  er det højeste energiniveau, og  $E_1$  er energiniveauet elektronen springer tilbage til.  $h$  er Plancks konstant, og  $\nu$  er frekvensen for det udsendte lys.

<sup>91</sup> Emission = udsendelse af stråling; atomemission er udsendelse af stråling fra et atom.

Energispringet, der bestemmer frekvensen, fastlægger samtidig bølgelængden, da der er følgende sammenhæng mellem frekvens og bølgelængde:

$$\text{Lysets hastighed} = \lambda \cdot \nu$$

Det er kun elektronerne i den yderste skal, der deltager i energiudvekslingen. De indre elektroner sidder i stabile strukturer og kan derfor ikke anslås.

Metaller med en elektron i den yderste skal er lette at anslå, og derfor er metoden velegnet til alkalimetallerne fra 1. hovedgruppe.

Metaller fra 2. hovedgruppe kan også analyseres flammefotometrisk, men for metaller med mere end to elektroner i den yderste skal, er metoden ikke anvendelig.

I tabel 16.1 er vist den mest karakteristiske bølgelængde for nogle af de metaller, der kan analyseres på flammefotometer:

Metal	$\lambda$ (nm)
Lithium	670,8
Natrium	589,0
Kalium	766,5
Calcium	422,7
Calciumhydroxid	622*
Barium	554
Rubidium	780**
Cæsium	852**
Strontium	461

\* Calcium bestemmes i praksis ved at måle på calciumhydroxid

\*\* Moderne detektorer kan måle såvel cæsium som rubidium uden interferens fra kalium. Cæsium er uden for det visuelle område

Tabel 16.1.

### Ligevægte

For alle de i figur 16.1 viste processer vil der indstille sig en ligevægt. Ligevægtens indstilling afhænger af mange faktorer, men vigtigst er flammemetemperaturen.

Procentdelen på atomform falder med stigende temperatur, men forbrændingsgassens sammensætning og de øvrige tilstedeværende ioner og atomer spiller også en rolle for, hvor stor en procentdel der er på atomform.

Atomerne i flammen befinder sig for hovedpartens vedkommende i grundtilstanden. Tabel 16.3 viser forholdet mellem anslåede og ikke anslåede atomer i flammen ved to forskellige temperaturer.

Metal	1727 °C	2727 °C
Na* : Na	1 : 10 <sup>6</sup>	1 : 10 <sup>3</sup>
Ca* : Ca	1 : 10 <sup>7</sup>	1 : 10 <sup>4</sup>
Zn* : Zn	1 : 10 <sup>14</sup>	1 : 10 <sup>7</sup>

Tabel 16.3.

Af tabel 11.3 ses, at flammemetemperaturen spiller en vigtig rolle for antallet af anslåede atomer, og dermed for lysudsendelsen. Kolonnen med tallene for 1727 °C svarer til flammemetemperaturen, når der analyseres flammefotometrisk. Størrelsesordenen 1 anslået atom pr. 1 million ikke anslåede atomer er tilstrækkeligt til, at natrium kan måles.

1 anslået pr. 10 millioner nærmer sig grænsen for, hvad der er målbart på et almindeligt flammefotometer. Calcium kan således godt måles, mens metallerne uden for 1. og 2. hovedgruppe ikke vil kunne anslås i tilstrækkelig grad og dermed ikke kunne udsende tilstrækkeligt lys til, at man kan anvende teknikken.

Natrium, kalium og lithium kan bestemmes med butan/luft eller naturgas/luft, mens de øvrige metaller i tabel 16.1 kræver højere temperatur, dvs. at der skal bruges propan/luft, der kommer op på 1900-2000 °C. Det giver følgende detektionsgrænser.

Metal	
Natrium	< 1 µg/L
Lithium	< 1 µg/L
Kalium	< 2 µg/L

Tabel 16.4. Detektionsgrænser jfr. Krüss model FP8800.

<sup>92</sup> Med acetylen/luft flamme.

Ved sammenligning med kolonnen 2727 °C ses, at antal anslåede atomer bliver omkring en faktor 1000 større, men da denne temperatur kræver specialgas og en speciel brænder, kan flammefotometerteknikken ikke anvendes ved denne temperatur.

### 16.1.2 Lysintensiteten

(Foto: Sherwood-scientific)

Flere atomer i en prøve medfører flere atomer i flammen. Dette betyder igen, at der vil være flere atomer, der anslås, og dermed også flere atomer, der falder tilbage til grundtilstanden.

Da hvert tilbagefald medfører lysemission, betyder ovenstående, at der er proportionalitet mellem metalionkoncentrationen i en prøve og den udsendte lysintensitet.

Hvis  $I$  er lysintensiteten,  $c$  er koncentrationen i prøven, og  $k$  er proportionalitetsfaktoren, så gælder følgende sammenhæng:

$$I = k \cdot c$$

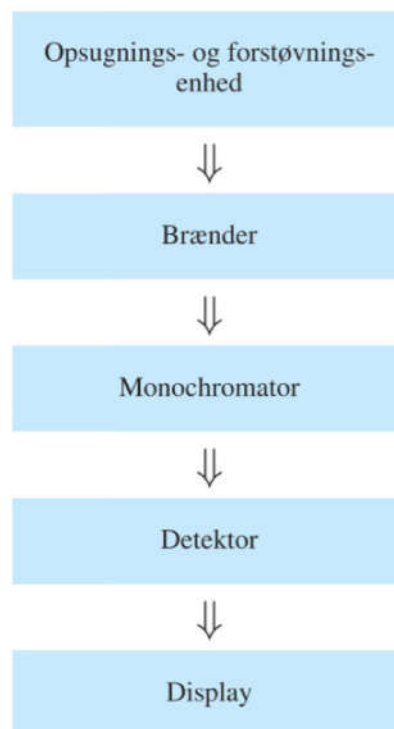
## 16.2 Flammefotometret

Teknikken bag flammefotometriske målinger bygger på, at en opløsning med metalioner forstøves op i en flamme, hvor de omdannes til gasformige atomer, der udsender lys af en karakteristisk bølgelængde, og intensiteten af det udsendte lys måles.

Flammefotometret består i princippet af et opsugnings- og forstøversystem, der kan sende forstøvet prøve op i en brænder.

Det lys, der udsendes fra brænderen filtreres i en monochromator, således at kun lys af den ønskede bølgelængde når frem til en detektor. Her registreres lysintensiteten, og resultatet aflæses på instrumentets display.

Figur 16.4 viser flammefotometrets principielle opbygning.



Figur 16.4. Flammefotometrets opbygning.

Figur 16.5 viser et flammefotometer sat op med autosampler, fortynder og pc. Den viste model kan måle ét metal af gangen. Andre modeller kan måle op til tre metaller (Na, K, Li) på én gang.

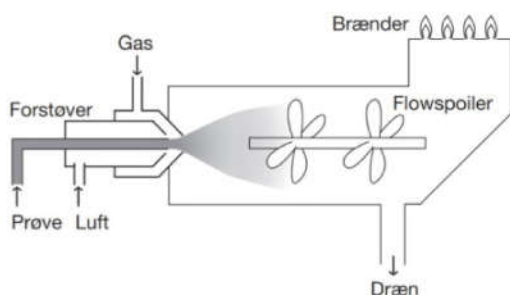


Figur 16.5. Flammefotometer, autosampler, fortynder og pc. (Foto: Sherwood-scientific)

### 16.2.1 Forstøverenheden

Forstøverenheden er opbygget som vist i figur 16.6. Gas og trykluft ledes ind gennem de to siderør, og i midten er anbragt et kapillarrør, hvis nederste ende har forbindelse til prøveopløsningen. Når trykluften strømmer forbi den snævre passage omkring kapillarrørets munding skabes et undertryk, der bevirker, at prøven suges op gennem røret.

Når prøven passerer ud af kapillarrøret, vil undertrykket bevirke, at væsken forstøves, og der dannes en aerosol.



Figur 16.6. Forstøver- og brænderenheden.

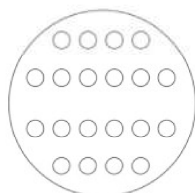
I figuren ses, at den forstøvede prøve derefter passerer en flowspoilert. Den har til formål at opfange de groveste dråber i den dannede aerosol, således at forstøvningen op i flammen bliver så homogen som muligt.

Flowspoilerten består sædvanligvis af nogle fastsiddende vinger, fremstillet af et plastmateriale.

Dråberne, der fanges på flowspoilerten, løber ud af drænet i brænderkammerets bund.

### 16.2.2 Brænderen

Da lysemissionen er meget følsom over for svingninger i flammens temperatur, så er det vigtigt, at brænderen er udformet således, at den kan give en stabil flamme. Som vist i figur 16.6 består brænderhovedet af en række små åbninger med hver sin lille flamme. Fra oven ser brænderhovedet ud som vist i figur 16.7.



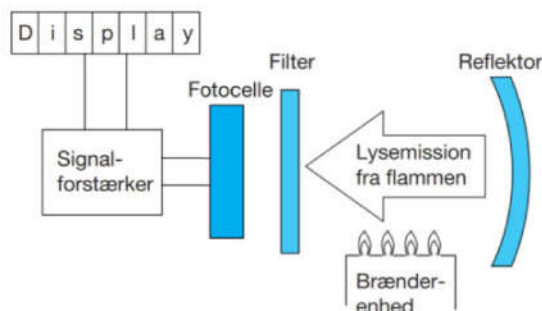
Figur 16.7. Brænderhovedet set ovenfra.

Ved indstilling af gas- og lufttryk er det vigtigt at regulere således, at flammens temperatur bliver så høj som muligt. De små flammer skal hver for sig stå som små klare lyseblå flammer, der er stabile og aftegner sig skarpt.

### 16.2.3 Fotometret

Ud over forstøvningsenheden og brænderhovedet indeholder flammefotometre monochromatoren, detektoren og registreringsenheden, som vist i figur 16.8.

Monochromatoren sikrer, at kun lys af den ønskede bølgelængde når detektoren. Den består ofte af et absorptions- eller et interferensfilter af tilsvarende kvalitet, som det kendes fra filterfotometre.



Figur 16.8. Principskitse af flammefotometer.

Detektoren skal registrere intensiteten af lyset fra flammen. Det er normalt enten en spærrelagsfotocelle eller en fotodiode.

Til slut udlæses den målte værdi på et display.

## 16.3 Analytiske metoder

Ved flammefotometrisk analysearbejde er måleproceduren meget vigtig, og der er det specielle ved målingerne, at man måler på en vilkårlig skala, hvis øvre ende sættes til 100 for den stærkeste standard, der anvendes til målingerne.

Flammefotometre kan være ustabile at aflæse, navnlig i den øvre del af skalaen. Det skyldes, at det er svært at etablere en fuldstændig homogen fordeling af opsugede atomer i flammen.

De specielle træk ved flammefotometrisk analysearbejde, resultatbehandling og interferensproblemer gennemgås i de følgende afsnit.

### 16.3.1 Måleprocedure

Det teoretiske grundlag for flammefotometriske analysemetoder bygger på proportionalitet mellem koncentrationen af en given metalion i en opløsning, og den lysintensitet som udsendes, når opløsningen suges op i flammefotometrets flamme.

Sammenhængen kan udtrykkes matematisk i nedenstående ligning, hvor  $I$  er lysintensiteten, og  $c$  er koncentrationen:

$$I = \text{konstant} \cdot c$$

Ligningen viser en lineær sammenhæng mellem koncentration og lysintensitet.

En grafisk afbildning af ovenstående sammenhæng giver kalibreringskurven eller standardkurven. Den bruges til at bekræfte lineariteten.

Kalibreringskurven kan også bruges til aflæsning af de målte prøvers koncentration. Hvis kurven bekræfter lineariteten, er det dog både nemmere og mere præcist at bestemme sammenhængen mellem koncentration og udslag ved lineær regression på målepunkterne.

For at bestemme en prøves indhold af et givet stof ved hjælp af et flammefotometer, går man frem efter følgende procedure:

#### Måleprocedure

1. Der fremstilles en række standarder i et passende koncentrationsinterval.
2. Sideløbende med standarderne fremstilles en blindprøve.
3. Man vælger et filter, der passer til det stof, der skal analyseres for.
4. Flammefotometrets udslag nulstilles under opsugning af blindprøven.
5. Stærkeste standard måles, og instrumentets visning indstilles på 100.
6. En af standarderne måles, og resultatet noteres.
7. Punkterne 4-6 gentages til alle standarder, kontroller og prøver er målt.

8. Kalibreringskurven vurderes, og hvis den er acceptabel fortsættes.
9. Er der målt en kontrol, beregnes/aflæses koncentrationen. Hvis den er acceptabel fortsættes.
10. Prøvens koncentration beregnes/aflæses.

Det er nødvendigt at måle standarder og prøver hurtigt efter hinanden, da der ellers kan forekomme drift (se afsnit 16.4). Derfor måles alt, inden standardkurven tegnes og vurderes.

Det er vigtigt, at standarder og blindprøve indeholder de samme stoffer som prøven udover analytten. Er prøven f.eks. opløst i syre, skal prøve og standard indeholde syre i samme koncentration.

#### Instrumentets skala<sup>93</sup>

Af måleproceduren fremgår, at skalaen fra 0-100 kalibreres individuelt hver gang, der skal måles, således at 100 svarer til lysintensiteten for stærkeste opløsning uanset dennes koncentration.

Af den årsag er der ikke tradition for at anvende en bestemt enhed til instrumentets skala. Flammefotometrets visning betegnes blot som udslag.

#### Ingen skalaenhed

Visningen betegnes udslag

### 16.3.2 Resultatbehandling

Når man har resultaterne fra målingerne, kan de behandles ved optegning af en kalibreringskurve og efterfølgende lineær regression med tilhørende beregning af prøvernes koncentrationer.

Beregningsmetoderne gennemgås i det følgende.

<sup>93</sup> Instrumentets skala afhænger af mærke og model. Det er ikke alle, der går til 100, og nogle benævner udslaget intensitet.

### Eksempel 16.1 Standardkurve

Målingerne af standarderne vil give en ret linje gennem 0,0, hvis de er korrekt udført.

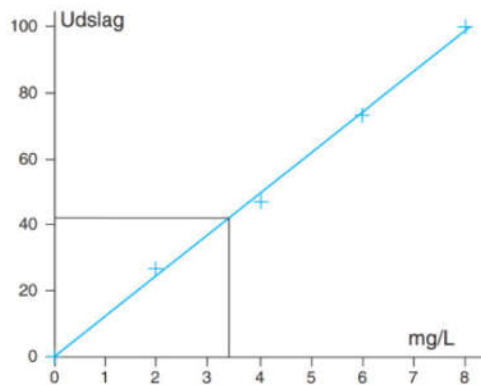
Et sæt måledata til bestemmelse af en Na-kalibreringskurve kunne se således ud:

c mg/L	0,00	2,00	4,00	6,00	8,00
Udslag	0	26	49	73	100

Ud fra disse data kan man optegne en ret linje med udslag som funktion af koncentrationen i mg/L, dvs. udslag på y-aksen og mg/L på x-aksen.

I praksis er der sjældent helt ideel linearitet, og kurven optegnes derfor således, at målepunkterne fordeler sig jævnt omkring den optegnede rette linje med lige stor vægt af punkter over og under linjen.

Med ovenstående værdier som eksempel, vil grafen komme til at se ud som vist i figur 16.9.



Figur 16.9. Standardkurve

Kalibreringskurven fastlægger sammenhængen mellem de målte standarders koncentration og udslaget.

Den kan anvendes til at bestemme prøvers koncentration.

Hvis udslaget for en prøve f.eks. måles til udslag = 42, så aflæses koncentrationen til 3,3-3,5 mg Na/L på kalibreringskurven, som vist i figur 16.9.

### Eksempel 16.2 Lineær regression

Et alternativ til optegning af kalibreringskurve og aflæsning på denne er at udføre beregningen ved hjælp af lineær regression på lommeregner eller i regneark.

Ved indtastning af data fra eksempel 16.1 inklusive punktet 0,0, der også er et datapunkt, fås følgende resultater fra lommeregneren:

$$a = 12,4 \text{ L/mg} \quad \text{og} \quad b = 0,2$$

Det giver følgende sammenhæng mellem udslag og koncentration:

$$\text{Udslag} = 12,4 \text{ L/mg} \cdot c + 0,2$$

$$r = 0,9996$$

For at bestemme koncentrationen løses ligningen med hensyn til c:

$$c = (\text{Udslag} - 0,2) / (12,4 \text{ L/mg})$$

Prøven, der for et udslag på 42 blev aflæst til 3,3-3,5 mg/L i figur 16.9, kan også beregnes ved hjælp af ligningen, det giver:

$$c = (42 - 0,2) / (12,4 \text{ L/mg})$$

$$c = 3,4 \text{ mg/L}$$

Der er således rimelig overensstemmelse mellem kurveaflæsningen og beregningen af prøvens koncentration.

### Nulpunktet

Teoretisk set burde kalibreringskurven altid gå gennem 0,0. I praksis vil det dog ofte vise sig, at den bedste rette linje for målepunkterne ikke går gennem 0,0, hvis disse skal fordeles jævnt omkring den rette linje.

Ved vurdering af linjens optegning bør man betragte punktet 0,0 som et målepunkt på lige fod med de øvrige målepunkter fra standardopløsningerne.

At linjen ikke nødvendigvis går gennem 0,0 ses tydeligere ved den lineære regression. I det foregående eksempel skærer linjen y-aksen i 0,2, hvilket er meget tæt på 0,0, men ofte kan der vise sig større afvigelse.

Hvis kalibreringskurven skæring med y-aksen ligger langt fra 0,0 kan det tyde på, at der er bias ved målingerne.

**Standardaddition**

Hvis der er problemer med interferens fra prøvens matrix, f.eks. andre ioner eller den væske prøven er opløst i, kan man med fordel anvende standardaddition.

Standardadditionsmetoden sikrer, at både prøve og standarder måles i samme matrix, idet standarder i varierende mængde tilsættes (adderet) en række ens prøver.

**Standardadditionsmetoden**

Tager højde for matrix interferens

Det er nødvendigt med en række overvejelser inden standardtilsætningen. Det er navnlig vigtigt at overveje forholdet mellem standard- og prøvevolumen.

Hvis man kan nøjes med at tilsætte en ringe mængde af en koncentreret opløsning, bliver beregningerne simple, idet man ikke behøver at tage hensyn til, at prøven fortyndes ved addition af standarden.

**Ved standardaddition overvejes**

Prøvevolumen

Standardvolumen

Standardkoncentration

Forholdet mellem prøvevolumen og adderet standardvolumen bør være mindst 100:1, hvis man vil undgå tilbageregning på grund af fortynding.

Der kan foreslås følgende fremgangsmåde ved standardadditionsmetoden:

1. Vælg område for koncentrationen af standard i prøven ud fra hvilket koncentrationniveau der forventes i prøven og det forventede lineære område (se producentens specifikationer).
2. Vælg prøvevolumen og additionsvolumen, således at forholdet prøvevolumen:standardvolumen er mindst 100:1.
3. Beregn en passende standardkoncentration, således at man rammer det rigtige koncentrationsområde med det valgte volumen.

4. Adder standardopløsning til prøverne.
5. Stil på 0 med reagensblind (uden prøve og standard).
6. Stil på 100 med den stærkeste opløsning.
7. Mål de øvrige opløsninger. Juster på 0 og 100 mellem hver måling.
8. Afbild resultatet grafisk og vurder kurvens forløb.
9. Skæring med x-aksen, regnet uden fortegn, angiver prøvens koncentration.

**Eksempel 16.3****Beregning ved standardaddition**

Hvis der f.eks. foreligger en Ca-prøve i koncentrationsområdet 2 - 10 mg/L, og man forventer interferens fra andre ioner i prøven, så vælges standardadditionsmetoden.

Der gås frem efter følgende ni punkter:

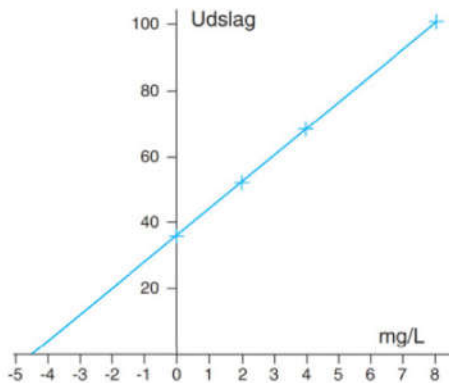
1. Koncentrationsområdet for standard i prøven skal være 0 - 10 mg/L.
2. Da der er rigelig prøve til rådighed, vælges 100 mL prøve pr. standard, og der vælges tilsætning af 0 - 0,04 - 0,08 og 0,16 mL standard, hvilket holder forholdet mellem prøve og standard godt oppe over 100:1.
3. For at nå op i koncentrationsområdet 0 - 10 mg/L ved tilsætning af standard vælges en standardkoncentration på 5,00 mg/mL. Det giver en højeste koncentration ved tilsætning af 0,16 mL til 100 mL prøve på  $5 \cdot 0,16 \text{ mL} \cdot 1000 \text{ mL/L} / 100 \text{ mL} = 8 \text{ mg/L}$ .

4-7. Målingerne giver følgende resultater:

std. mg/L	Blind	0	2	4	8
Udslag	0	36,0	52,1	67,9	100



## 8. Grafisk afbildning



Figur 16.10. Standardadditionsmetoden.

9. Skæring med akserne kan aflæses på kurven til ca. 4,4 mg/L.

Beregningen kan også foretages ud fra kalibreringskurvens ligning, som er

$$y = 8,0 \text{ L/mg} \cdot x + 36$$

Ved skæringen med x-aksen er  $y = 0$ . Det giver:

$$x = \frac{(0 - 36)}{8,0 \text{ L/mg}} = -4,5 \text{ mg/L}$$

Da beregningen skal foregå uden fortegn, fås resultatet:

$$c = 4,5 \text{ mg/L}$$

Afstanden mellem den negative aflæsning  $-4,5$  på x-aksen og  $0,0$  kan betragtes som det stykke kalibreringskurven skulle parallelforskydes, hvis der havde været målt på rene standarder uden at prøven var til stede.

Forskydning af grafen må derfor være et udtryk for den indvirkning prøvens indhold af Ca har på kalibreringskurvens forløb og dermed et udtryk for prøvens koncentration af Ca.

## 16.3.3 Interferenser og fejlkilder

Der er en del forstyrrende elementer, der kan påvirke flammefotometriske bestemmelser. Det drejer sig bl.a. om:

- Fotocellens kvalitet
- Stray light
- Skyggeeffekt
- Fordampningsinterferens
- Hævet flammetemperatur
- Prøvens viskositet og overfladespænding
- Spektralinterferens

**Fotocellens kvalitet**

På grund af varmepåvirkning fra flammen kan det forekomme, at fotocellen udviser dårlig linearitet i en stor del af det normale måleområde.

Problemet ytrer sig navnlig ved, at udslaget for en given koncentration vil være faldende, hvis der måles flere gange over en periode.

Det kan være et stort problem, der navnlig ses ved apparater i den billige prisklasse, men man kan minimere problemet ved at måle standarder og prøve så hurtigt efter hinanden som muligt.

Problemet minimeres også ved at kontrollere 0 og 100 indstillingen mellem hver måling.

**Stray light**

Stray light eller spredelys kan opstå pga. snavset eller lettere defekt optik eller som følge af utilsigtede refleksioner inde i instrumentet.

Hvis der er stray light i instrumentet, så vil en fordobling af koncentrationen ikke længere modsvare en fordobling af signalet. Kurven får et krumt forløb i hele koncentrationsområdet, og kurvens forløb over eller under det ideelle retlinede forløb afhænger af, hvilken type stray light der er tale om.

Da der stilles på 0 og 100 under målingerne, vil kurven altid gå gennem  $(0,0)$  og  $(x,100)$ , hvor  $x$  er koncentrationen af den opløsning, der anvendes til at stille på 100 med.

Fejlen som følge af stray light (%SL) defineres ud fra lysintensiteterne for det uønskede fejllys og det ønskede (fejlfri) lys:

$$\%SL = \frac{\text{udslag}_{\text{uønsket}}}{\text{udslag}_{\text{ønsket}}} \cdot 100$$

Kontrollen foretages som anført i det følgende.

Først indstilles udslag<sub>ønsket</sub> på 100 med det rigtige filter i strålegangen. Når man indstiller udslag<sub>ønsket</sub> på 100, kan formelen til beregning af %SL reduceres til:

$$\%SL = \text{udslag}_{\text{uønsket}}$$

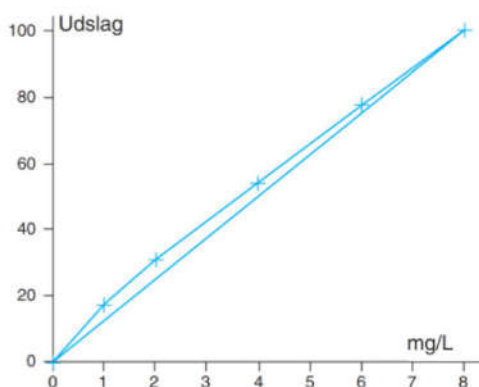
Efterfølgende kan man måle udslag<sub>uønsket</sub> ved at have et filter inde i strålegangen, der er beregnet til at transmittere en anden bølgelængde.

Hvis flammefotometrets monochromator er af filtertypen, så er der risiko for, at der vil passere en smule lys ved andre bølgelængder, end den filtret er designet til at lade passere, da man ikke kan være sikker på, at filtret udelukker alt andet lys 100 % i hele det øvrige spektrum<sup>94</sup>.

Dette betyder, at måleresultatet på denne måde bliver summen af stray light og eventuel spektralinterferens.

Figur 16.11 viser en kalibreringskurve, hvor der optræder stray light i form af ekstra lystilførsel under målingen.

Det ses, at når udslaget er lille måles for store værdier, fordi stray light giver et tilskud til udslaget, der betyder relativt mest ved de lave koncentrationer. Ved de højere koncentrationer nærmer kurven sig den indtegnede rette linje.



Figur 16.11. Kalibreringskurve med stray light-interferens.

### Skyggevirkning

Ved analytiske bestemmelser med flammefotometer er det nødvendigt at arbejde med opløsninger med lav koncentration for at opnå linearitet.

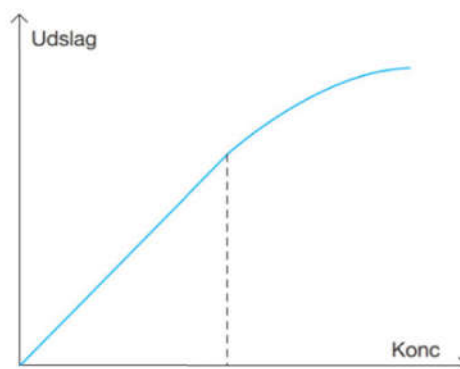
Hvis koncentrationen af atomer i flammen bliver for høj, vil nogle af de lyskvanter, der frigives, når atomerne falder tilbage i grundtilstanden ikke nå detektoren, men i stedet ramme andre atomer i flammen og anslå disse.

Hvis ikke alle anslåede atomers lyskvanter når frem til fotocellen, så bliver udslaget på flammefotometret lavere, end det burde være med den givne koncentration.

Problemet kaldes for skyggevirkning, da det virker som om atomerne skygger for hinanden, selv om der ikke er tale om skygge i ordets rette betydning.

Skyggevirkningen vil forårsage, at kalibreringskurven krummer nedad ved for høje koncentrationer, som vist i figur 16.12.

Hvis det er skyggevirkning, der er årsag til et krumt kurveforløb, bør man fortynde sig ud af problemet.



Figur 16.12. Kalibreringskurve med skyggevirkning.

### Fordampningsinterferens

Ioner, der danner tungtopløselige forbindelser med den undersøgte metalion, kan være årsag til interferens, idet der kan dannes tungtopløselige forbindelser i flammen.

Disse tungtopløselige salte vil være vanskelige at fordampe og bringe på gasform, hvilket betyder, at udslaget bliver mindre, end man kunne forvente, hvilket har relativ størst betydning ved måling af små koncentrationer.

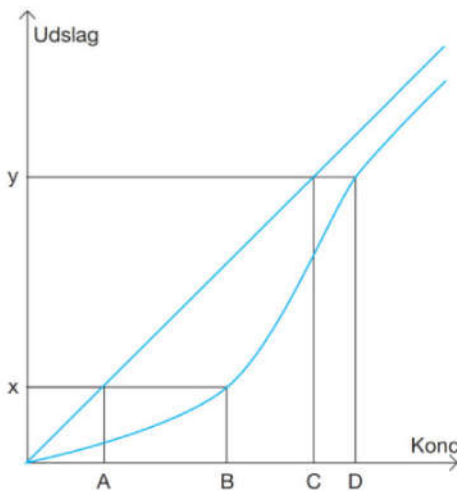
<sup>94</sup> Kan kontrolleres ved at scanne filtret i et spektrofotometer.

**Eksempel 16.4**

En prøve skal analyseres for Ca-indholdet. Prøven indeholder også fosfat, som kan danne tungtopløseligt Ca-phosphat og dermed forårsage fejl i målingerne på grund af interferens.

Prøvens fosfatindhold bestemmes til 0,2 mM, og der fremstilles en række Ca-standarder, som alle er 0,2 mM med hensyn til fosfat.

Når standarderne måles, vil phosphationerne binde noget af  $\text{Ca}^{2+}$  og dermed reducere udslaget for alle standarderne med samme størrelse, som prøvens udslag reduceres.



Figur 16.13. Kalibreringskurve med fordampningsinterferens.

Figur 16.13 viser kalibreringskurvens forløb i den nederste krumme kurve, mens den rette linje blot er indtegnet for at vise kalibreringskurvens ideelle forløb uden interferens.

En prøve med lav koncentration vil give et lavt udslag f.eks. ved punktet x, som vist i figur 16.13, mens en prøve med højere koncentration giver et udslag ved punktet y.

Fejlaflæsningen ved punktet x er vist som stykket A-B, mens fejlaflæsningen ved punktet y er vist som stykket C-D.

Det fremgår således af figur 16.13, at fejlen ved fordampningsinterferens er størst ved lave koncentrationer.

Af eksempel 16.4 fremgår, at fordampningsinterferens kan være problematisk, for selv om problemet kan løses ved tilsætning af de samme in-

terfererende ioner til standarderne, så giver det en krum kalibreringskurve, og derved går det ud over analysemetodens nøjagtighed. Fordampningsinterferens mellem fosfat og calcium kan fjernes ved tilsætning af lanthanchloridopløsning. Det vil give en kurve, som ikke er krum.

**Andre interferenser**

Brændbare komponenter i prøven, som f.eks. organiske opløsningsmidler, vil hæve flammens temperatur, fordi der tilføres ekstra brændstof.

Da der anslås flere atomer ved stigende flammetemperatur, vil en prøve give for højt udslag på flammefotometret, og dermed vil man måle en for høj koncentration.

Ændret viskositet og overfladespænding kan påvirke forstøvningen af prøve i brænderenheden. Denne interferens kan enten bevirke en bedre forstøvning og dermed for højt resultat eller en dårligere forstøvning og et for lavt resultat til følge. Opsugningsflowet bør normalt ligge på 3-6 mL/min.

Spektralinterferens opstår, når andre stoffer i prøven end analytten udsender lys af bølglængder, der ligger tæt på den målte. Derved slipper lidt af de fremmede stoffers lys gennem filtret og øger udslaget, og dermed måles en for høj koncentration i prøven.

Generelt er de nævnte interferenser vanskelige at tackle, hvad enten man forsøger at fjerne de interfererende stoffer, eller man vil forsøge at fremstille standarder med samme interferenser som prøven.

Nyere apparater har bedre fotoceller og filtre, så de kan skille kalium og rubidium, der har spektrallinjer, der ligger med bare 14 nm afstand.

**16.4 Instrumentkvalificering**

En test af flammefotometrets ydeevne kan være aktuell i forbindelse med nyt udstyr og i forbindelse med den generelle kvalitetssikring.

Inden målingernes start kontrolleres, at alt er tilsluttet rigtigt, og om flammefotometrets basisfunktioner fungerer.

Desuden undersøges om gas- og luftforsyningen fungerer og kan yde et tilstrækkeligt højt tryk.

### 16.4.1 Kvalificering af flammefotometer

Følgende størrelser er aktuelle, og de gennemgås alle i de følgende afsnit.

#### Kvalificeringsparametre

Repetérbarhed  
Reproducerbarhed  
Linearitet  
Stray light  
Drift  
Støj

#### Fotometerrepetérbarhed

Fotometerrepetérbarheden kan bestemmes ved gentagne målinger på den samme opløsning og bestemmelse af RSD på udslaget.

#### Eksempel 16.5

En opløsning med koncentrationen 23 mg Na/L bestemmes syv gange med nulstilling på blind og 100-stilling på en standard med 50 mg Na/L før hver enkelt måling.

Det giver følgende udslag:

Udslag	48,1	47,8	48,4
	47,3	47,9	48,6
		48,6	48,9

Absorbansernes gennemsnit og spredning beregnes:

$$\bar{x} = 48,1$$

$$s_r = 0,538$$

$$RSD_r = 0,538/48,1 \cdot 100 \% = 1,12 \%$$

$$\text{Fotometerrepetérbarhed} = 1,1 \%$$

#### Fotometerreproducerbarhed

En reproducerbarhedsbestemmelse kan være aktuell, hvis man vil undersøge, om to forskellige flammefotometre måler ens.

Man kan foretage en sådan undersøgelse ved at måle under repeterbarhedsbetingelser med den undtagelse, at der måles på to forskellige apparater.

Udslaget måles på samme testblanding et passende antal gange på hvert instrument, med 0- og 100-indstilling mellem hver måling.

Efterfølgende foretages en statistisk sammenligning af, om gennemsnittet af de to instrumenters udslag er ens.

#### Eksempel 16.6

To forskellige flammefotometre testes med samme standardopløsning ved ti målinger på hvert apparat. 0 og 100 kontrolleres mellem hver måling. Målingerne gav følgende resultater:

Apparat 1:

nr.	1	2	3	4	5
U <sub>1</sub>	52,5	51,3	53,1	51,9	51,8
nr.	6	7	8	9	10
U <sub>1</sub>	52,8	51,9	52,5	51,4	52,7

Apparat 2:

nr.	1	2	3	4	5
U <sub>2</sub>	51,1	50,9	51,7	50,7	51,2
nr.	6	7	8	9	10
U <sub>2</sub>	52,4	52,0	51,9	49,9	51,3

Det ønskes nu undersøgt, om de to sæt målinger har givet samme resultat. Derfor beregnes gennemsnittene:

$$\text{apparat 1: } \bar{x}_1 = 52,19$$

$$\text{apparat 2: } \bar{x}_2 = 51,31$$

Det er umiddelbart svært at se, om disse resultater kan godkendes som værende ens. Hvis man skal vurdere resultaterne statistisk, må man først sikre sig, at målingerne er udført med samme spredning, således at de eksperimentielle spredninger kan poolles.

Dette gøres med en F-test:

$$H_0 : \sigma_1 = \sigma_2$$

Spredningerne for de to sæt målinger beregnes hver for sig på lommeregner:

$$s_1 = 0,614$$

$$s_2 = 0,726$$

F beregnes:

$$F = s_2^2/s_1^2 = 0,726^2/0,614^2$$

$$F = 1,28$$

Der er ni frihedsgrader for begge sæt målinger, dvs.  $f_1 = f_2 = 9$ , i tabel over F-fordeling findes:

$$F_{0,975}(9,9) = 4,03$$

Da  $F_{\text{beregnet}} < F_{\text{tabel}}$  kan nulhypotesen, at de to spredninger er ens, ikke forkastes. Derfor kan de to spredninger pooles:

$$s_{\text{pool}} = \sqrt{\frac{s_1^2 \cdot f_1 + s_2^2 \cdot f_2}{f_1 + f_2}}$$

$$s_{\text{pool}} = \sqrt{\frac{0,614^2 \cdot 9 + 0,726^2 \cdot 9}{9 + 9}}$$

$$s_{\text{pool}} = 0,672$$

Efterfølgende undersøges, om de to gennemsnit er ens:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2$$

Teststørrelsen  $t$  beregnes:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{pool}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$t = \frac{52,19 - 51,31}{0,672 \cdot \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{10}}}$$

$$t = 2,93$$

Der er  $9 + 9 = 18$  frihedsgrader, og i tabel over  $t$ -fordelinger findes:

$$t_{0,975}(18) = 2,10$$

$$t_{0,995}(18) = 2,88$$

$$t_{0,9995}(18) = 3,92$$

Da  $t_{\text{beregnet}} > t_{\text{tabel}}$  for  $t_{0,995}$ , men mindre end  $t_{0,9995}$  forkastes nulhypotesen med tostjernet signifikans. Der er statistisk bevis imod, at de to apparater måler ens.

Resultaterne er ikke reproducerbare under de givne betingelser.

### Fotometerlinearitet

Kontrol af flammefotometret skal i princippet udføres som en kontrol på selve fotometret, dvs. ikke på metoden.

Der findes ikke standardstoffer, som har universel linearitet langt op i koncentrationsområdet, sådan som i spektrofotometrien.

Samtidig er det således, at en metodeverificering af lineariteten er mere afhængig af det apparat verificeringen udføres på end af metoden.

Det mest hensigtsmæssige er derfor ofte en kombineret instrumentkvalificering og metodeverificering. En sådan kombineret metodeverificering og instrumentkvalificering gennemgås i det følgende med natriumbestemmelsen som eksempel.

### Linearitetsundersøgelse

For at undersøge metodens linearitet fremstilles tre kalibreringsstandarder på hvert af seks forskellige koncentrationsniveauer. Hvis det havde været en ren metodeverificering, skulle koncentrationsområdet dække det aktuelle måleområde.

For at udvide bestemmelsen til at dække kvalificering af instrumentets linearitet fremstilles fortyndingerne således, at de dækker et område, der når helt op i det område, hvor der erfaringsmæssigt ikke er linearitet.

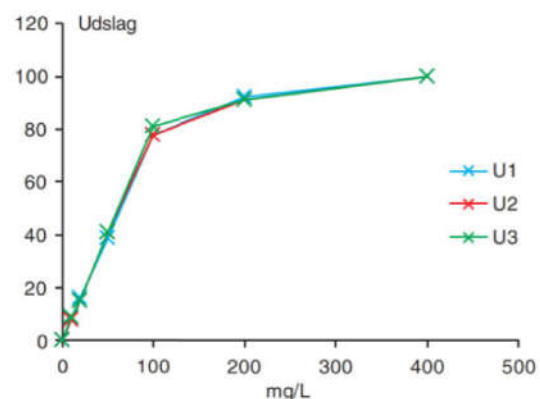
#### Eksempel 16.7

Til bestemmelsen fremstilles og måles Na-standardopløsninger i området 0 - 400 ppm med følgende udslag  $U$  som resultat:

cmg/L	$U_1$	$U_2$	$U_3$	$\bar{X}$	RSD
0	0	0	0	0	0
10	8,7	8,2	8,8	8,6	3,8
20	16	15	15	15	3,8
50	39	41	41	40	2,9
100	78	78	81	79	2,2
200	92	91	91	91	0,6
400	100	100	100	100	0

RSD vurderes at være acceptabel om end noget høj for de lave koncentrationer.

En grafisk afbildning af resultaterne er vist i figur 16.14.



Figur 16.14. Instrumentlinearitet.

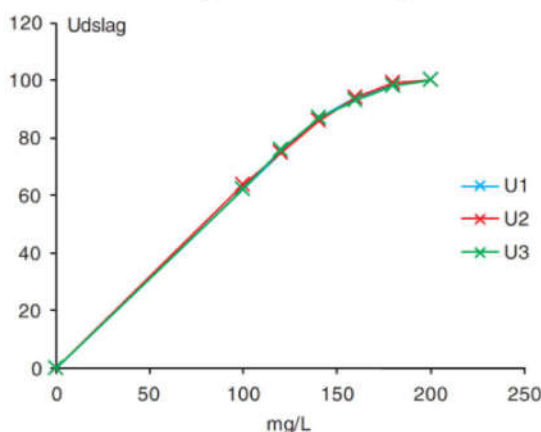
En visuel inspektion af standardkurven (figur 16.14) viser, at punkterne falder pænt på en ret linje til og med koncentrationen 100 mg/L.

Lineariteten slutter et sted i området 100 - 200 mg/L. For at undersøge dette nærmere fremstilles en ny fortyndingsrække i området, og opløsningerne måles som før:

cmg/L	$U_1$	$U_2$	$U_3$	$\bar{x}$	RSD
0	0	0	0	0	0
100	62	64	62	62,7	1,8
120	75	75	76	75,3	0,77
140	87	86	87	86,7	0,67
160	94	94	93	93,7	0,62
180	98	99	98	98,3	0,59
200	100	100	100	100,0	0

RSD vurderes at være acceptabel.

Resultatet afbildes grafisk, som vist i figur 16.15:



Figur 16.15. Instrumentlinearitet, kontrol af grænseområdet.

En visuel inspektion af figur 16.15 viser, at punkterne falder pænt på en ret linje til og med koncentrationen 140 mg/L.

Korrelationskoefficienten  $r$  beregnes dels for de fire punkter i området 0 - 140 mg/L og dels for de fem punkter i området 0 - 160 mg/L. Det giver:

$$r_4 = 0,9999 \quad \text{og} \quad r_5 = 0,9979$$

Det kan derfor konstateres, at det lineære måleområde er 0 - 140 mg/L for måling af natrium på det pågældende apparat, da  $r_5$  er mindre end 0,999.

## Stray light

Stray light måles efter formlen:

$$\%SL = \text{udslag}_{\text{uønsket}}$$

Formlen gælder kun ved måling på den opløsning, der stilles på 100 med.

### Eksempel 16.8

Et flammefotometer skal kontrolleres for stray light med filter til Na-måling.

Der nulstilles med blindprøve, og med en 50 mg/L Na-standard stilles udslaget på 100.

Filteret til kalium-måling skydes ind i strålegangen, mens der stadig måles på Na-standard.

Udslaget viser nu 1,4 og % stray light er bestemt:

$$\%SL = 1,4\% \quad (\text{K-filter og Na-standard})$$

Fejlen på grund af stray light varierer afhængigt af bølglængden, dvs. af de valgte filtre. Derfor bør det altid opgives, med hvilket filter stray light er bestemt, og hvilken standard der er anvendt.

## Drift

Flammefotometrets drift er et udtryk for ustabilitet i fotocellen og instrumentets øvrige elektroniske dele.

Drift bestemmes som udslagsændringen  $\Delta U$  i løbet af tiden  $\Delta t$ :

$$\text{Drift} = \Delta U / \Delta t$$

Driften måles som ændring i udslag over en længere periode, normalt 1 time.

Målingen udføres ved at indstille udslag = 0 på en blindprøve og derefter at måle på en standard til 100-indstilling. Derefter følges udslaget over 1 time, enten på en skriver eller ved at aflæse udslag f.eks. hvert 5. - 10. minut.

Det pointeres, at drift udtrykker en tendens, hvorimod støj er en tilfældig variation. Hvis man ikke har brugt en skriver, bør måleresultaterne derfor optegnes i en graf.

**Eksempel 16.9**

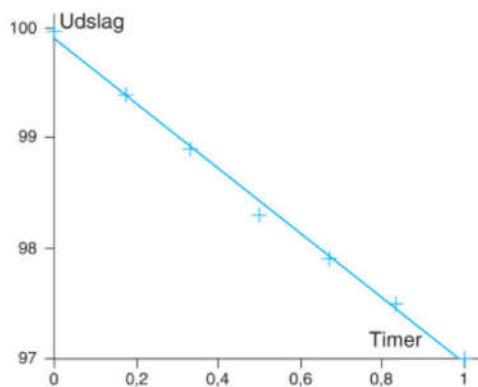
Et flammefotometer tjekkes for drift ved at nulstille med blindprøve og stille på 100 med en Na-standard på 50 mg/L.

Udslaget noteres, og der aflæses hvert 10. minut i en time, svarende til hver 0,167 time. Der justeres ikke 0 og 100 under forløbet.

Det giver følgende resultater med tiden målt i timer øverst og udslaget nederst:

Timer	0	0,17	0,33	0,50	0,67	0,83	1,00
Udslag	100	99,4	98,9	98,3	97,9	97,5	97,0

Resultaterne behandles i Excel.



Figur 16.16. Kontrol af drift.

Tendensen i figur 16.16 er et tydelig faldende udslag. Kurvens hældning er beregnet til  $-3,0$ . Det betyder, at udslaget falder 3,0 pr. time. Driften er derfor:

$$\text{Drift} = -3,0 \text{ udslagsenheder/time.}$$

**Støj**

Støj er tilfældige variationer i udslaget under målingen. De prisbillige instrumenter er som regel mere støjbelastede end de dyrere, da meget af støjen stammer fra de elektroniske kredsløb og detektoren.

Støjen måles som største afvigelse fra nulpunktet over en given periode. Støjen kan være afhængig af det valgte filter, og derfor bør dette angives sammen med resultatet.

Støjen kan måles ved at nulstille flammefotometret og aflæse udslagets variation over en periode på ti minutter, eller følge det på en skriver i samme periode.

**Eksempel 16.10**

For at måle et flammefotometers støjniveau ved måling med kaliumfilter i strålegangen indstilles på nul under opsugning af rent vand.

Efter nulstillingen aflæses udslaget hvert 10. sekund over en periode på 10 minutter. Det giver følgende resultater, opstillet linjevis i aflæsningsrækkefølge:

0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
-0,1	0,0	-0,2	-0,1	0,0	0,0
0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
0,1	0,0	0,1	0,1	0,3	0,2
0,2	0,1	0,0	0,0	0,2	0,4
0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,1
0,1	0,0	-0,1	-0,1	0,0	0,0
0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2
0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2
0,2	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1

Støjen bestemmes som største afvigelse fra nulpunktet. Ved undersøgelse af ovenstående data ses, at den laveste værdi for udslaget har været  $-0,2$  ved den 9. måling, og den 30. måling har været oppe på et udslag på  $0,4$ .

Støjen er derfor bestemt til  $0,4$ .

$$\text{Støj} = 0,4 \text{ udslagsenheder (K-filter)}$$

Måden, støjen måles på i eksemplet, svarer til NMKL's anbefaling for spektrofotometre.

I apparatspecifikationer kan man evt. se støjen opgivet som peak-peak værdi.

I eksempel 16.10 er højeste udslag  $0,4$ , og laveste udslag er  $-0,2$ . Støjen målt på denne måde ville være  $0,6$  udslagsenheder.

**16.5 Metodevalidering**

Ved validering og verificering af en flammefotometrisk metode kan følgende parametre være aktuelle:

**Valideringsparametre**

Lineært måleområde

Korrekthed

Præcision

Følsomhed

Kvantifikationsgrænse

I det følgende vil arbejdsgangen ved metodevalidering/metodeverificering blive eksemplificeret med flammefotometrisk bestemmelse af kalium.

### 16.5.1 Validering/verificering af metode til K-bestemmelse

En metode til flammefotometrisk bestemmelse af kalium i mineralvand ønskes verificeret. Metoden er beregnet til måling af kaliumkoncentrationer op til 20 mg/L.

#### Linearitet

For at undersøge måleområdet linearitet fastlægges først sammenhængen mellem udslag og koncentration for en række standarder i måleområdet.

#### Eksempel 16.11

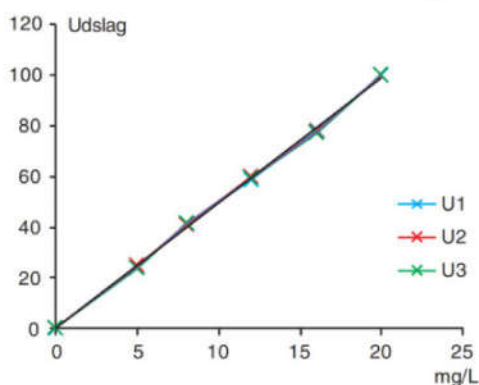
Der fremstilles en K-stamopløsning, som bruges til fremstilling af en standardrække i det måleområde metoden angiver, dvs. området 0 - 20 mg/L.

Standardrækken måles, og det giver følgende måleresultater med tre bestemmelser på hvert koncentrationniveau:

c mg/L	$U_1$	$U_2$	$U_3$	$\bar{x}$	RSD
0	0	0	0	0	0
5	24,1	24,4	23,9	24,1	1,0
8	41,5	41,1	41,7	41,4	0,74
12	58,9	59,6	59,3	59,3	0,59
16	77,9	77,2	77,2	77,4	0,52
20	100	100	100	100,0	0

RSD vurderes at være acceptabel.

Der udarbejdes en kalibreringskurve ved indtastning af resultaterne i Excel. Resultatet er vist i figur 16.17.



Figur 16.17. Verificering af metodelinearitet.

Af figuren ses, at lineariteten er acceptabel ud fra en visuel vurdering.

Korrelationskoefficienten beregnes til at være 0,9994, hvilket understøtter den visuelle vurdering.

Metodens linearitet i det foreskrevne område er således verificeret.

Til brug for bestemmelse af de efterfølgende parametre benyttes den fundne sammenhæng mellem udslaget  $U$  og koncentrationen  $c$  målt i mg/L:

$$U = 4,94 \text{ L/mg} \cdot c + 0,11$$

#### Korrekthed

Med henblik på validering af metodens korrekthed udtrykt ved metodens bias<sup>95</sup> foretages syv uafhængige bestemmelser på fortyndinger, der er fremstillet ud fra en referenceopløsning.

#### Eksempel 16.12

Fortyndingernes koncentration er 14,0 mg K/L. De syv opløsninger måles på flammefotometer, og koncentrationen beregnes ud fra den fundne sammenhæng mellem  $U$  og  $c$ :

$$c = (U - 0,11)/(4,94 \text{ L/mg})$$

Det giver følgende resultater:

U	68,9	69,2	69,3	68,8	68,9	68,7	69,1
c mg/L	13,93	13,99	14,01	13,90	13,93	13,88	13,97

Gennemsnit og spredning beregnes:

$$\bar{x} = 13,94 \text{ mg/L}$$

$$s = 0,044 \text{ mg/L}$$

For at undersøge om der er bias, foretages en t-test, idet hypoteserne er:

$$H_0: \mu = \mu_0 \quad H_1: \mu \neq \mu_0$$

t beregnes efter formelen:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s} \cdot \sqrt{n}$$

$$t = \frac{13,94 - 14,0}{0,044} \cdot \sqrt{7}$$

$$t = -3,61$$

<sup>95</sup> jf. Danak: *Remingslinie, Metodevalidering i kemisk analytiske laboratorier*, 18.08.2003.



Fra tabel findes t-værdierne med 6 frihedsgrader for 95%- og 99%-acceptområderne:

$$t_{0,975}(6) = 2,447$$

$$t_{0,995}(6) = 3,707$$

Da  $t_{\text{beregnet}}$  er  $> t_{0,995}(6)$ , er  $H_0$  forkastet med enstjernet signifikans. Der er bias i metoden.

### Præcision

Præcisionen udtrykkes ved den relative standardafvigelse, RSD.

Størrelserne beregnes ud fra repeterbarhedsstandardafvigelsen  $s_r$ :

$$RSD_r = s_r / \bar{x} \cdot 100$$

#### Eksempel 16.13

På en standardopløsning med koncentrationen 12,0 mg/L udføres der syv bestemmelser på flammefotometer, og koncentrationen  $c$  målt i mg/L beregnes ud fra den fundne sammenhæng mellem  $U$  og  $c$ :

$$c = (U - 0,11) / (4,94 \text{ L/mg})$$

Det giver følgende resultater:

U	58,7	59,3	58,9	59,0	58,8	58,6	59,2
c mg/L	11,89	12,01	11,93	11,95	11,91	11,87	11,99

Gennemsnittet  $\bar{x}$  og spredningen  $s_r$  beregnes:

$$\bar{x} = 11,91 \text{ mg/L}$$

$$s_r = 0,0519 \text{ mg/L}$$

Den relative standardafvigelse beregnes:

$$RSD_r = \frac{0,0519 \text{ mg/L}}{11,91 \text{ mg/L}} \cdot 100 \% = 0,44 \%$$

$$RSD_r = 0,4 \%$$

### Følsomhed

Metodens følsomhed bestemmes som den respons, der fås på en given koncentrationsændring, hvilket er det samme som hældningskoefficienten til standardkurven:

$$\text{Følsomhed} = \Delta U / \Delta c$$

Hældningskoefficienten aflæses af ligningen i eksempel 16.11  $U = 4,94 \text{ L/mg} \cdot c + 0,11$ :

$$\text{Følsomhed} = 4,94 \text{ L/mg}$$

$$\text{Følsomhed} = 5 \text{ L/mg}$$

### Kvantifikationsgrænse

En metodes kvantifikationsgrænse er aktuell at kende, når der skal måles ved meget lave koncentrationer. Det kan godt blive tilfældet ved denne metode til bestemmelse af kaliumindholdet i mineralvand.

#### Eksempel 16.14

Der vælges en opløsning med koncentrationen 0,2 mg/L til bestemmelse af kvantifikationsgrænsen LOQ.

Der udføres en bestemmelse med seks frihedsgrader ved at måle syv gange på standarden. Koncentrationen beregnes ud fra den fastlagte linearitet  $U = 4,94 \text{ L/mg} \cdot c - 0,11$ :

U	0,8	0,7	1,1	0,7	1,2	1,3	0,9
c mg/L	0,17	0,15	0,23	0,15	0,25	0,27	0,19

Spredningen  $s_r$  beregnes:

$$s_r = 0,049 \text{ mg/L}$$

Ved målingerne er der nulstillet med blindværdien. Resultatet skal således ikke korrigeres ved at addere blindværdien.

Kvantifikationsgrænsen LOQ beregnes som:

$$LOQ = 10 \cdot s_r = 10 \cdot 0,049 \text{ mg/L}$$

$$LOQ = 0,49 \text{ mg/L}$$

$$LOQ = 0,5 \text{ mg/L}$$

—

|

—

|