

Analytika<sup>®</sup> spol. s r.o., Ke Klíčovu 2a/816, 190 00 Praha 9

AAS (AES) bracketing technique

**Determination of the analyte  
mass concentration**

in single element water calibration solutions

**Václav Sychra, Martin Vlasák, Zuzana Luxemburková**

**[www.analytika.net](http://www.analytika.net); [sales@analytika.net](mailto:sales@analytika.net)**

# AAS (AES) bracketing technique

## Metoda "bracketing" ("rámování signálů")

Principem této metody kalibrace je měření signálu analytu ve vzorku a ve dvou standardech, z nichž jeden má o 10-20% nižší koncentraci a druhý o 10-20% vyšší koncentraci než je očekávaná koncentrace analytu ve vzorku

## Vstupní veličiny při aplikaci v AAS (AES)

Koncentrace analytu v obou standardech,  $c_1$ ,  $c_2$  ( $c_1 < c_{VZ} < c_2$ )

Měřené signály odpovídající analytu ve vzorku a ve standardech  $y_{VZ}$ ,  $y_1$ ,  $y_2$  (absorbance, event. emisní signály)

Všechny tři signály by měly ležet v lineární oblasti kalibrační křivky

Měřené absorbance by se měly pohybovat mezi 0,4-0,6 A (nejvyšší preciznost měření)

## Výstupní veličina

Koncentrace analytu ve vzorku ( $c_{VZ}$ )

Nejistota koncentrace analytu ( $u(c_{VZ})$ )

## Rovnice měření

$$c_{VZ} = \frac{c_2 \times (y_{VZ} - y_1) + c_1 \times (y_2 - y_{VZ})}{(y_2 - y_1)}$$

# Cadmium standard solution determination using AAS (Kragten spreadsheet, uncertainty evaluation)

Cadmium standard solution AAS analysis	Weight of the cadmium metal for the bracketing low standard preparation	Purity of the cadmium metal for the bracketing low standard preparation	Volume of bracketing low calibration standard	Absorbance of bracketing low calibration standard	Weight of the cadmium metal for the bracketing high standard preparation	Purity of the cadmium metal for the bracketing high standard preparation	Volume of bracketing high calibration standard	Absorbance of bracketing high calibration standard	Sample absorbance
	<b>a [mg]</b>	<b>PL [1]</b>	<b>b [litre]</b>	<b>c [1]</b>	<b>d [mg]</b>	<b>PH [1]</b>	<b>e [litre]</b>	<b>f [1]</b>	<b>g [1]</b>
Value	950,13	1	1	0,3231	1050,09	1	1	0,3544	0,3385
Uncertainty	0,07	0,000006	0,0001915	0,0013	0,07	0,000006	0,0001915	0,0014	0,0017
<b>a</b>	950,20	950,13	950,13	950,13	950,13	950,13	950,13	950,13	950,13
<b>PL</b>	1	1,000006	1	1	1	1	1	1	1
<b>b</b>	1	1	1,0001915	1	1	1	1	1	1
<b>c</b>	0,3231	0,3231	0,3231	0,3244	0,3231	0,3231	0,3231	0,3231	0,3231
<b>d</b>	1050,09	1050,09	1050,09	1050,09	1050,16	1050,09	1050,09	1050,09	1050,09
<b>PH</b>	1	1	1	1	1	1,000006	1	1	1
<b>e</b>	1	1	1	1	1	1	1,0001915	1	1
<b>f</b>	0,3544	0,3544	0,3544	0,3544	0,3544	0,3544	0,3544	0,3558	0,3544
<b>g</b>	0,3385	0,3385	0,3385	0,3385	0,3385	0,3385	0,3385	0,3385	0,3402
Mass conc. (c(u)), [mg/l]	999,35	999,31	999,22	997,12	999,35	999,31	999,21	997,18	1004,72
c(average) - c(u), [mg/l]	-0,036	-0,003	0,092	2,187	-0,034	-0,003	0,099	2,131	-5,405
(c(av.) - c(u)) <sup>2</sup> , [mg/l] <sup>2</sup>	0,001	0,000	0,009	4,783	0,001	0,000	0,010	4,541	29,216
Contribution to the total u	0,00%	0,00%	0,02%	12,40%	0,00%	0,00%	0,03%	11,78%	75,77%
$\Sigma(c(av.) - c(u))^2$ , [mg/l] <sup>2</sup>	38,561								100,00%
Total uncertainty u, [mg/l]	6,2	Average mass concentration		999,3	[mg/l]				
U (k=2), [mg/l]	12,4	U (k=2)		12,4	[mg/l]				

## Results from 9 cadmium standard parallel determinations

No.	Absorbance bracketing low [1]	SD relative	Absorbance bracketing high [1]	SD relative	Absorbance sample [1]	SD relative	Counted	Sample mass c [mg/l]	Uncertainty [mg/l]
1	0,3275	0,0040	0,3570	0,0030	0,3414	0,0060	1	997,2	7,5
2	0,3253	0,0020	0,3565	0,0040	0,3404	0,0040	1	998,5	5,0
3	0,3255	0,0060	0,3556	0,0050	0,3402	0,0040	1	998,9	6,4
4	0,3241	0,0040	0,3544	0,0040	0,3385	0,0040	1	997,6	5,5
5	0,3233	0,0040	0,3540	0,0020	0,3383	0,0060	1	999,0	7,1
6	0,3243	0,0060	0,3547	0,0050	0,3383	0,0040	1	996,2	6,3
7	0,3235	0,0040	0,3548	0,0030	0,3387	0,0050	1	998,7	6,1
8	0,3231	0,0040	0,3544	0,0040	0,3385	0,0050	1	999,3	6,2
9	0,3232	0,0030	0,3545	0,0020	0,3380	0,0040	1	997,4	4,8

Average mass concentration	998,1	[mg/l]
U (k=2)	4,1	[mg/l]

# Uncertainty evaluation

1) Pomocí Kragtenova diagramu na základě úplné rovnice měření

2) Z upraveného vztahu použitého autory Mestek a spol. [2]

$$u(c_{VZ}) = \sqrt{\frac{s_{\text{opak}}^2(c_{VZ})}{n} + 2u^2(c_{\text{kal}}) + u^2\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$s_{\text{opak}}(c_{VZ})$  je výběrová směrodatná odchylka opakovatelnosti koncentrace vzorku pro  $n$  měření

$u(c_{\text{kal}})$  je nejistota reference (standardního kalibračního roztoku nebo čistoty pevné látky) plus nejistota veškerých operací (vážení, doplňování do daného objemu) související s přípravou reference pro měření na určité hladině koncentrace analytu

$u(V_2/V_1)$  je nejistota zředovacího faktoru (aliquótu vzorku)  
(Pracuje-li se se zředěným roztokem vzorku)

## Uncertainty evaluation „top down“ approach

3) Na základě validačních parametrů (Metoda "top down")  
(Vychází se především z údajů o preciznosti měření a vychýlení "b")

$$u(c_{VZ}) = \sqrt{s_{\text{opak}}^2(c_{VZ}) + b^2}$$

$$b = \sqrt{\Delta^2 + u^2(c_{\text{ref}}) + \frac{s_1^2}{n}}$$

$\Delta$  je střední odchylka výsledků opakovaných měření od příslušné referenční hodnoty

$s_1$  je výběrová směrodatná odchylka měření provedených pro vyšetření vychýlení

$u(c_{\text{ref}})$  je nejistota referenční hodnoty koncentrace

# Bracketing low standard preparation uncertainty

Bracketing low standard preparation	Weight of the cadmium metal for the bracketing low standard preparation	Purity of the cadmium metal for the bracketing low standard preparation	Volume of bracketing low calibration standard	Flask volume used for the bracketing low standard dilution "not counted"	Pipette volume used for the bracketing low standard dilution "not counted"
	<b>a [mg]</b>	<b>PL [1]</b>	<b>b [litre]</b>	<b>flask [ml]</b>	<b>pipette [ml]</b>
Value	950,13	1	1	1	1
Uncertainty	0,07	0,000006	0,0001915	0	0
<b>a</b>	950,2	950,13	950,13	950,13	950,13
<b>PL</b>	1	1,000006	1	1	1
<b>b</b>	1	1	1,0001915	1	1
flask [ml]	1	1	1	1	1
pipette [ml]	1	1	1	1	1
Mass conc. (c(u)), [mg/l]	950,20	950,14	949,95	950,13	950,13
c(average) - c(u), [mg/l]	-0,070	-0,005	0,182	0,000	0,000
(c(av.) - c(u)) <sup>2</sup> , [mg/l] <sup>2</sup>	0,005	0,000	0,033	0,000	0,000
Contribution to the total u	12,9%	0,1%	87,0%	0,0%	0,0%
$\Sigma(c(av.) - c(u))^2$ , [mg/l] <sup>2</sup>	0,038				100,00%
Total uncertainty u, [mg/l]	0,19	Mass concentration	950,13	[mg/l]	
U (k=2), [mg/l]	0,39	U (k=2)	0,39	[mg/l]	

# Bracketing low standard preparation uncertainty, dilution

Bracketing low standard preparation	Weight of the cadmium metal for the bracketing low standard preparation	Purity of the cadmium metal for the bracketing low standard preparation	Volume of bracketing low calibration standard	Flask volume used for the bracketing low standard dilution	Pipette volume used for the bracketing low standard dilution
	<b>a [mg]</b>	<b>PL [1]</b>	<b>b [litre]</b>	<b>flask [ml]</b>	<b>pipette [ml]</b>
Value	950,13	1	1	500	50,00
Uncertainty	0,07	0,000006	0,0001915	0,1137	0,0018
<b>a</b>	950,2	950,13	950,13	950,13	950,13
<b>PL</b>	1	1,000006	1	1	1
<b>b</b>	1	1	1,0001915	1	1
<b>flask [ml]</b>	500	500	500	500,1137	500
<b>pipette [ml]</b>	50	50	50	50	50,0018
Mass conc. (c(u)), [mg/l]	95,02	95,01	94,99	94,99	95,02
c(average) - c(u), [mg/l]	-0,007	-0,001	0,018	0,022	-0,003
(c(av.) - c(u)) <sup>2</sup> , [mg/l] <sup>2</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Contribution to the total u	5,7%	0,0%	38,6%	54,4%	1,3%
$\Sigma(c(av.) - c(u))^2$ , [mg/l] <sup>2</sup>	0,001				100,00%
Total uncertainty u, [mg/l]	0,03	Mass concentration	95,01	[mg/l]	
U (k=2), [mg/l]	0,06	U (k=2)	0,06	[mg/l]	



# Bracketing high standard preparation uncertainty

Bracketing high standard preparation	Weight of the cadmium metal for the bracketing high standard preparation	Purity of the cadmium metal for the bracketing high standard preparation	Volume of bracketing high calibration standard	Flask volume used for the bracketing high standard dilution "not counted"	Pipette volume used for the bracketing high standard dilution "not counted"
	<b>a [mg]</b>	<b>PL [1]</b>	<b>b [litre]</b>	flask [ml]	pipette [ml]
Value	1050,09	1	1	1	1
Uncertainty	0,07	0,000006	0,0001915	0	0
<b>a</b>	1050,16	1050,09	1050,09	1050,09	1050,09
<b>PL</b>	1	1,000006	1	1	1
<b>b</b>	1	1	1,0001915	1	1
flask [ml]	1	1	1	1	1
pipette [ml]	1	1	1	1	1
Mass conc. (c(u)), [mg/l]	1050,16	1050,10	1049,89	1050,09	1050,09
c(average) - c(u), [mg/l]	-0,070	-0,006	0,201	0,000	0,000
(c(av.) - c(u)) <sup>2</sup> , [mg/l] <sup>2</sup>	0,005	0,000	0,040	0,000	0,000
Contribution to the total u	10,8%	0,1%	89,1%	0,0%	0,0%
$\Sigma(c(av.) - c(u))^2$ , [mg/l] <sup>2</sup>	0,045				100,00%
Total uncertainty u, [mg/l]	0,21	Mass concentration	1050,09	[mg/l]	
U (k=2), [mg/l]	0,43	U (k=2)	0,43	[mg/l]	

# Bracketing high standard preparation uncertainty, dilution

Bracketing high standard preparation	Weight of the cadmium metal for the bracketing high standard preparation	Purity of the cadmium metal for the bracketing high standard preparation	Volume of bracketing high calibration standard	Flask volume used for the bracketing high standard dilution	Pipette volume used for the bracketing high standard dilution
	<b>a [mg]</b>	<b>PL [1]</b>	<b>b [litre]</b>	<b>flask [ml]</b>	<b>pipette [ml]</b>
Value	1050,09	1	1	500	50,00
Uncertainty	0,07	0,000006	0,0001915	0,1137	0,0018
<b>a</b>	1050,16	1050,09	1050,09	1050,09	1050,09
<b>PL</b>	1	1,000006	1	1	1
<b>b</b>	1	1	1,0001915	1	1
<b>flask [ml]</b>	500	500	500	500,1137	500
<b>pipette [ml]</b>	50	50	50	50	50,0018
Mass conc. (c(u)), [mg/l]	105,02	105,01	104,99	104,99	105,01
c(average) - c(u), [mg/l]	-0,007	-0,001	0,020	0,024	-0,004
(c(av.) - c(u)) <sup>2</sup> , [mg/l] <sup>2</sup>	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Contribution to the total u	<b>4,7%</b>	<b>0,0%</b>	<b>39,0%</b>	<b>55,0%</b>	<b>1,3%</b>
$\Sigma(c(av.) - c(u))^2$ , [mg/l] <sup>2</sup>	0,001				<b>100,00%</b>
Total uncertainty u, [mg/l]	<b>0,03</b>	Mass concentration	<b>105,01</b>	[mg/l]	
U (k=2), [mg/l]	<b>0,06</b>	U (k=2)	<b>0,06</b>	[mg/l]	

## Results from AAS (AES) bracketing technique determinations

Analyte (standard)	Wave length [nm]	Concentration "bracketing" standards [mg.l <sup>-1</sup> ]	Certified mass concentration value + U [mg.l <sup>-1</sup> ] <sup>***</sup>	Found mass concentration value + U [mg.l <sup>-1</sup> ] <sup>***</sup>	Recovery [%]
Ag, CZ90011N1	338.3	9.50 - 10.50	1000 ± 2	999 ± 8	99.9
Al, CZ90021N1	396.2	95.00 - 105.00	1000 ± 2	1000 ± 7	100.0
As, Alfa Aesar	193.7	95.00 - 105.00	1000 ± 5	1001 ± 9	100.1
As, CZ90031N1	193.7	95.00 - 105.00	1000 ± 2	1001 ± 8	100.1
Ba, CZ90061N1	553.6	950 - 1050	1000 ± 2	1001 ± 9	100.1
Cd, NIST	228.8	9.52 - 10.52	10005 ± 19 <sup>**</sup>	9966 ± 18 <sup>**</sup>	99.6
Cd, CZ90101N1	326.1	950 - 1050	1000 ± 2	998 ± 4	99.8
Fe, CZ90191N1	372.0*	950 - 1050	1000 ± 2	1000 ± 7	100.0
K, CZ90281H1	404.4	950 - 1050	1000 ± 2	999 ± 8	99.9
Na, CZ90351N1	589.0	9.50 - 10.50	1000 ± 2	1002 ± 5	100.2
Ni, CZ90381N1	232.0	9.50 - 10.50	1000 ± 2	999 ± 5	99.9
Ni, CZ90381N1	341.5*	950 - 1050	1000 ± 2	998 ± 8	99.8
Ni, Alfa Aesar	232.0	9.57 - 10.51	1000 ± 5	1001 ± 3	100.1
Pb, Alfa Aesar	217.0	9.50 - 10.50	1000 ± 2	1000 ± 5	100.0
Zn, CZ90691N1	213.9	9.50 - 10.50	1000 ± 2	997 ± 10	99.7

\*emission measurement, \*\*[mg.kg<sup>-1</sup>], \*\*\*expanded combined uncertainty (k=2)

## Comparison of uncertainties estimated by different approaches

Analyte (standard)	Wave length [nm]	Found mass concentration value [mg.l <sup>-1</sup> ]**	Uncertainty [mg.l <sup>-1</sup> ***]		
			Kragten	Top down	Formula [2]
Ba, CZ90061N1	553.6	1000.9	9.1	10.2	3.1
Cd, CZ90101N1	326.1	998.1	4.1	3.4	0.9
Fe, CZ90191N1	372.0*	999.5	-	7.0	2.4
K, CZ90281H1	404.4	999.4	-	7.6	2.5
Ni, CZ90381N1	341.5*	998.2	6.8	7.7	2.3

\*emission measurement, \*\*non-diluted samples, \*\*\*expanded combined uncertainties (k=2)

!! Thank you for your attention !!