

EVALUASI PENERAPAN ENERGI DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE (ED-XRF) UNTUK ANALISIS COAL FLY ASH

Woro Yatu Niken Syahfitri, Syukria Kurniawati, Natalia Adventini
dan Diah Dwiana Lestiani

Pusat Teknologi Nuklir Bahan dan Radiometri–Badan Tenaga Nuklir Nasional
Jl. Tamansari No. 71, Bandung–40132

ABSTRAK.

EVALUASI PENERAPAN ENERGI DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE (ED-XRF) UNTUK ANALISIS COAL FLY ASH. Energi Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) merupakan salah satu teknik analisis nuklir untuk analisis unsur berbagai matriks cuplikan, salah satunya matriks lingkungan seperti coal fly ash (CFA). Untuk menjamin kualitas metode ED-XRF pada pengujian CFA, maka dilakukan evaluasi penerapan metode menggunakan SRM NIST 1633b Coal Fly Ash. Parameter evaluasi yang dilakukan, meliputi pengujian akurasi, presisi dan limit deteksi yang dilakukan terhadap 16 unsur (Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cr dan Ba) yang terdapat pada CFA. Hasil pengujian ED-XRF, memberikan kesesuaian yang baik dengan nilai sertifikat. Nilai akurasi sebesar 96,1%-101,7% dan nilai presisi untuk repeatability dan reproducibility masing-masing sebesar 0,07-3,85% dan 0,70-4,53%, sedangkan batas deteksi dari XRF berkisar antara 0,8 hingga 100 ppm. Hasil analisis menunjukkan bahwa evaluasi penerapan ED-XRF pada analisis CFA memberikan nilai akurasi dan presisi yang baik dengan stabilitas jangka panjang dan batas deteksi minimum, sehingga metode ini dapat dipercaya untuk karakterisasi cuplikan CFA atau cuplikan serupa CFA dalam mendukung monitoring pencemaran lingkungan.

Kata kunci: ED-XRF, akurasi, presisi dan coal fly ash

ABSTRACT.

EVALUATION OF ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE (ED-XRF) APPLICATION FOR COAL FLY ASH ANALYSIS. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) is one of nuclear analytical techniques for elemental analysis in various sample matrices, one of them is environmental matrices such as coal fly ash (CFA). To ensure the quality of the ED-XRF method in CFA analysis, evaluation of method applicability was conducted using NIST SRM 1633b Coal Fly Ash. Evaluation parameters testing including accuracy, precision and detection limits were performed for 16 elements (Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cr, and Ba) in the CFA. The test results of XRF application, giving good agreement with the certificate value. Accuracy value range between 96.1%-101.7%, and precision value for repeatability and reproducibility are 0.07-3.85% and 0.70-4.53%, respectively, while the limit of detection of XRF ranged from 0.8 to 100 ppm. The analysis results showed that the application of XRF in CFA analyzes give good accuracy and precision with long-term stability and minimum detection limit, therefore this method is reliable for the characterization of the CFA samples or similar CFA samples in supporting environmental pollution monitoring.

Keywords: ED-XRF, accuracy, precision and coal fly ash

1. PENDAHULUAN

Setiap aspek kehidupan masyarakat didukung oleh pengukuran analitik, sebagai

suatu cara untuk menganalisis cuplikan dengan tujuan perdagangan, analisis komposisi unsur-unsur dari alloy, analisis forensik dari cairan tubuh dalam investigasi kejahatan [1],

penentuan sumber pencemar dan karakterisasi cuplikan lingkungan.

Penentuan sumber pencemar dan karakterisasi cuplikan lingkungan dapat dilakukan dengan menggunakan teknik analisis nuklir, salah satunya yakni *Energy Dispersive X-ray Fluorescence* (ED-XRF). Metode XRF merupakan salah satu teknik analisis nuklir yang secara luas digunakan untuk analisis unsur secara kualitatif dan kuantitatif dalam berbagai matriks cuplikan, diantaranya matriks lingkungan seperti *Coal Fly Ash* (CFA). Metode ini relatif cepat, *non destructive*, biasanya hanya membutuhkan minimum preparasi dan hasilnya *multielemen* [2,3]

Untuk mendapatkan metode uji yang valid dan menjamin mutu hasil pengujian, maka perlu dilakukan evaluasi penerapan metode ED-XRF untuk berbagai matriks cuplikan. Salah satunya yakni, matrik cuplikan lingkungan CFA, dengan melakukan pengujian cuplikan *standard reference material* (SRM) 1633b *Coal Fly Ash* produk dari *National Institute of Standards and Technology*, USA. Evaluasi penerapan metode ini sangat penting dilakukan, karena menentukan kualitas data analitik.

Dari kegiatan ini diharapkan analisis unsur dalam cuplikan lingkungan khususnya CFA atau cuplikan serupa CFA dengan ED-XRF memberikan hasil yang valid. Evaluasi dilakukan dengan melakukan uji akurasi, presisi dan limit deteksi dari 16 unsur didalam SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash*.

2. TEORI

Metode XRF merupakan suatu teknik analisis nuklir yang berdasarkan pada terjadinya tumbukan atom-atom pada permukaan cuplikan (bahan) oleh sinar-X dari sumber pengekstasi (sinar-X) [4]. Apabila terjadi eksitasi sinar X primer yang berasal dari tabung X ray atau sumber radioaktif mengenai cuplikan, sinar X dapat diabsorpsi atau dihamburkan oleh material. Proses dimana sinar X diabsorpsi oleh atom dengan mentransfer energinya pada elektron yang terdapat pada kulit yang lebih dalam disebut efek fotolistrik. Selama proses ini, bila sinar X primer memiliki cukup energi, elektron pindah dari kulit yang di dalam sehingga menimbulkan kekosongan. Kekosongan ini menghasilkan keadaan atom yang tidak stabil. Apabila atom kembali pada keadaan stabil, elektron dari kulit luar pindah ke kulit yang lebih dalam dan proses ini

menghasilkan energi sinar X tertentu dan berbeda antara dua energi ikatan pada kulit tersebut. Emisi sinar X dihasilkan dari proses yang disebut X Ray Fluorescence (XRF). Pada umumnya kulit K dan L terlibat pada deteksi XRF. Jenis spektrum X ray dari cuplikan yang diradiasi akan menggambarkan puncak-puncak pada intensitas yang berbeda [5].

Evaluasi merupakan penilaian terhadap data yang dikumpulkan melalui kegiatan assesmen dan digunakan untuk melihat apakah hasil rancangan dengan proses uji coba sistem yang telah dibuat sesuai dengan permintaan user [6,7]. Pada kegiatan ini parameter evaluasi metode yang diuji, meliputi akurasi, presisi (*repeatability* dan *reproducibility*) dan limit deteksi.

Akurasi menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Pengujian akurasi dapat dilakukan dengan dua cara, yaitu analisis bahan acuan, hasilnya dibandingkan dengan nilai analit sebenarnya, selisihnya memberikan nilai penyimpangan dari metode dan analisis bahan acuan/uji dan hasilnya dibandingkan dengan hasil pengukuran dengan menggunakan metode lain [8]. %Akurasi diperoleh dengan Pers. (1)

$$\text{Akurasi} = \frac{\text{Nilai analisis}}{\text{Nilai target}} \times 100\% \quad (1)$$

Presisi adalah ukuran derajat kesesuaian antara hasil uji individual, diukur melalui penyebaran hasil individual dari rata-rata jika prosedur diterapkan secara berulang pada cuplikan-cuplikan yang diambil dari campuran yang homogen. Presisi dinyatakan sebagai keterulangan (*repeatability*) atau ketertiruan (*reproducibility*) [9]. Riptabilitas didefinisikan sebagai kemampuan alat ukur untuk menunjukkan hasil yang sama dari proses pengukuran yang dilakukan berulang-ulang dan identik, sedangkan reproduibilitas didefinisikan sebagai kedekatan antara hasil-hasil pengukuran untuk besaran ukur yang sama yang dilakukan pada kondisi berbeda [10] dan diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (koefisien variasi). Presisi diperoleh dengan Pers. (2)

$$RSD = \frac{SD\ obs}{Mean\ obs} \times 100\% \quad (2)$$

Dimana:

SD obs : Standar deviasi observasi (hasil analisis)
Mean obs : Rata-rata observasi (hasil analisis)

Batas deteksi adalah konsentrasi terendah yang dapat dideteksi dengan tingkat kepercayaan tinggi. Batas terkecil deteksi suatu unsur yang dicacah dengan alat spektrometer XRF sangat diperlukan untuk mengetahui kemampuan alat tersebut yang berhubungan dengan sensitivitas. Batas deteksi juga diartikan sebagai jumlah terkecil analit/ unsur dalam cuplikan yang dapat dideteksi yang masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blangko. Batas deteksi merupakan parameter uji batas. Pada analisis menggunakan XRF, kadar unsur yang dianalisis harus di atas limit deteksinya, semakin besar kadar yang dianalisis maka tingkat ketelitiannya semakin baik [8]. Lower Limit of Detection (LLD) diperoleh dengan Pers. (3)

$$LLD = \frac{3}{s} \sqrt{\frac{r_b}{t_b}} \quad (3)$$

Dimana:

s = sensitivitas (cps/ppm)

r_b = cacah latar belakang (cps)

t_b = waktu cacah latar belakang (s)

3. TATAKERJA (BAHAN DAN METODE)

Bahan yang digunakan dalam kegiatan ini adalah plastik milar dan SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash*.

Alat yang digunakan pada kegiatan ini, meliputi Energi Dispersive X-Ray *Fluorescence* (ED-XRF), wadah cuplikan serta peralatan umum lainnya.

2.1 Instrumentasi dan kondisi pengukuran

Spektrometer XRF yang digunakan adalah MiniPal 4 EDXRF, dilengkapi dengan tabung Rh sebagai Generator sinar-x (9 W X-ray tube, Max 30 KV, maks 1 mA), 5 filter tabung, Detektor Silicon dan sampel tray 12-posisi dengan sampel spinner. Sistem spinner cuplikan menyediakan rotasi konstan selama pengukuran,

untuk mengurangi kesalahan karena *nonhomogeneity* dalam persiapan sampel [11]. Untuk mendapatkan kinerja terbaik dari spektrometer, parameter instrumen berikut dapat disesuaikan pada setiap set elemen: tabung-arus, tegangan, waktu pengukuran dan jalur x-ray antara cuplikan dan detektor (udara, helium), seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

2.2 Persiapan cuplikan

SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash* ditimbang $\pm 1,0000$ gram kedalam wadah polietilen (PE) yang beralaskan plastik milar dan cuplikan dipres hingga permukaannya rata. Kemudian cuplikan ditempatkan pada *sample holder* alat XRF dan pengukuran dilakukan pada kondisi optimum seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

2.3 Pengujian metode spektrometer XRF

Parameter pengujian unjuk kerja aplikasi metode CFA meliputi akurasi, presisi (*repeatability* dan *reproducibility*) dan limit deteksi.

Pengujian akurasi metode dilakukan dengan membandingkan hasil analisis/ pengukuran SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash* dengan nilai sertifikat, kemudian dihitung dengan Pers. (1).

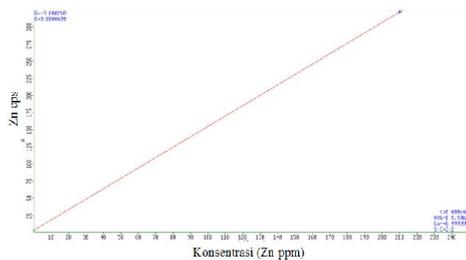
Pengujian presisi dilakukan dengan melakukan analisis bahan acuan SRM NIST 1633b Coal Fly Ash dengan pengulangan sepuluh kali (minimal tujuh kali) untuk repeatability, sedangkan untuk reproducibility dilakukan pengukuran cuplikan yang sama selama sepuluh periode (sepuluh hari). Parameter yang dihitung adalah simpangan baku pada setiap konsentrasi. Kemudian dilakukan pembuatan peta kendali antar pengulangan dan antar waktu untuk unsur-unsur dengan batas statistik didasarkan pada distribusi kemungkinan dari nilai yang diperoleh melalui data pengukuran.

Tabel 1. Parameter kondisi optimum cuplikan *coal fly ash* menggunakan ED-XRF Minipal

Kondisi	Voltase	Arus	Filter	Unsur
	(KV)	(μ A)		
<Na-Ca>	8	700	Al thin	Al, Ca, K, Mg, Na, S, Si
<Ti-Pb>	30	110	Al	As, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Standar yang digunakan untuk kurva standar, yakni SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash* dengan dua kondisi pengukuran seperti yang dirangkum pada Tabel 1 dan didapatkan 16 parameter unsur (Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cr dan Ba). Hubungan antara cacah per second (cps) dan konsentrasi standar diplotkan sehingga membentuk kurva kalibrasi, hal ini ditunjukkan pada Gambar 1 dan hasil kalibrasi dari 16 parameter unsur ditunjukkan pada Tabel 2.



Gambar 1. Kurva standar untuk Zn pada SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash*

Berdasarkan hasil kalibrasi yang ditunjukkan pada Gambar 1 untuk unsur Zn terdapat korelasi yang baik dengan linier regresi, yakni 1,0000. Begitu pula pada Tabel 2. terdapat korelasi yang baik dengan nilai linear regresi R^2 berkisar antara 0,99669-1,00000. Pustaka ASTM [4] menyatakan bahwa nilai R^2 pada metode spektrometri berkisar pada nilai 95% (0,9500). Bila lebih kecil dari 90%

(0,9000) maka ketepatan antara persamaan dan data ukur kurang baik. Setelah diperoleh grafik kalibrasi tersebut, maka dilakukan pengukuran terhadap cuplikan bahan acuan yang dilakukan pada kondisi yang sama dengan kondisi analisis pada saat kalibrasi standar, yaitu dengan tegangan 8 KV dan kuat arus 700 μ A untuk kondisi <Na-Ca> dan dengan tegangan 30 KV dan kuat arus 110 μ A untuk kondisi <Ti-Pb>.

Tabel 2. Hasil kurva standar dari beberapa unsur yang terdapat pada SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash*

Unsur	Rentang Konsentrasi	Satuan	Regresi
			R^2
Al	0,00-15,05	%	0,99991
As	0,0-136,2	ppm	1,00000
Ba	0-709	ppm	0,99977
Ca	0,00-1,51	%	0,99987
Cr	0,0-198,2	ppm	0,99996
Cu	0,0-112,8	ppm	0,99941
Fe	0,00-7,78	%	0,99999
K	0,00-1,95	%	0,99990
Mn	0,0-131,8	ppm	0,99669
Ni	0,000-120,600	ppm	0,99950
S	0,0000-0,2075	%	0,99973
Si	0,00-23,02	%	0,99986
Sr	0-1041	ppm	1,0000
Ti	0,000-0,791	%	1,0000
V	0,0-295,7	ppm	0,99999
Zn	0-210	ppm	1,0000

Pengujian akurasi dilakukan dengan membandingkan hasil analisis bahan acuan SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash* dengan nilai sertifikatnya, hasil pengujian akurasi dan LLD ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil pengujian akurasi dan LLD metode ED- XRF menggunakan SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash*.

Unsur	Hasil Analisis	Nilai sertifikat Conc.	Akurasi (%)	LLD (ppm)
Al (%)	14,62	15,05±0,27	97	100
Si (%)	22,33	23,02±0,08	97	60
S (%)	0,1995	0,2075±0,0011	96	9,3
K (%)	1,92	1,95±0,03	99	20
Ca (%)	1,47	1,51±0,06	97	10
Ti (%)	0,788	0,791±0,014	100	10
V (ppm)	300,8	295,7±3,6	102	2,3
Cr (ppm)	204,8	198,2±4,7	103	4,4
Mn (ppm)	132,9	131,8±1,7	101	4,9
Fe (%)	7,750	7,78±0,23	100	5,0
Ni (ppm)	121,6	120,6±1,8	101	3,0
Cu (ppm)	114,1	112,8±2,6	101	1,8
Zn (ppm)	210	210	100	2,0
As (ppm)	131,8	136,2±2,6	97	1,6
Sr (ppm)	1027	1041±14	99	2,5
Ba (ppm)	697,0	709±27	98	1,1

Data ini menunjukkan bahwa terdapat kesesuaian yang baik antara nilai pengukuran dengan nilai pada sertifikat dengan rentang % akurasi sebesar 96-103%. Hal ini sesuai dengan batas keberterimaan akurasi berdasarkan *Association of Official Agricultural Chemists* (AOAC), yakni untuk kisaran kadar 10; 1 dan 0,1%, masing-masing sebesar 95-102, 92-105 dan 90-108% [12].

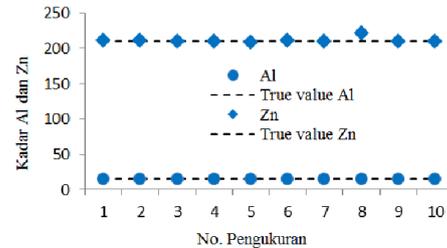
Penentuan batas terkecil deteksi suatu logam yang dicacah/ diukur dengan alat XRF sangat diperlukan dalam validasi alat terutama untuk mengetahui kemampuan alat tersebut yang berhubungan dengan sensitivitas. Berdasarkan Tabel 3. bahwa *Lower Limit of Detection* terkecil, pada unsur Ba sebesar 1,1 ppm dan LLD terbesar pada unsur Al sebesar 100 ppm. Keseluruhan unsur yang dianalisis mempunyai nilai LLD yang berbeda antara unsur yang satu dengan yang lainnya. Hal ini menunjukkan bahwa unsur-unsur yang dianalisis harus diatas limit deteksinya agar diperoleh hasil analisis yang akurat.

Pengujian presisi dari 16 unsur menunjukkan RSD dari *repeatability* dan *reproducibility*, masing-masing sebesar 0,07–3,85% dan 0,70-4,53%. Hal ini menunjukkan bahwa hasil analisis memenuhi kriteria presisi. Kriteria presisi diberikan jika metode memberikan simpangan baku relatif atau koefisien variasi 2% atau kurang. Akan tetapi kriteria ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium. Koefisien variasi meningkat dengan menurunnya kadar analit yang dianalisis. Pada metode yang sangat kritis, secara umum diterima apabila RSD harus lebih dari 2% [9]. Nilai presisi yang diperoleh juga masih memenuhi kriteria keberterimaan, dimana berada dibawah 10% yang dipersyaratkan bahwa alat spektrometri pendar-X sangat baik dan kadang-kadang diatas 10% untuk batasan unsur-unsur dengan konsentrasi tertentu [8].

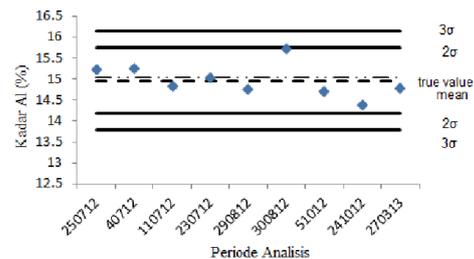
Hasil pengujian beberapa unsur dalam *coal fly ash* diwaktu yang sama dan antar waktu dari 25 Juli 2012-27 Maret 2013, dilihat secara berkala. Sebagai perwakilan, ditampilkan dalam kurva dan peta kendali dalam Gambar 2-4 untuk unsur Al dan Zn.

Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa data untuk hasil analisis keterulangan di waktu yang sama untuk analisis kadar Al dan Zn pada SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash* dari sepuluh ulangan pengukuran, masing-masing berkisar antara 14,58-14,65% dan 208-221 ppm. Dengan RSD pada *repeatability* sebesar 0,18% untuk Al dan

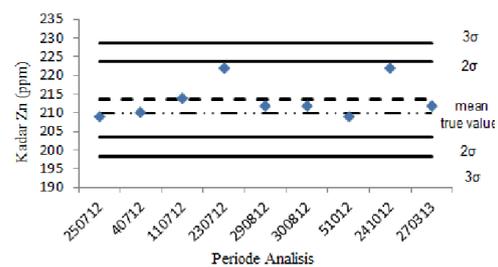
1,80% untuk Zn. Dapat dilihat, bahwa hasil yang diperoleh memiliki presisi yang baik karena kadar unsur berada disekitar *true value* dan masih berada dalam batas keberterimaan RDD Horwitz, yakni sebesar 2,8% untuk kisaran kadar 10% dan 8% untuk kisaran kadar 100 ppm [12].



Gambar 2. Stabilitas pengukuran unsur Al dan Zn dalam SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash*.



Gambar 3. Peta kendali antar waktu (25 Juli 2012-27 Maret 2013) unsur Al dalam SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash*,



Gambar 4. Peta kendali antar waktu (25 Juli 2012-27 Maret 2013) unsur Zn dalam SRM NIST 1633b *Coal Fly Ash*.

Pada Gambar 3-4 dapat dilihat, bahwa pengujian beberapa unsur dalam *coal fly ash*

antar waktu dari 25 Juli 2012-27 Maret 2013 yang dilihat secara berkala diperoleh rata-rata kadar Al dan Zn masing-masing sebesar 15,0% dan 213 ppm dengan RSD *reproducibility* hasil pengukuran unsur Al dan Zn, masing-masing sebesar 2,6% dan 2,4%. Sebaran data untuk analisis antar waktu ini memiliki presisi yang cukup baik karena hasil pengujian pada beberapa titik kadar unsur berada diantara garis UWL (*upper warning limit*) dan LWL (*lower warning limit*)/ 2σ dan masih berada dibawah batas keberterimaan dari RSD Horwitz.

5. KESIMPULAN

Evaluasi aplikasi ED-XRF untuk cuplikan lingkungan dalam SRM 1633b *Coal Fly Ash* dengan parameter validasi meliputi akurasi, presisi dan LLD menghasilkan analisis yang akurat dan presisi. Nilai akurasi sebesar 96,1%-101,7% dan nilai presisi untuk *repeatability* dan *reproducibility* masing-masing sebesar 0,07-3,85% dan 0,70-4,53%, sedangkan batas deteksi dari ED-XRF berkisar antara 0,8-100 ppm. Hal ini menyatakan bahwa teknik ED-XRF valid dan dapat diaplikasikan untuk cuplikan *coal fly ash* atau cuplikan lingkungan serupa *coal fly ash*.

6. DAFTAR PUSTAKA

1. **DARA F.**, “Pemantapan Metode Pengujian AAS”, (Diktat Pelatihan AAS), LIPI (2008).
2. **R. L NJINGA, BABA ALFA OKOH SUNDAY DAN MUHAMMAD T.A.**, Evaluation of trace elements in clay sediments products of tatiko locality using x-ray fluorescence technique, (Advances in Applied Science Research 2 (6) Pelagia Research Library) (2011) 370-378
3. **BROUWER PETER**, “Theory of XRF”, Panalytical, Netherlands (2003).
4. **KRISWARINI R., DIAN ANGGRAINI, AGUS DJAMALUDIN**, Validasi metode XRF (X-Ray Fluorescence) secara tunggal dan simultan untuk analisis unsur Mg, Mn dan Fe dalam paduan aluminium (Prosiding Seminar IV SDM dan Teknologi Nuklir), BATAN (2010) 273-278
5. **OKTAVIANI APTIKA**, Skripsi Sarjana, Universitas Sebelas Maret, Indonesia (2009)
6. **WULAN ANA RATNA**, “Pengertian dan Esensi Konsep Evaluasi, Assesmen, Tes dan Pengukuran”
Available:http://file.upi.edu/Direktori/SPS/PRODI.PENDIDIKAN_IPA/197404171999032-ANA_RATNAWULAN/pengertian_asesmen.pdf, diakses 21-05-2013
7. **IMK**, “Evaluasi”
Available:<http://fenni.staff.gunadarma.ac.id/Downloads/files/11021/Evaluasi.pdf>, diakses 21-05-2013
8. **MUNIARSIH S. DAN SOEKIRNO**, Validasi metode soektrometri pendar sinar-X (Prosiding PPI-PDIPTN, 2010), PTAPB, BATAN (2010) 90-96
9. **HARMITA**, Petunjuk pelaksanaan validasi metode dan cara perhitungannya, Majalah Ilmu Kefarmasian (2004) I: 3 117-135
10. **MUHAYATUN**. “Ripitabilitas dan Reprodusibilitas”, (Diktat Pelatihan Validasi Metode AAN K0), Batan (2007).
11. **VIINJA ORESCANIN, IVANKA LOVRENCIC MIKELIC, LUCKA MIKELIC AND STIPE LULIC**, Applicability of MiniPal 4 compact EDXRF spectrometer for soil and sediment analysis, X-Ray Spectrometry. 37 (2008) 508-511
12. **Gonza'lez, A. G. and Herrador, M. A.** 2007. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles, *Trends in Analytical Chemistry. Vol. 26, No. 3 (227-238)*