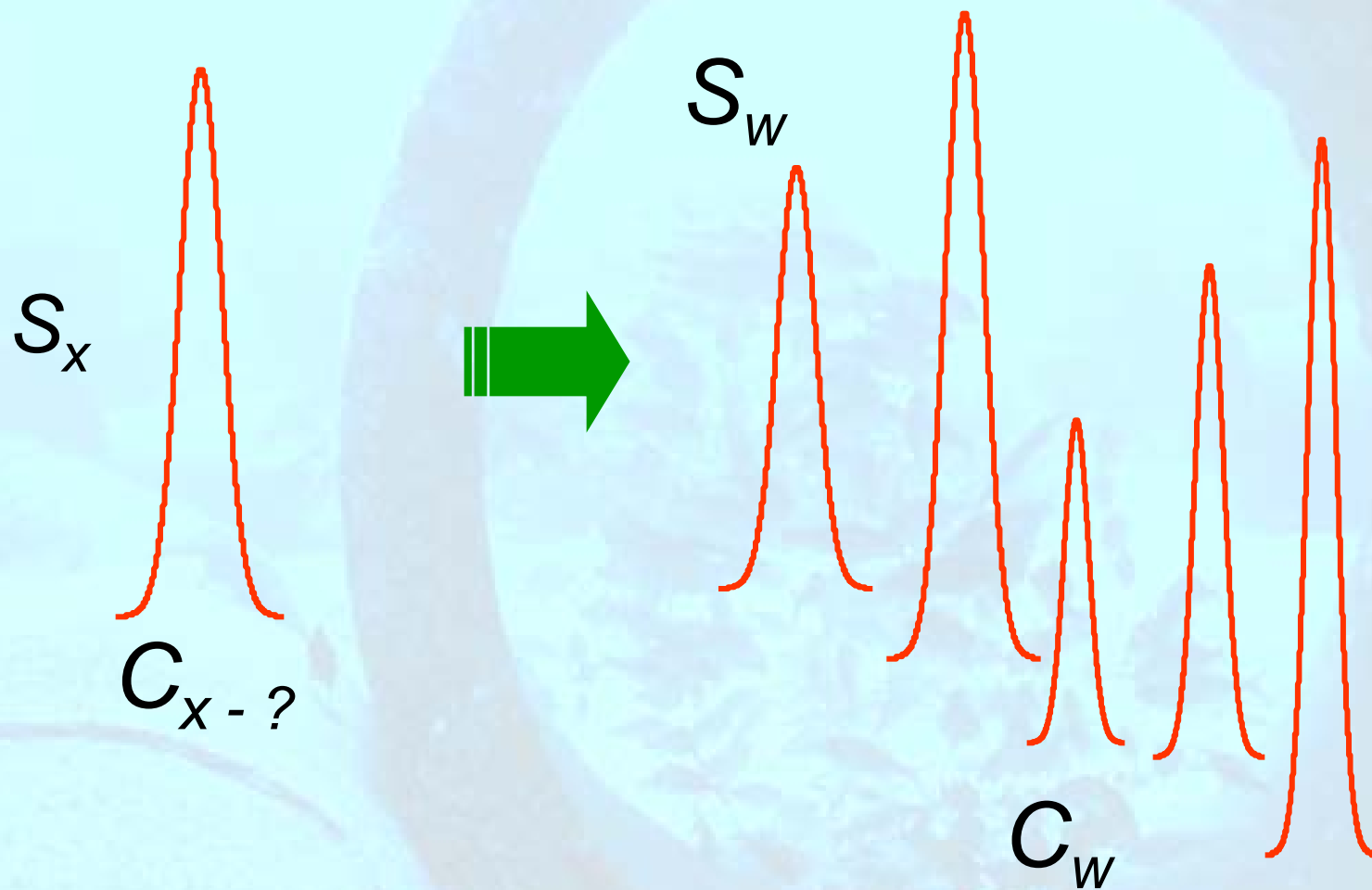


# KALIBRACJA BEZ TAJEMNIC

**Piotr KONIECZKA**

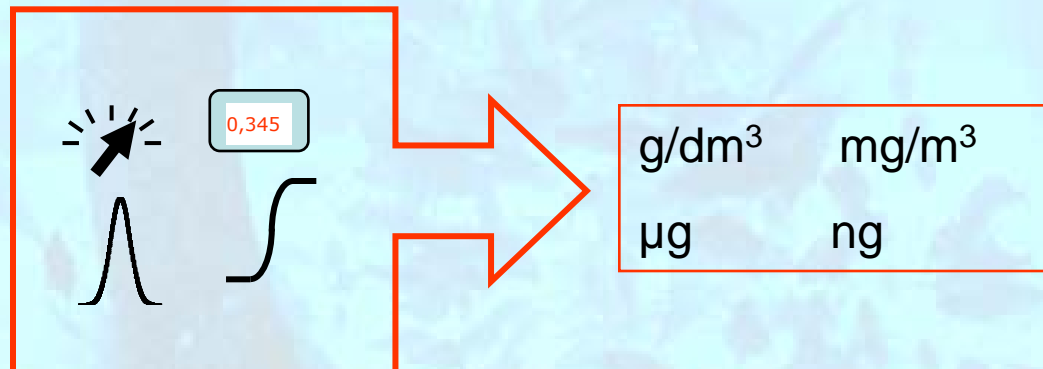
Katedra Chemii Analitycznej  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska  
e-mail: [piotr.konieczka@pg.gda.pl](mailto:piotr.konieczka@pg.gda.pl)





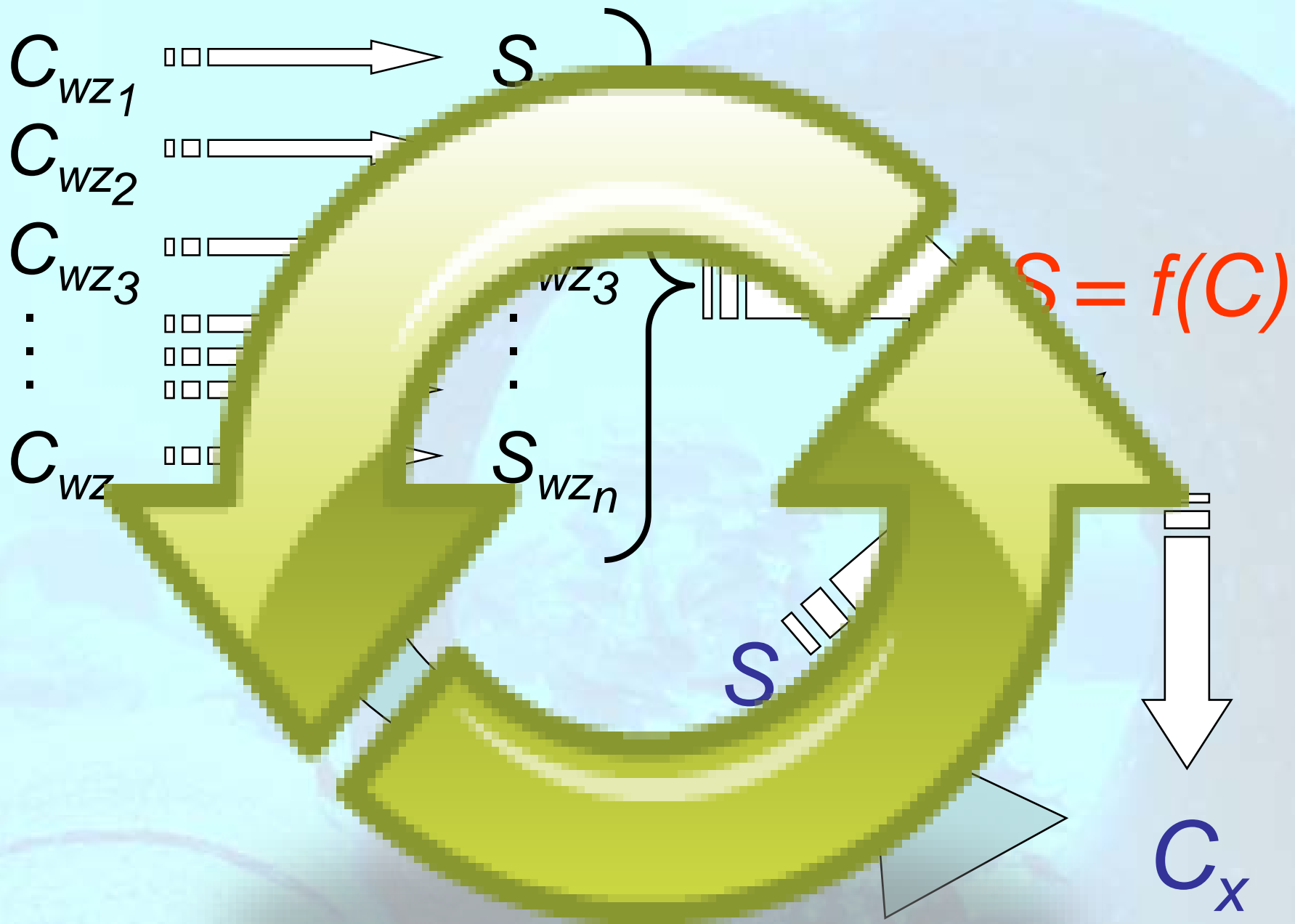
Sygnał wyjściowy detektora – funkcja zawartości analitu  
(pomiar pośredni)

Wyznaczenie zależności funkcyjnej – kalibracja



Sposób przeprowadzania kalibracji zależy od:

- rodzaju przyrządu pomiarowego,
- liczby próbek – czasu analizy,
- możliwości przygotowywania próbek wzorcowych w szerokim zakresie stężeń analitu (w celu sprawdzenia całego zakresu przyrządu pomiarowego),
- wymaganej dokładności wyniku pomiaru,
- wymaganej niepewności wyniku pomiaru,
- składu matrycy próbki,
- możliwości zmiany składu próbki w trakcie procesu analitycznego.





- Wynik końcowy jest tym dokładniejszy, im zawartość analitu w badanej próbce mniej różni się od zawartości analitu w próbce wzorcowej.
- Im węższy jest zakres stężeń (niewielka różnica poziomów stężeń analitu), tym bardziej możliwe jest przybliżenie nawet nieliniowej zależności wiążącej sygnał wyjściowy z zawartością analitu za pomocą odcinka prostoliniowego.
- Ekstrapolacja!!!
- Wpływ składu matrycy na wynik pomiaru – kalibracja zewnętrzna.



- Roztwory wzorcowe, w oparciu o które wyznaczana jest krzywa kalibracyjna, powinny spełniać kilka podstawowych wymogów:
  - obejmować swym zakresem stężeń oczekiwane stężenie analitu w badanej próbce (próbkach),
  - obejmować swym zakresem nie więcej niż 3 dekady stężeń,
  - równomiernie „pokrywać” zakres stężeń.
- Wpływ składu matrycy na wynik pomiaru – kalibracja zewnętrzna.



- Wynik końcowy jest tym dokładniejszy, im różnica stężeń analitu w próbkach wzorcowych jest mniejsza,
- Wpływ składu matrycy na wynik pomiaru – kalibracja zewnętrzna,
- „Szybki” sposób kalibracji – zalecany w przypadku gdy pomiar jest niestabilny,
- Zastosowanie w przypadku nieliniowej zależności sygnału od stężenia,





- Konieczne rozdzielenie sygnałów dla analitu i wzorca wewnętrznego
- Zminimalizowany wpływ składu matrycy kalibracja wewnętrzna,
- „Szybki” sposób kalibracji – zalecany w przypadku gdy pomiar jest niestabilny,



- Zminimalizowany wpływ składu matrycy kalibracja wewnętrzna,
- „Szybki” sposób kalibracji – zalecany w przypadku gdy pomiar jest niestabilny,
- Ekstrapolacja!!!

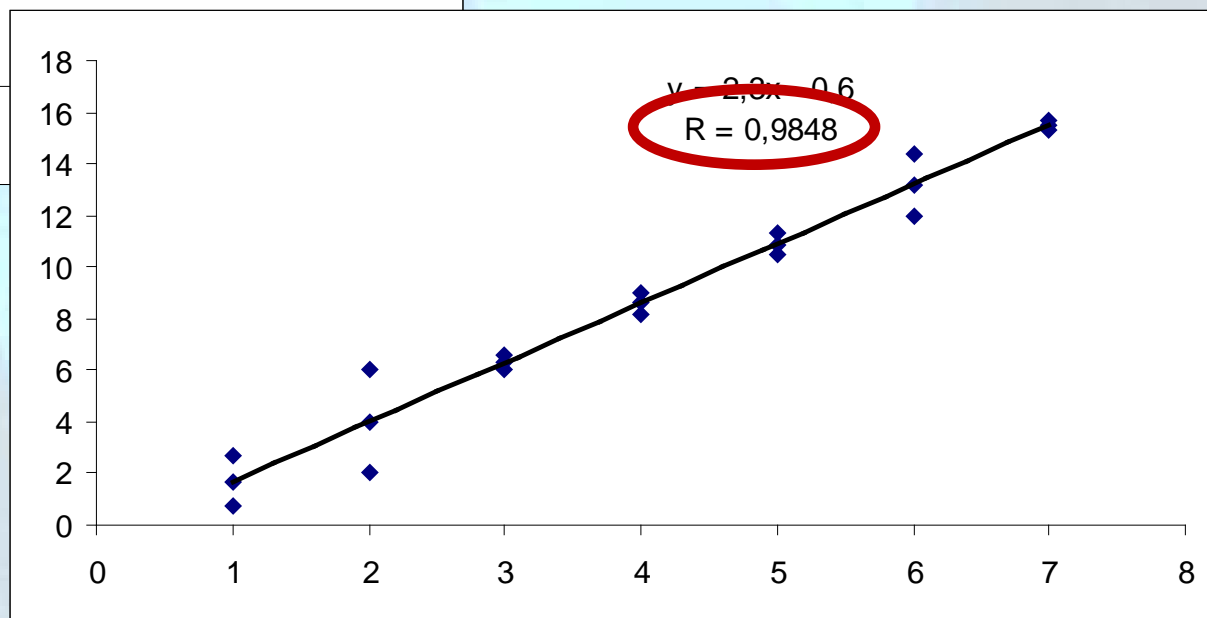
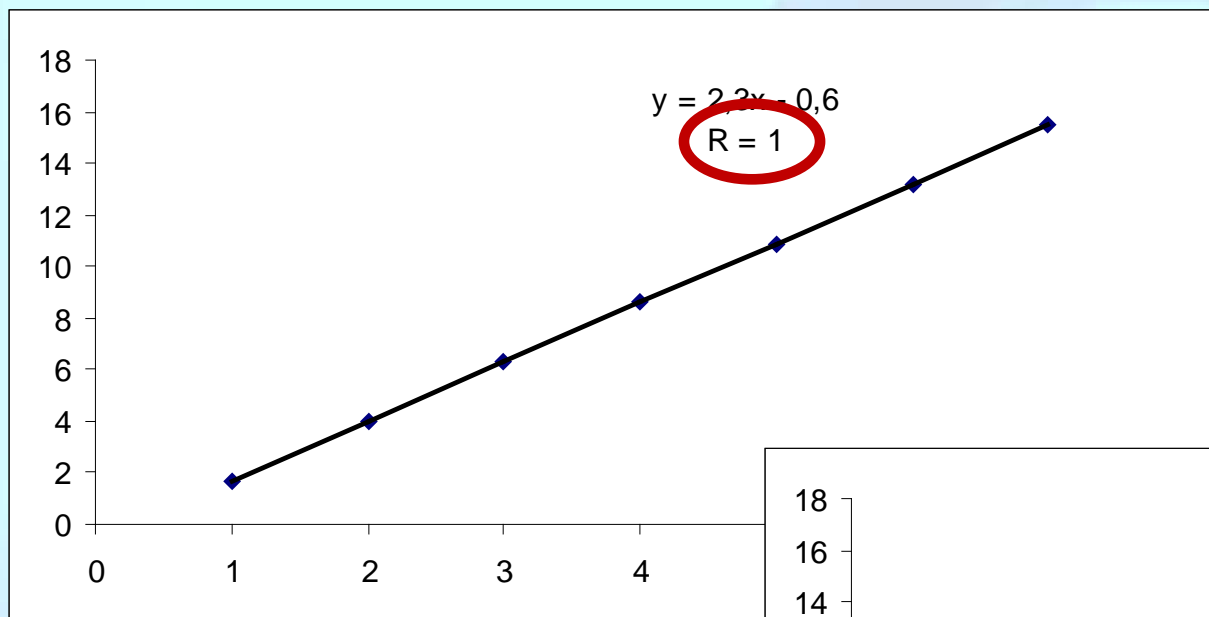


## Wartość stężeń (zawartości) analitu w próbkach wzorcowych

- **Wartość odniesienia**
- **Niepewność wartości odniesienia**
- **Dokładność**
- **Precyzja**
- **Sposób rozcieńczenia (przygotowania roztworów wzorcowych)**
- **Spójność**

# Próbki wzorcowe

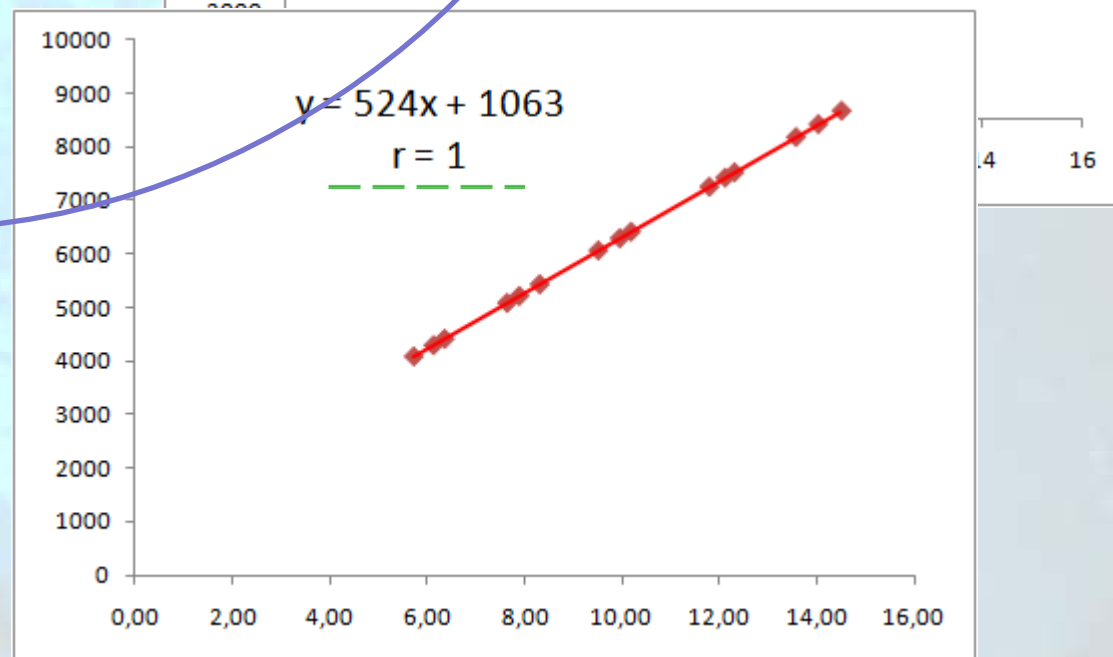
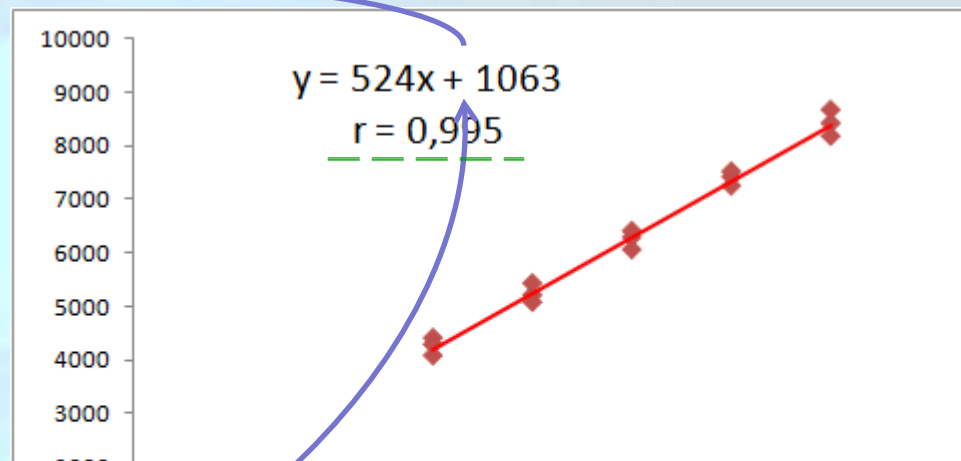
Liczba punktów – powtórzenia dla próbek roztworów wzorcowych,  
czy wartość średnia



# Próbki wzorcowe

„Pewność” stężenia (zawartości) – warunek konieczny i niezbędny kalibracji

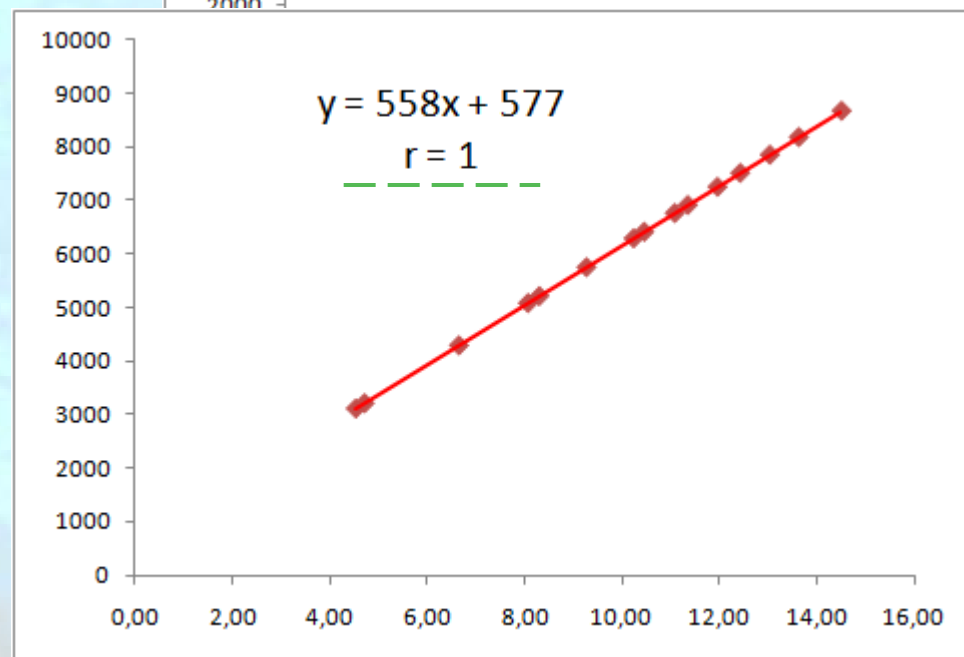
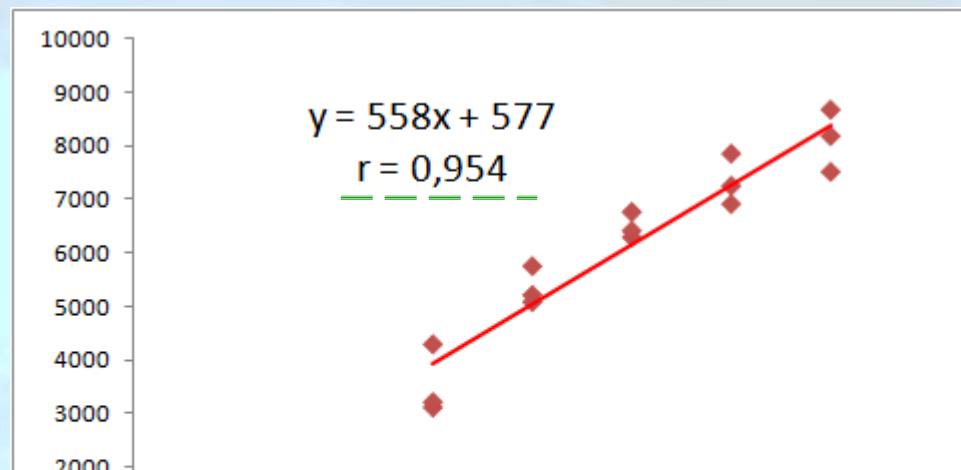
	zawartość	sygnał
5,74	6	4070
6,37	6	4400
6,14	6	4280
7,89	8	5200
8,31	8	5420
7,64	8	5070
9,95	10	6280
9,51	10	6050
10,18	10	6400
12,11	12	7410
12,30	12	7510
11,78	12	7240
14,49	14	8660
14,02	14	8410
13,56	14	8170



# Próbki wzorcowe

„Pewność” stężenia (zawartości) – warunek konieczny i niezbędny kalibracji

	zawartość	sygnał
4,52	6	3100
4,70	6	3200
6,64	6	4280
8,29	8	5200
9,26	8	5740
8,05	8	5070
10,22	10	6280
11,07	10	6750
10,44	10	6400
11,33	12	6900
13,02	12	7840
11,94	12	7240
14,49	14	8660
12,41	14	7500
13,61	14	8170

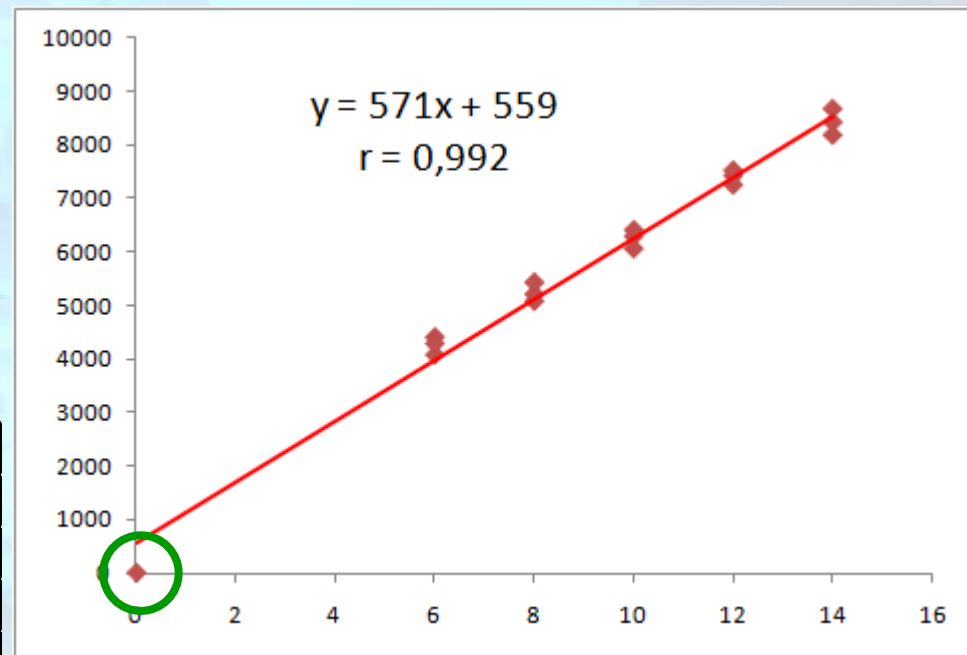
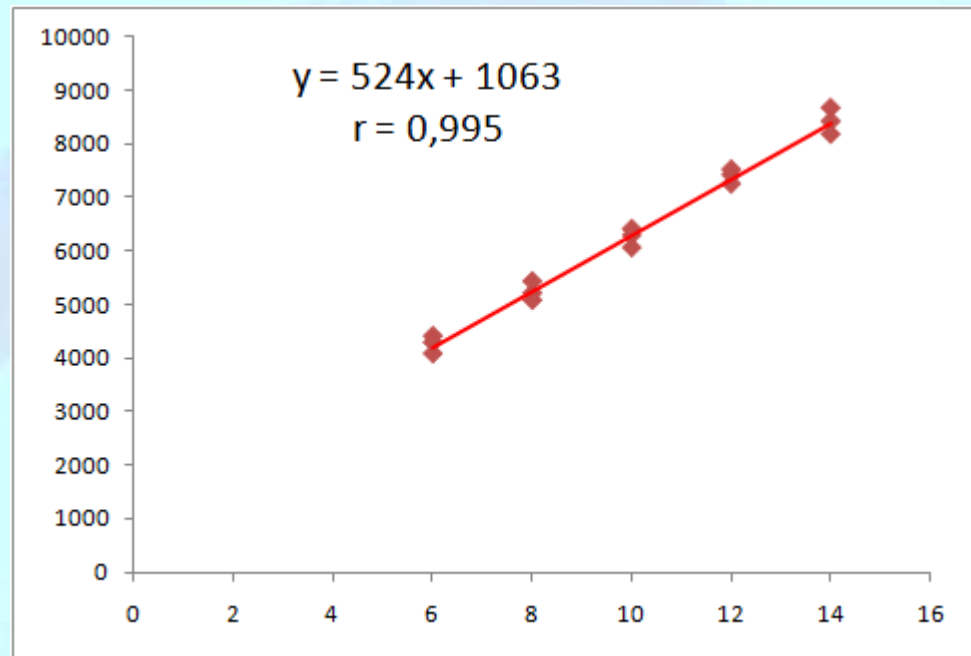


# Próbki wzorcowe

Punkt (0,0) ?

zawartość	sygnał
6	4070
6	4400
6	4280
8	5200
8	5420
8	5070
10	6280
10	6050
10	6400
12	7410
12	7510
12	7240
14	8660
14	8410
14	8170

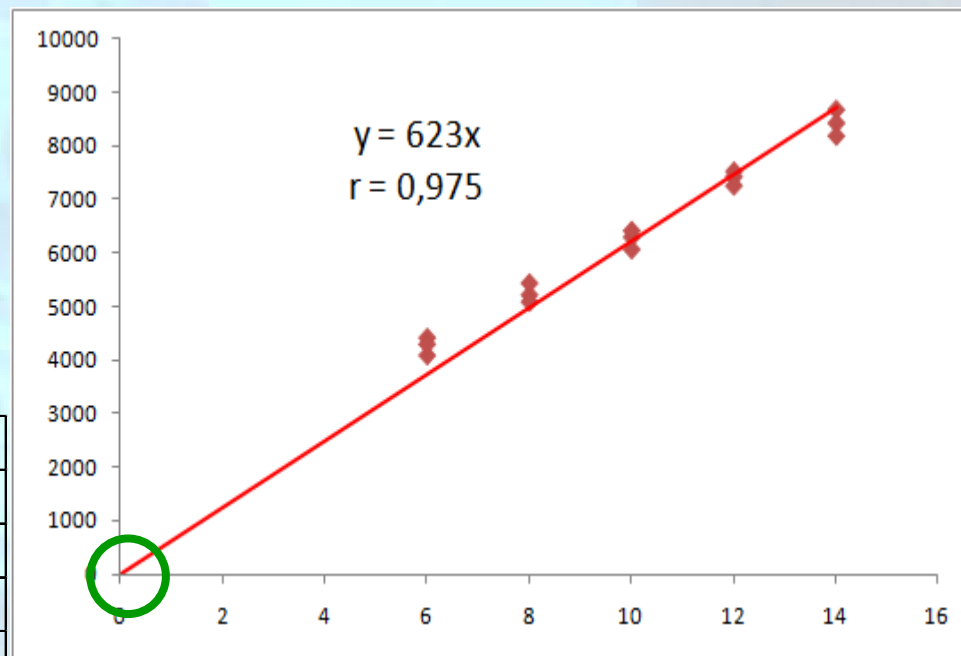
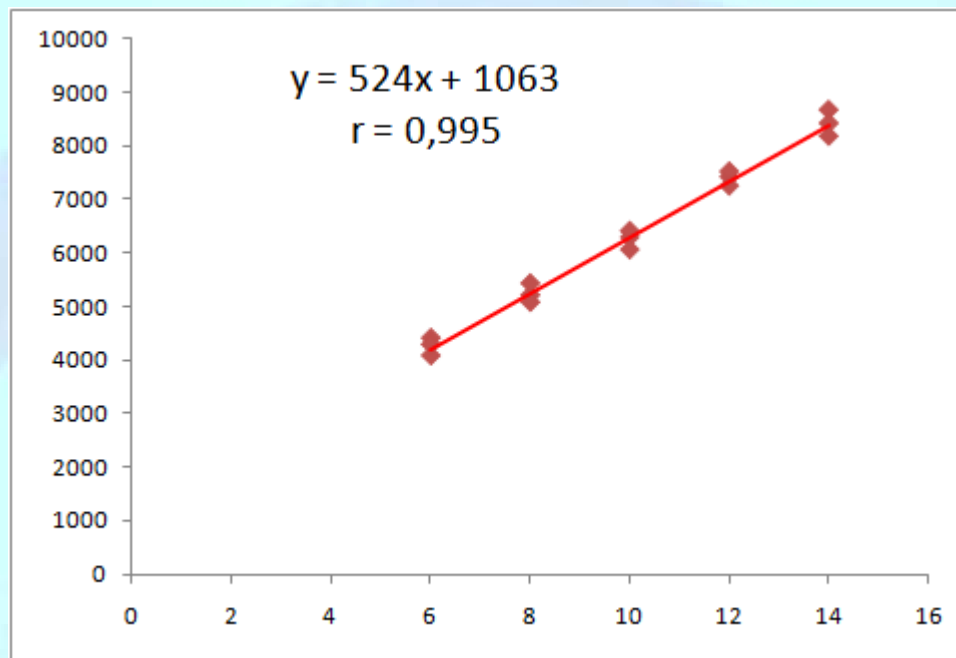
		+ (0,0)	różnica, %
3000	3,70	4,28	16%
4000	5,60	6,03	8%
5000	7,51	7,78	4%
10000	17,0	16,5	-3%



# Próbki wzorcowe

Wymuszone przecięcie w (0,0)

zawartość	sygnał
6	4070
6	4400
6	4280
8	5200
8	5420
8	5070
10	6280
10	6050
10	6400
12	7410
12	7510
12	7240
14	8660
14	8410
14	8170



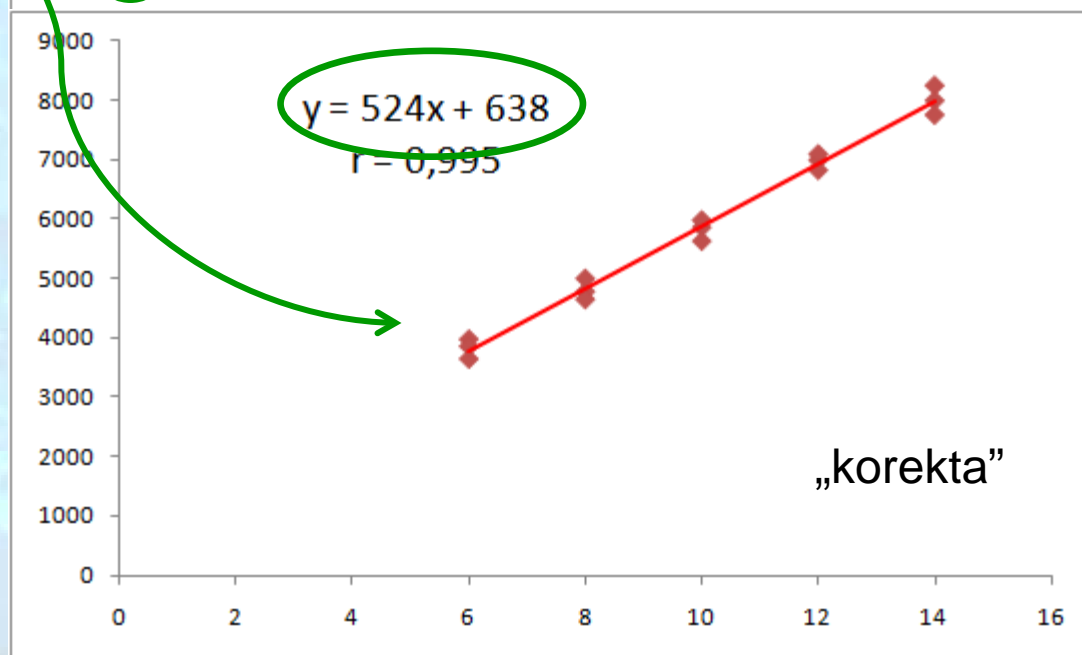
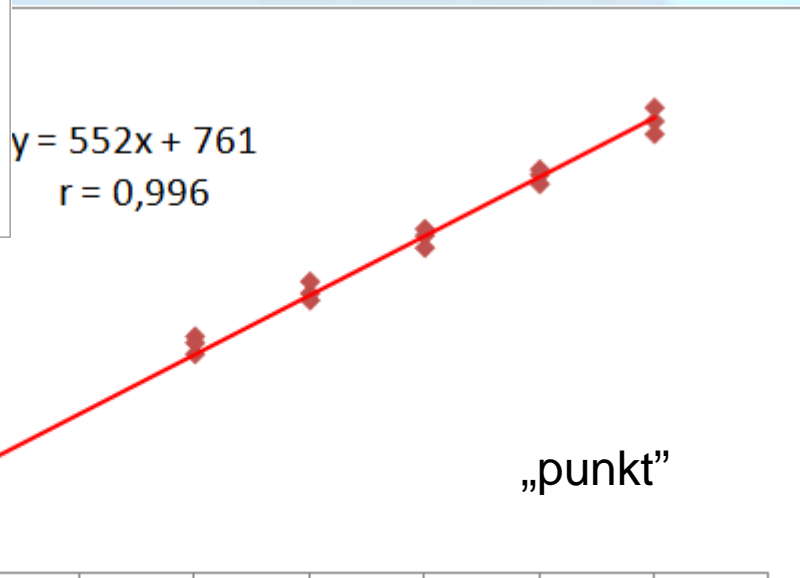
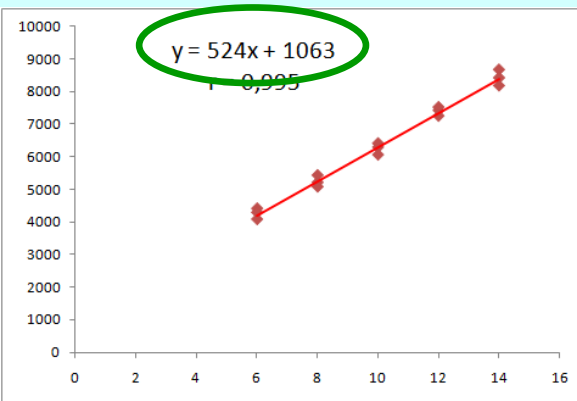
		przecięcie w (0,0)	różnica, %
3000	3,70	4,82	30%
4000	5,60	6,42	15%
5000	7,51	8,03	7%
10000	17,0	16,05	-6%



# Próbki wzorcowe

## Ślepa próba

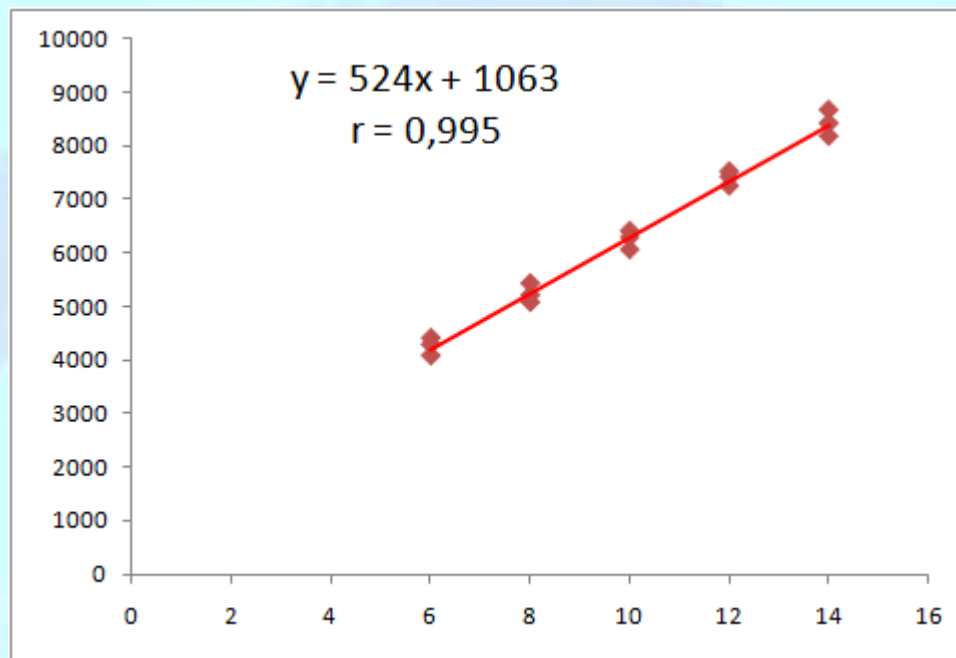
zawartość	sygnał	korekta
6	4070	3645
6	4400	3975
6	4280	3855
8	5200	4775
8	5420	4995
8	5070	4645
10	6280	5855
10	6050	5625
10	6400	5975
12	7410	6985
12	7510	7085
12	7240	6815
14	8660	8235
14	8410	7985
14	8170	7745
ślepa	425	



	"punkt"	"korekta"	różnica, %
4000	5,87	6,42	9%
5000	7,68	8,32	8%
7000	11,3	12,1	7%

# Ekstrapolacja

zawartość	sygnał
6	4070
6	4400
6	4280
8	5200
8	5420
8	5070
10	6280
10	6050
10	6400
12	7410
12	7510
12	7240
14	8660
14	8410
14	8170



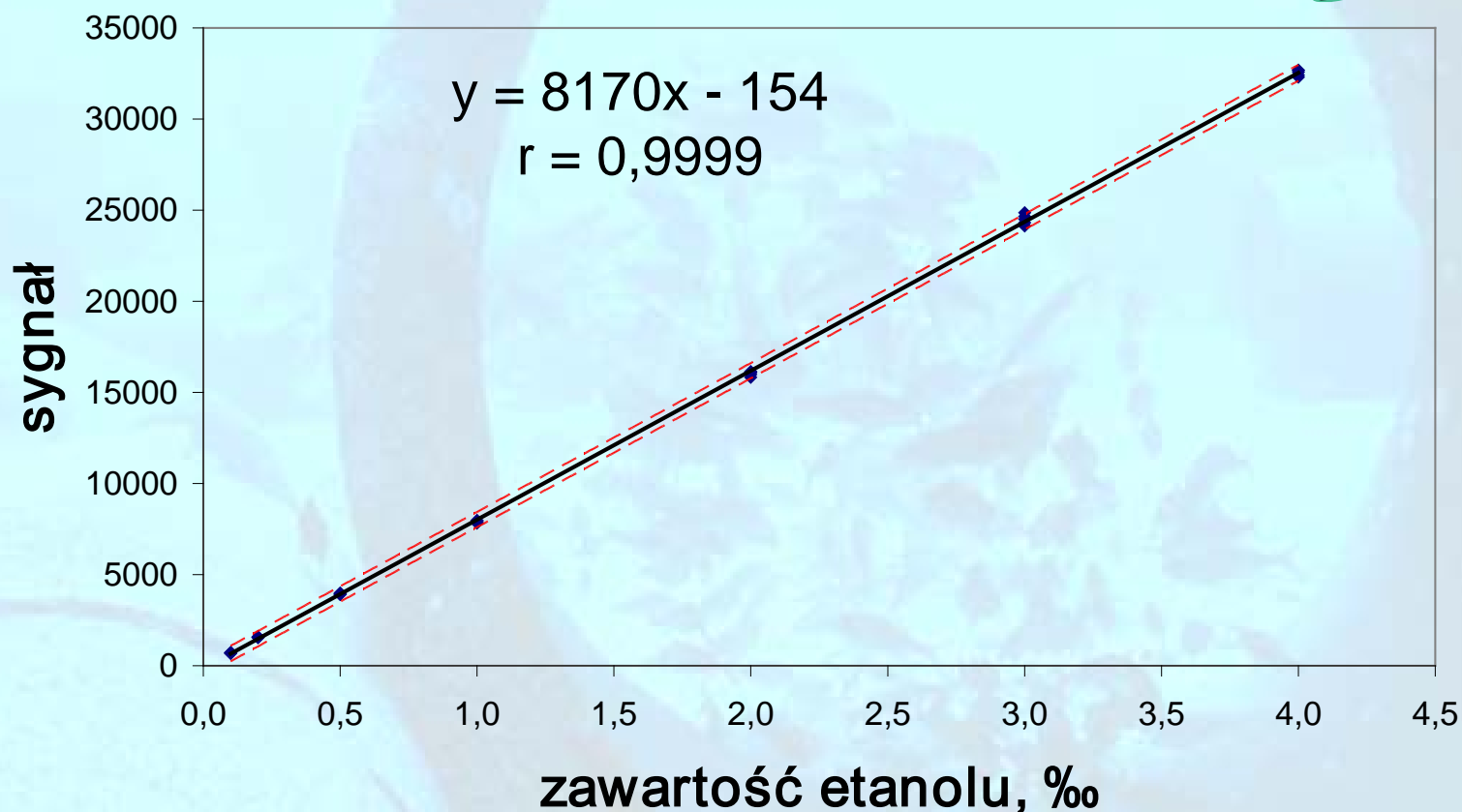
2000	1,79
1000	-0,12
500	-1,07
200000	379,5

# Metoda kalibracji

## Metoda krzywej wzorcowej (k.w.)

Roztwory wzorcowe – EtOH w wodzie – analiza fazy nadpowierzchniowej – gazowej

Badana próbka – roztwór krwi w wodzie



# Metoda kalibracji

## Metoda krzywej wzorcowej (k.w.)

$$y = 8170x - 154$$

Sygnał dla próbki krwi – 4295

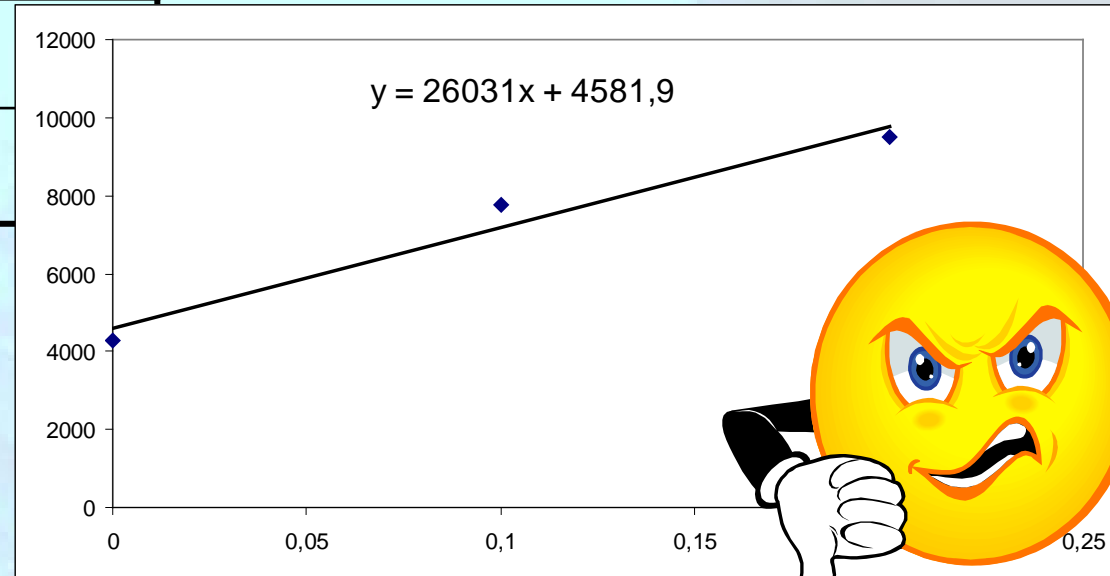
Zawartość EtOH w próbce krwi – 0,54‰



# Metoda kalibracji

## Metoda dodatku wzorca (d.w.)

sygnał	ilość dodanego 0,5‰ EtOH, ml
4295	0 - próbka krwi
7758	0,1
9501	0,2



Zawartość EtOH w próbce krwi (d.w.) – 0,88‰ -39% !!!

Zawartość EtOH w próbce krwi (k.w.) – 0,54‰

Etap kalibracji nie jest wykonywany poza udziałem analityka.

Wynik analityczny to nie „coś” co „wyszło”,  
to wynik oznaczenia, wykonany „z głową”.

„Nie miara mierzy lecz ręka”

(z udziałem głowy!!!).

Dziękuję za uwagę