

Niepewność kalibracji

1. czystość roztworów kalibracyjnych ○
2. niepewność wielkości certyfikowanej wzorca ●
3. przygotowanie wagowe i objętościowe ● ●
4. selektywność instrumentu pomiarowego ○
5. stabilność instrumentu pomiarowego (dryf) ○

6. efekty matrycowe ●

- interferencje**
- efekty rozpuszczalnikowe**
- efekty stężeniowe**
- stabilność**

7. procedura kalibracji ●

- kalibracja jednopunktowa**
- kalibracja dwupunktowa**
- kalibracja wielopunktowa (minimum 5 punktów)**

Kalibracja przyrządów analitycznych:

- 1. metoda definitywna lub absolutna**
(wagi, termometry, pipety, kulometry, itp.),
- 2. inne metody dobrze zwalidowane (chromatografy, spektrometry, pH-metry, itp.)**

Wpływy na dryf kalibracji wyposażenia

- Spektrometr FAAS
- Spektrometr GFAAS
- Spektrometr CV-AAS
- Spektrometr AAS z techniką amalgamacji

Kalibracja spektrometru FAAS

Wpływ na dryf aparatu:

1. Krótki zakres liniowość krzywej (kalibracja 3 5-punktowa)
2. Dryf w wyniku osadzania się sadzy na szczelinie palnika
3. Dryf w wyniku zmiany temperatury acetylenu w zimie (butle na zewnątrz budynku)
4. Dryf początkowy przy nagrzewaniu się lampy i palnika
5. Dryf w wyniku nagrzewania się komory palnika
6. Dryf w wyniku zmiany przepływu gazów
7. Dryf w wyniku zatykania się kapilary
8. Zmienność w wyniku niepowtarzalnego zasysania próbek
9. Dryf termiczny spektrometru

Kalibracja spektrometru GFAAS

Wpływ na dryf aparatu:

1. Krótki zakres liniowość krzywej (kalibracja 3 5-punktowa)
2. Dryf początkowy przy nagrzewaniu się lampy
3. Dryf w wyniku zmiany przepływu gazu
4. Zmienność w wyniku niepowtarzalnego podawania próbek
5. Dryf warunków grzewczych pieca
6. Zmiana stanu kuwety grafitowej
7. Dryf termiczny spektrometru

Kontrola kalibracji co 10 próbek

Kalibracja spektrometru CVAAS

Wpływ na dryf aparatu:

1. Krótki zakres liniowość krzywej (kalibracja 4÷5-punktowa)
2. Dryf początkowy lampy
3. Dryf pompy
4. Dryf termiczny spektrometru

Kontrola kalibracji co 10 próbek

Kalibracja system amalgamacyjnego (np. AMA 254, TMA)

1. Dryf początkowy lampy
2. Dryf temperatury spalania
3. Zmiana stanu amalgamatora
4. Zmiany przepływu tlenu

Kontrola kalibracji co 10 próbek

Kalibracja procedury badawczej

Metody korekcji efektów matrycowych

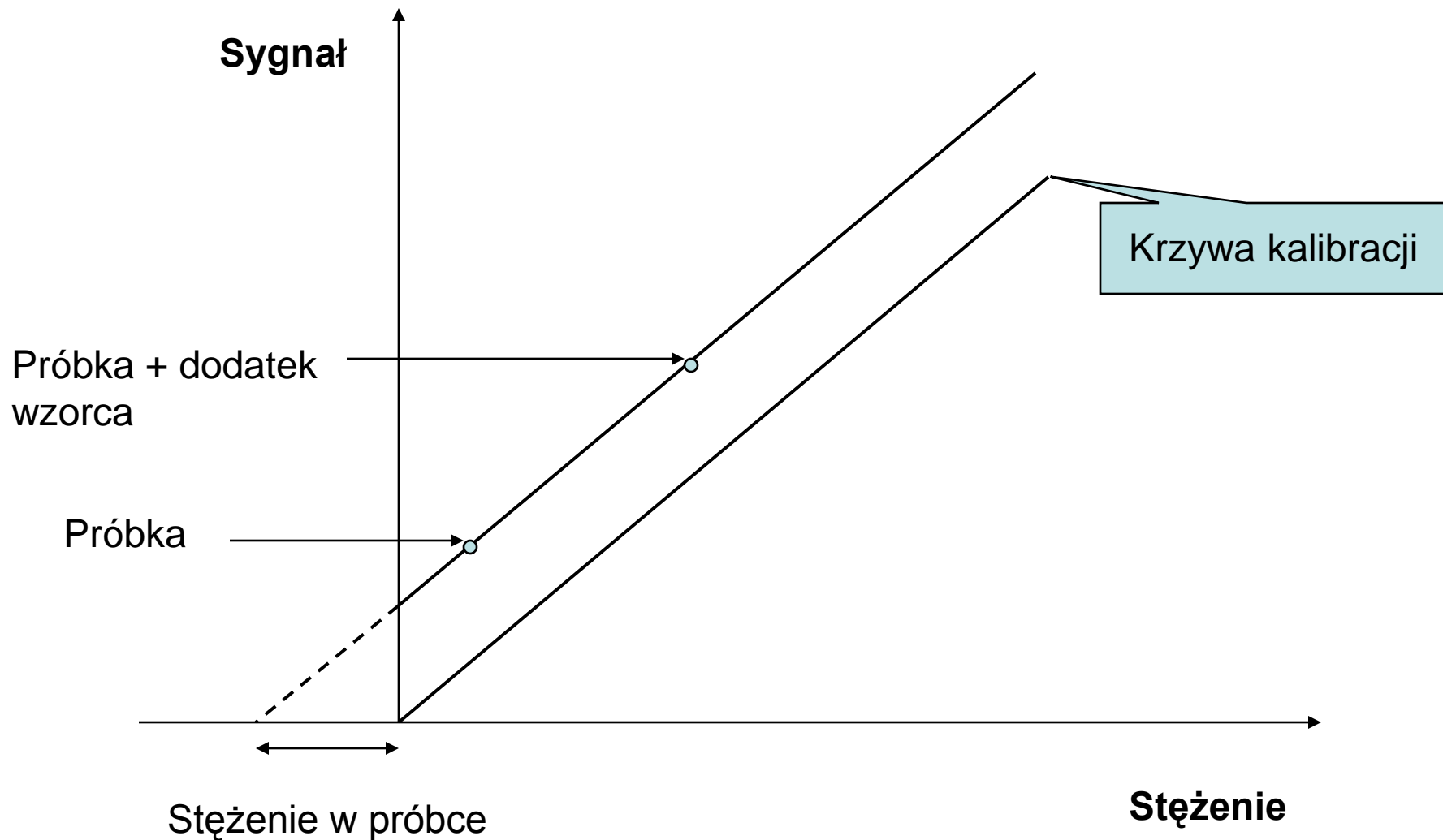
1. Metoda dodatku wzorca
(AAS, GFAAS, CVAAS)
2. Metoda wzorca wewnętrznego
(ICP-OES, ICP-MS)
3. Metoda wielokrotnych rozcieńczeń
4. Metoda dodatku wzorca i kolejnych rozcieńczeń

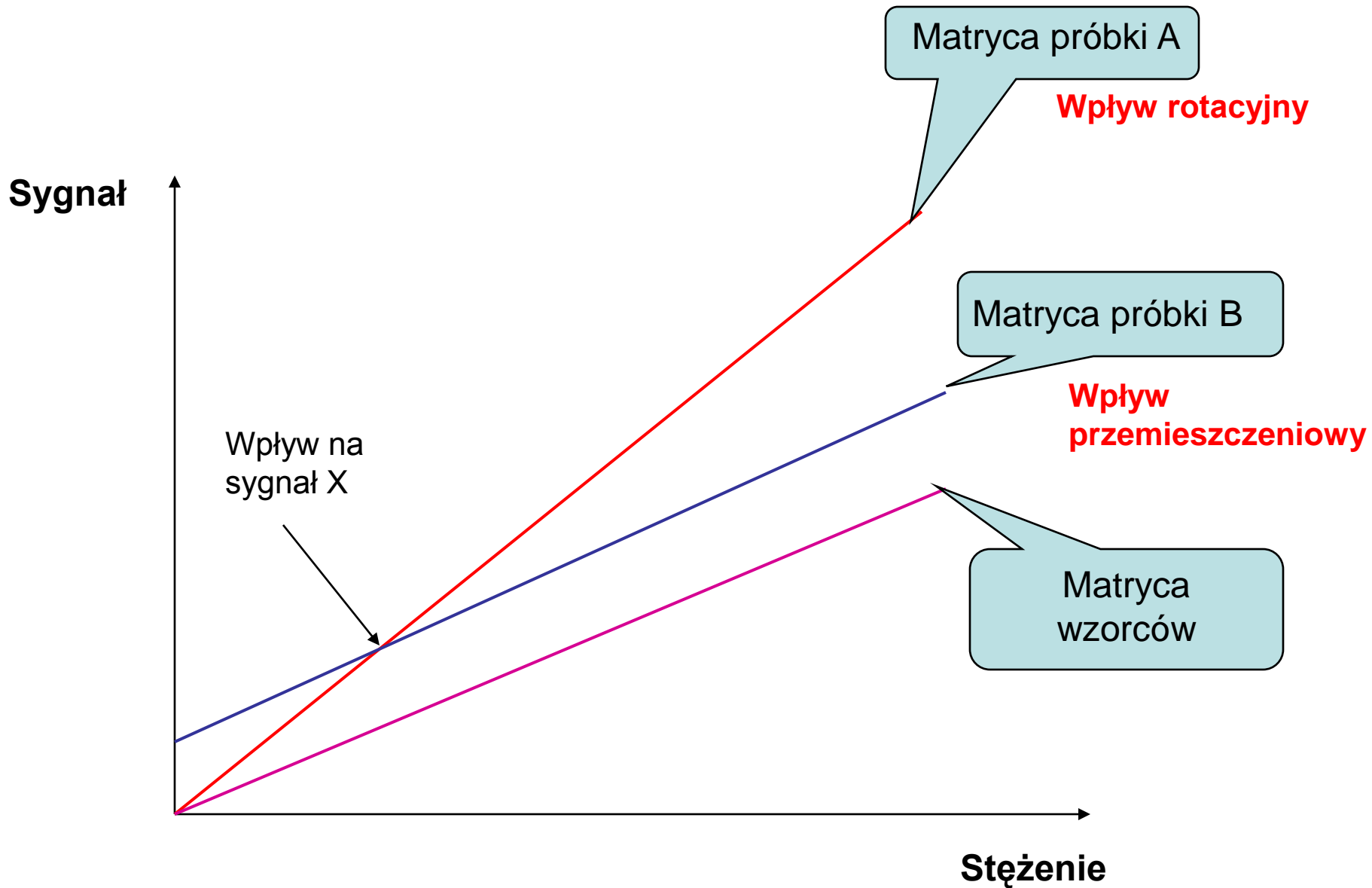


Ograniczenia metody dodatku wzorca

1. Metoda dodatku wzorca może być stosowana tylko w przypadku gdy sygnał analityczny jest wprost proporcjonalny do stężenia lub jego określonej funkcji (np. $\log C$)
2. Zależność kalibracyjna nie zawsze jest liniowa, stąd ekstrapolacja może powodować zmianę wyników
3. Forma chemiczna lub zachowanie analitu wzorca nie zawsze jest identyczne z zachowaniem analitu próbki
4. Metoda dodatku wzorca nie eliminuje błędów wynikających z interferencji addytywnych próbki

Metoda jednokrotnego dodatku wzorca





Wpływ matrycy próbki na przebieg krzywej kalibracji

Rodzaje wpływów interferencyjnych matrycy:

1. Wpływ rotacyjny (ang. *rotational effect*)




Wpływ proporcjonalny do sygnału (wpływ zmieniający nachylenie krzywej kalibracji).

☞ interferent oddziałuje na analiz, zmieniając emitowany przez analiz sygnał

☞ obecność interferenta zmienia warunki generowania wzbudzenia sygnału

☞ obecność interferenta deformuje wzbudzony już sygnał

Efekty interferencyjne zmieniające nachylenie krzywej wzorcowej:

-  Różnice w napięciu powierzchniowym i lepkości roztworu wzorca i roztworu próbki (zmiany wydajności transportu)
-  Obecność w próbce dużej ilości substancji rozpuszczonej
-  Efekt obecności w próbce pierwiastków łatwo jonizujących się

2. Wpływ przemieszczeniowy

(ang. *translational effect*)

Efekt addytywny pochodzący od substancji występującej w matrycy i emitującej sygnał specyficzny dla analitu, sumujący się z sygnałem analitu.

Efekty te przesuwają krzywą kalibracji równoległe o stałą wartość (wpływ zmieniający przesunięcie krzywej).

Metody ekstrapolacji stosowane do interpretacji sygnałów analitycznych wymagają wcześniejszej eliminacji efektów addytywnych.

Na przykład wprowadzenie:

- 👉 poprawki na ślełą próbę,
- 👉 poprawki na absorbancję niespecyficzną,
- 👉 odejmowanie tła ciągłego.

Wybór wzorca wewnętrznego:

1. Pierwiastek nie oznaczany
2. Pierwiastek nie występujący w próbce (metale szlachetne, ziemie rzadkie)
3. Pierwiastek zachowujący się podobnie do pierwiastków oznaczanych
4. Odpowiedni wybór linii spektralnej
5. Wybór stężenia gwarantującego odpowiednią precyzję pomiaru

Metoda korekcji wzorca wewnętrznego

$$\text{Współczynnik korekcji analitu} = C_{\text{anal}} \times (b_{\text{wzor}} / b_{\text{prób}})$$

gdzie:

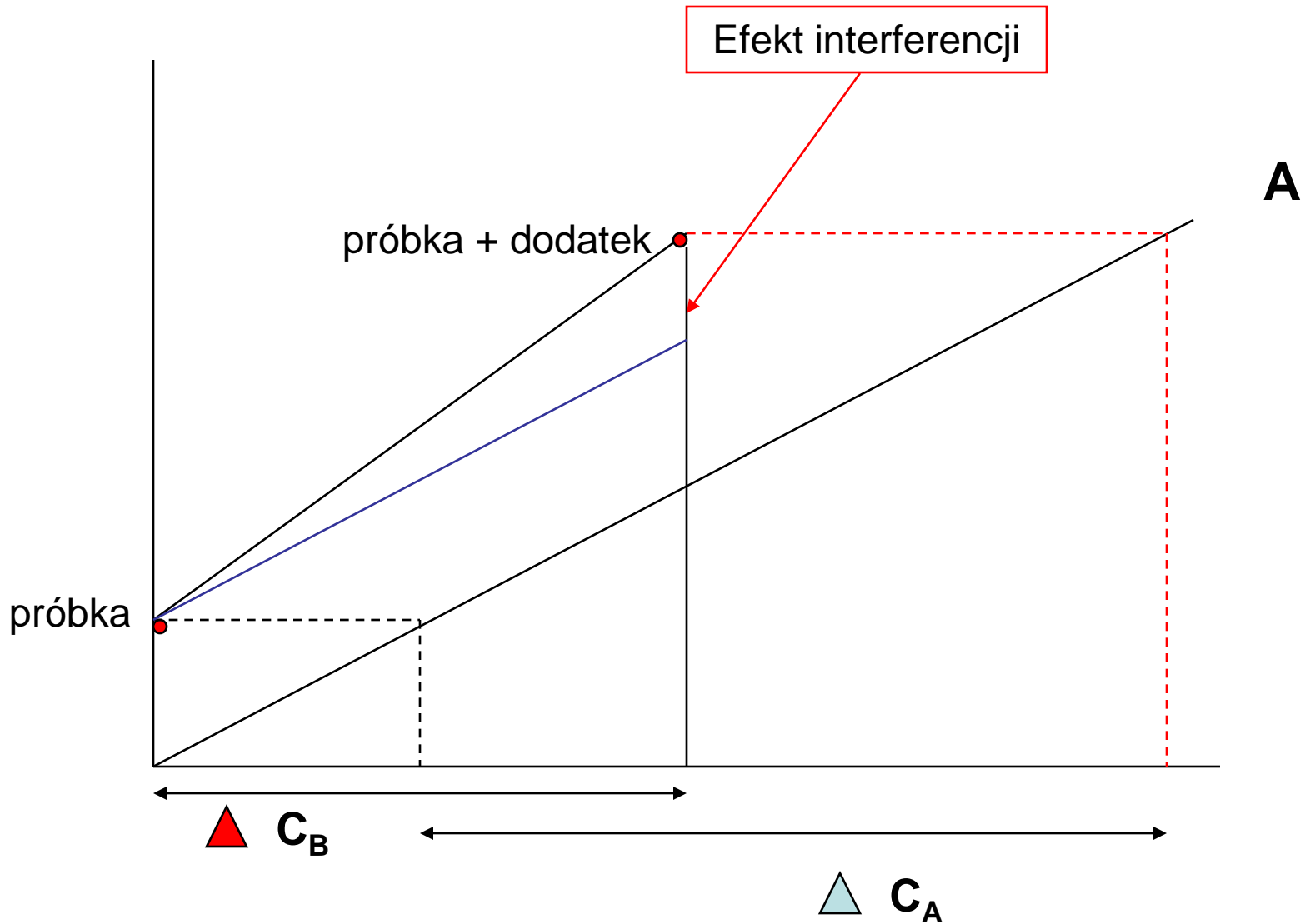
C_{anal} – stężenie analitu

b_{wzor} - nachylenie krzywej wzorcowej

$b_{\text{prób}}$ - nachylenie krzywej próbki

Podstawa odzysku metody

$$R = (C_A/C_B) \times 100\%$$



Podstawa metody dodatku wzorca

B

Efekt interferencji

próbka + dodatek

A

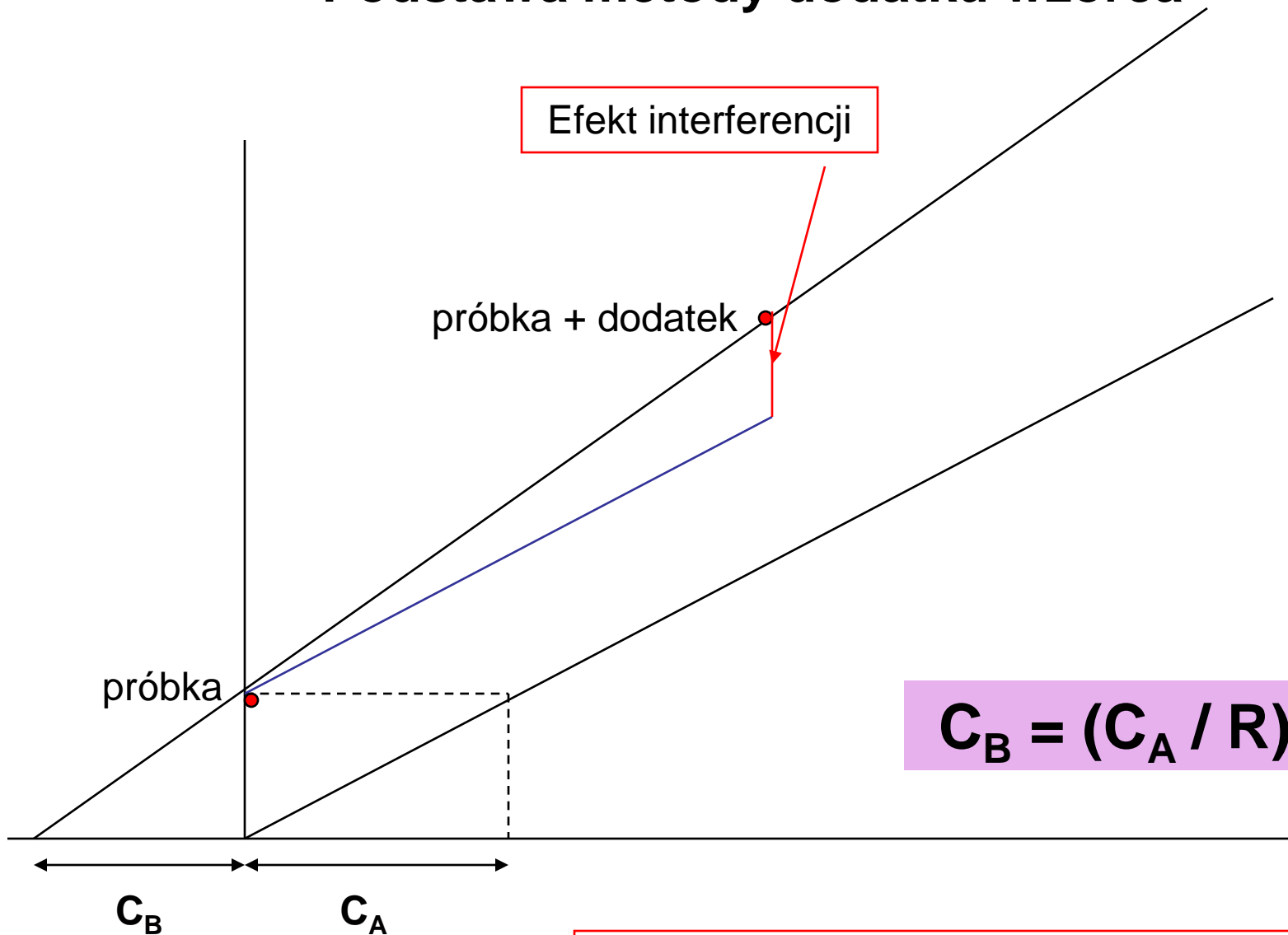
próbka

$$C_B = (C_A / R) \times 100$$

C_B

C_A

Wg Kościelniak P. (1999) – Some remarks on the recovery method. *Analisis*, 27, 381-382



Zawartość analitu w próbce

Minimum wymaganych punktów kalibracyjnych

RSD %	Minimum punktów kalibracji
0 - <2	1*
2 - <10	3
10 - <25	5
>25	7

* Krzywa przechodząca przez punkt (0,0). Dla analitów nie przechodzących przez początek stosować dwa punktu (np. pomiar pH)

Wg Rushneck i inni (1987) – Effect of number of calibration points on precision and accuracy of GC/MS. Proceedings of Tenth Annual Analytical Symposium, USEPA, Washington, DC.

Wymagania kalibracyjne wg US EPA

- Metody FAAS i GFAAS
- Metoda CVAAS

Kalibracja metody **FAAS** i **GFAAS** wg Method SW-846 7000 Series (2006)

Element kalibracji	Częstotliwość	Kryterium akceptacji
Wstępna kalibracja: ślepa próbka + 3 wzorce	W dniu pomiaru	0,995 wsp. korelacji
Weryfikacja kalibracji	Po wstępnej kalibracji	90-110 %
Kontynuacja weryfikacji kalibracji	Co 10 próbek i na końcu	GFAAS: 90-110 % RPD <5 % FAAS: 85-115 %
Ślepa próba kalibracji	Po weryfikacji kalibracji	< G.W.
Kontynuacja ślepej próby kalibracji	Co 10 próbek	<G.W.

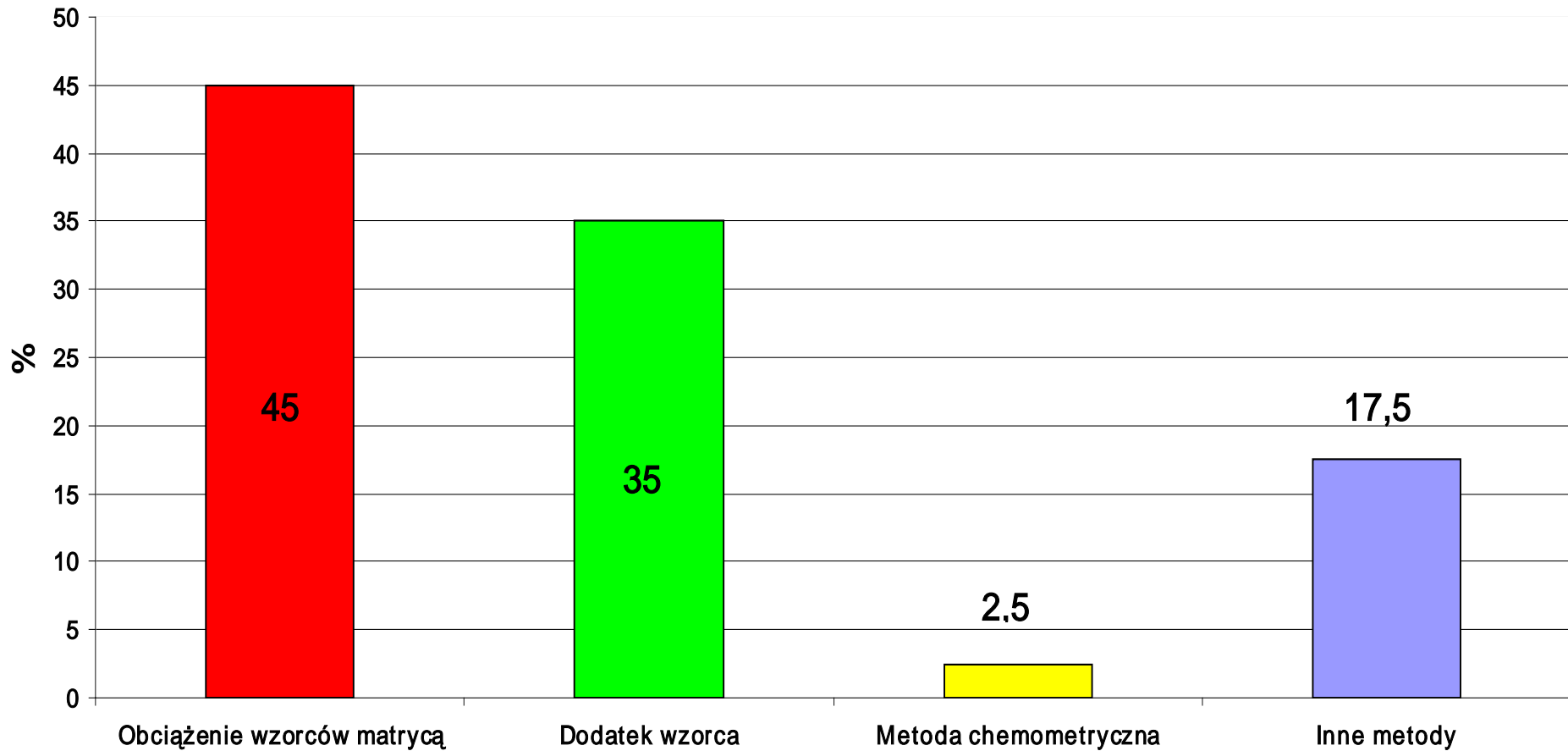
RPD – rozstęp w %

Kalibracja metody **CVAAS** wg EPA Method 245.5 (2001)

Element kalibracji	Częstotliwość	Kryterium akceptacji
Wstępna kalibracja: ślepa próbka + 5 wzorców	W dniu pomiaru	0,995 wsp. korelacji
Weryfikacja kalibracji	Po wstępnej kalibracji	80-120 %
Kontynuacja weryfikacji kalibracji	Co 10 próbek i na końcu	80-120 %
Ślepa próba kalibracji	Po weryfikacji kalibracji	< G.W.
Kontynuacja ślepej próby kalibracji	Co 10 próbek	<G.W.

G.W. – 0,1 mg/kg

Udział stosowanych w laboratoriach technik usuwania efektów matrycowych (VAM 2002)



Wybrana literatura dotycząca metody dodatku wzorca

Bulska E. (2008) – „Metrologia chemiczna”. Wydawnictwo Malamut, Warszawa.

AMC Technical Briefs (2009) – Standard additions: myth and reality. *AMCTB No 37 March 2009*.

Ellison S.L.R., Thompson M. (2008) – *Analyst*, 133, 992–997.

Pszonicki L. (1998) – Rola metod ekstrapolacji przy interpretacji sygnałów analitycznych, str. 79-110. W ks. „Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego”, Kabata-Pendias A., Szteke B. (red.), Wydawnictwo Edukacyjne Z. Dobkowskiej, Warszawa.

Kościelniak P. (1999) – Some remarks on the recovery method. *Analisis*, 27, 381-382.