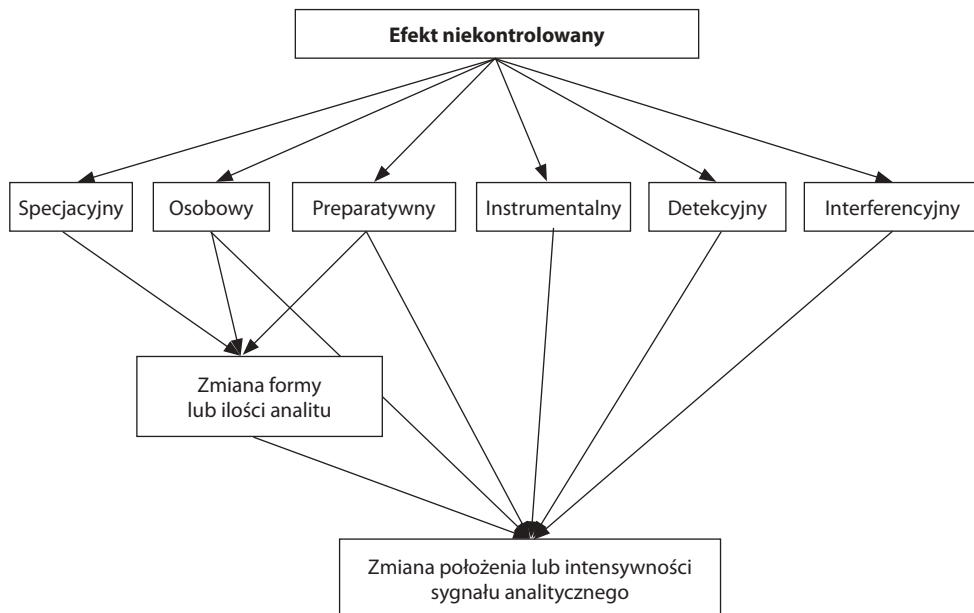


2. Podstawy kalibracji analitycznej



RYS. 2.8

Drogi działania niekontrolowanych efektów interferencyjnych

Efekty niekontrolowane wywołują zmianę postaci funkcji rzeczywistej w stosunku do postaci funkcji prawdziwej, czyli wpływają na różnicę między wartością rzeczywistą x_0 a wartością prawdziwą x_t . Jednocześnie, zmiana postaci funkcji rzeczywistej stwarza trudności w wiernym, dokładnym odwzorowaniu tej funkcji za pomocą funkcji modelowej, czyli na otrzymaniu wyniku analitycznego x_x bliskiego wartości rzeczywistej x_0 . W konsekwencji efekty niekontrolowane powodują, że wynik analityczny staje się niedokładny:

$$x_x \neq x_0 \text{ i } x_x \neq x_0 \Rightarrow x_x \neq x_t \quad (2.9)$$

Należy ponadto zauważyć, że efekty analityczne, niezależnie swoich źródeł, objawiają się przeważnie obniżeniem (a nie wzrostem) intensywności sygnału analitycznego, co ma szczególnie duże znaczenie w analizie ilościowej. Przygotowanie próbki do pomiaru wiąże się ze zdecydowanie większym prawdopodobieństwem niekontrolowanej utraty niż przyrostu analitu. Efekt detekcyjny objawia się na ogół stopniową redukcją przyrostu sygnału analitycznego w miarę wzrostu stężenia analitu w próbce. Efekt specjacyjny często wiąże się z ubytkiem oznaczanej formy analitu na rzecz innych jego form chemicznych. Interferenty, wpływając na analit na

drodze chemicznej, też zwykle zmniejszają jego ilość zdolną do wywołania sygnału analitycznego. We wszystkich tego typu przypadkach intensywność sygnału staje się mniejsza od optymalnej, co wiąże się z ryzykiem obniżenia precyzji wyniku analitycznego.

Jest zatem oczywiste, że **niekontrolowane efekty analityczne są niepożądanym elementem postępowania analitycznego zmniejszającym wiarygodność wyniku analitycznego**. Powstaje zatem zasadnicze pytanie: jakie są praktyczne możliwości ich likwidacji i jaka jest w tym ewentualna rola procesu kalibracji analitycznej?

2.4.3

Eliminacja i kompensacja efektów

Istnieją dwie drogi prowadzące do opanowania negatywnego działania niekontrolowanych efektów analitycznych: ich eliminacja lub kompensacja. Eliminacja efektu polega na uniemożliwieniu jego powstania (jeżeli wiadomo, że może powstać) lub na likwidacji jego źródeł. W obu przypadkach skutkiem tych działań powinien być brak efektu.

Każdy efekt niekontrolowany eliminuje się w inny sposób. Warunkiem eliminacji wpływu czynnika ludzkiego jest wykonywanie analiz wyłącznie przez wykwalifikowany personel, o dużej wiedzy i umiejętnościach analitycznych, utrzymujący w trakcie pracy staranność i ostrożność. Efekty instrumentalny i detekcyjny mogą nie być dużym problemem wtedy, gdy używane instrumenty są wysokiej jakości, sprawdzone pod względem niezawodności działania i mało wyeksploatowane.

Większe trudności w efektywnej eliminacji mogą sprawiać efekty: preparatywny, interferencyjny i specyacyjny. Utrata analitu na etapie przygotowania próbki do pomiaru powinna być dobrze rozpoznana, określona liczbowo i uwzględniona w obliczeniach wyniku analitycznego. Efekt specyacyjny najczęściej eliminuje się poprzez poddanie próbki działaniu odpowiednich czynników chemicznych lub fizycznych przywracających identyfikowany lub oznaczany analit do pierwotnej lub innej, ściśle określonej postaci chemicznej. Efekt interferencyjny można wyeliminować np. przez usunięcie interferentów z próbki lub odizolowanie analitu od matrycy próbki za pomocą odpowiednio dobranych technik laboratoryjnych (np. na drodze ekstrakcji, krystalizacji, dyfuzji gazowej). Zagadnienia te będą szerzej przedstawione w dalszej części książki.

Jeżeli analityk jest w stanie wyeliminować (albo raczej w praktyce – zminimalizować) wszystkie efekty występujące w toku danego postępowania analitycznego, to jednocześnie efekty te tracą możliwość wywierania wpływu nie tylko na sygnał analitu w próbce, ale również zostają pozbawione ewentualnej możliwości wpływu na