

Splošne značilnosti spektroskopskih meritev

Razmerje: signal/ šum pri spektroskopskih meritvah:

- Definicija šuma: Šum predstavljajo naključne fluktuacije merjenega signala.
- Šum vpliva na kvaliteto meritev
- Optimizacija pogojev meritev pogosto temelji na izboljšanju razmerja signal/šum!
- Omejitve pri optimizaciji!

Izvori šuma :

- Vnos vzorca, razprševanje
- Izvor optičnega signala (nihanje temperature)
- Pretvorba optičnega signala (fotopomnoževalka)
- Procesiranje signala

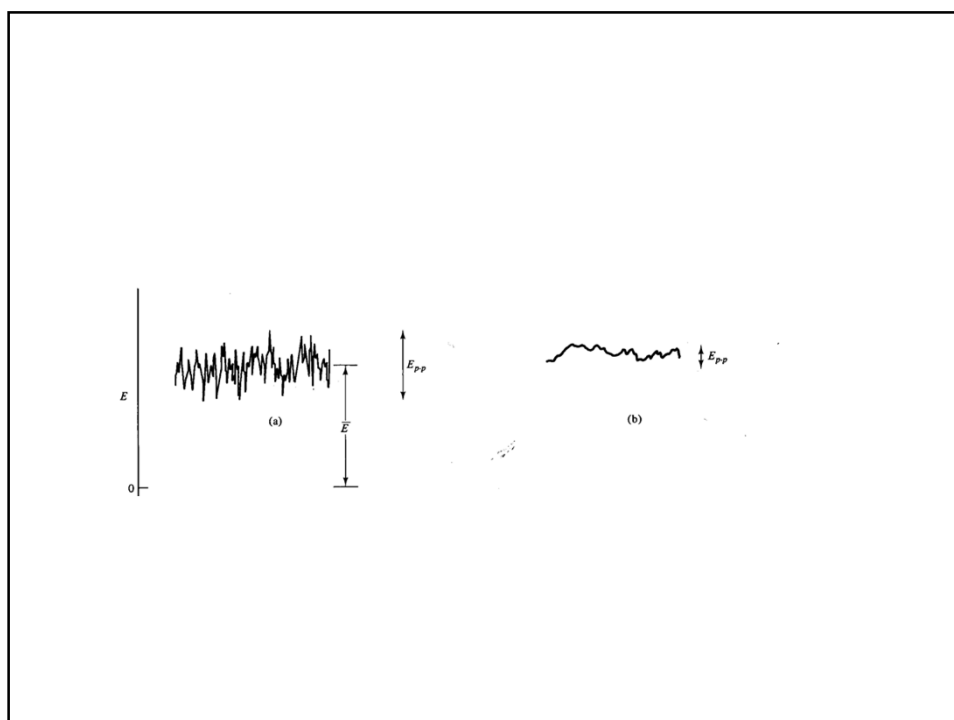
- Vključeni so lahko tudi kemijski parametri (način priprave vzorca, reakcije v plamenu ali plazmi)-
»kemijski šum«

- Karakteristike merjenih signalov

Jakost signala (E): povprečna vrednost v izbranem časovnem intervalu.

Šum se izraža

- Pri analognih signalih kot razdalja med vrhovi („peak to peak“)
- Pri digitalnih signalih kot standardni odmik (r.m.s)

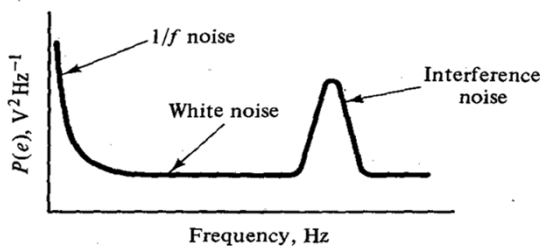


Vrste šuma:

- **Naključni šum** (random noise): nanj vplivajo naključni dogodki (kvantna narava izvora spektroskopskega signala!). Naključni šum lahko obravnavamo s statističnimi pristopi
- **Nenaključni šum** (non random noise): nanj vpliva nek specifičen dogodek (npr. vklop neke aparature)
- Osnovni šum (fundamental noise) odvisen od narave procesov in ga ne moremo odstraniti!
- Dodatni šum (non-fundamental noise) v principu ga lahko zmanjšamo!

Frekvenčna odvisnost šuma

- Frekvenčna odvisnost šuma (problematične so nizke frekvence npr. pri tranzientnih signalih)
- Spekter šuma! (slika) razlaga!

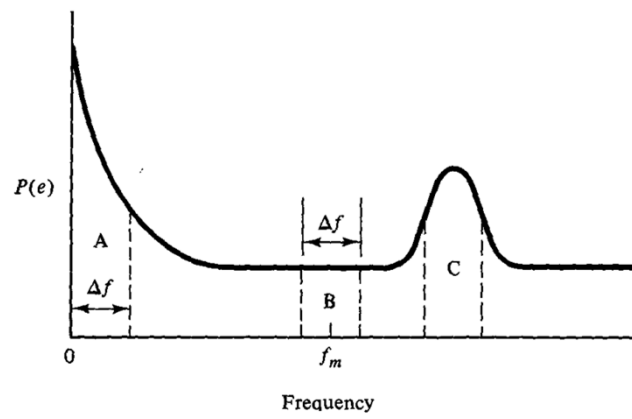


Signali pri spektroskopskih meritvah:

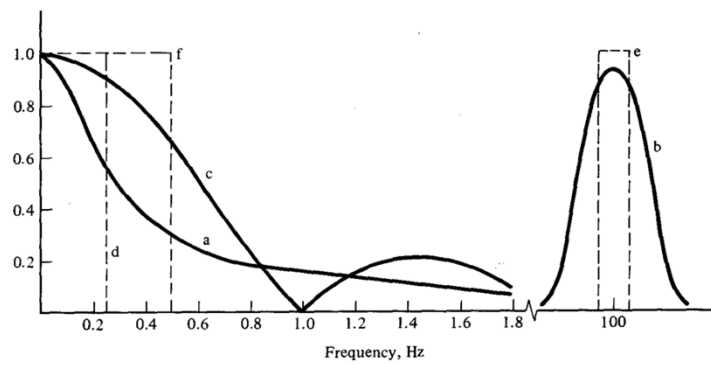
Merejenje toka ali napetosti

- Istosmerni signali (DC)
- Izmenični signali (AC)
- Pretvorba istosmernih signalov: modulacija!
- Filtriranje signalov: frekvenčna odvisnost!
- Fourierjeva transformacija!

Izbira modulacijske frekvence



Izbira frekvence za filtriranje signala



Kaj sestavlja signal pri spektroskopskih meritvah?

- Temni tok (fotopomnoževalke!)
- Ozadje (osnova analiznega vzorca)
- Signal, ki ga povzroča analit

K signalom prištejemo še različne oblike šuma, ki povzročajo negotovost meritev:

- Kvantni šum: (shot noise) fotoni!
- Flicker noise: optični pretvornik!

Primer

- Emisijska spektrometrija:

K celotnemu šumu prispevajo vsi pod sistemi (sistem za vnos, izvir optičnega signala, prenos optičnega signala, izbira signala, pretvorba signala v merljivo količino; optično električni pretvornik)

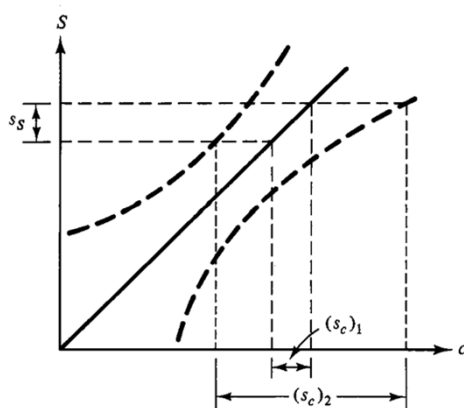
Analizni signal: Celotni signal – Signal slepe vrednosti

- Pri obeh signalih moramo upoštevati prispevek šuma (seštevanje naključnih napak, ki jih lahko izrazimo z variancami in upoštevamo njihovo aditivnost)

Metodologija v spektroskopski analizi

- Relativnost spektroskopskih metod narekuje umerjanje instrumentalnega sistema. Najpogostejša je zunanja kalibracija, pri čemer moramo upoštevati vrednosti slepih meritev.
- Umeritvena krivulja
- Standardni dodatek

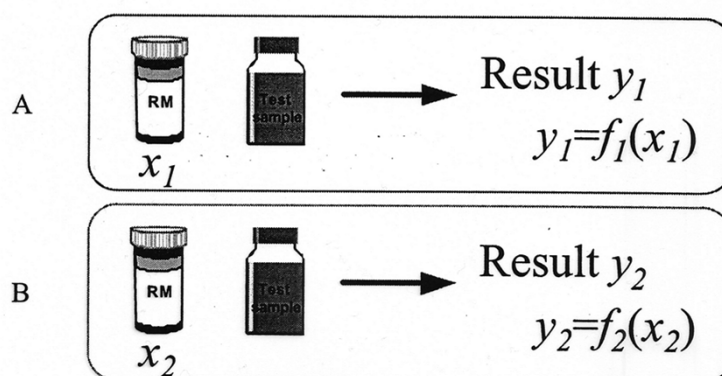
Nezanesljivost umeritvene krivulje



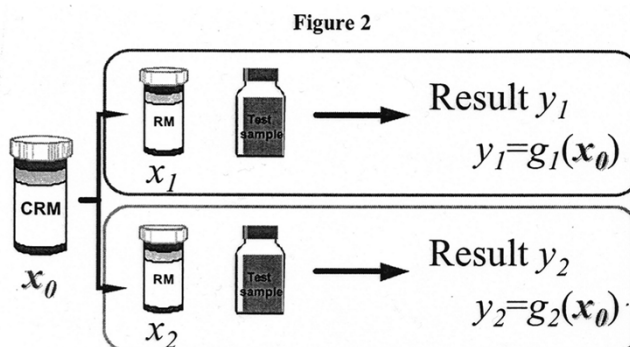
- Kaj so idealni standardi?
- Kaj je idealna kalibracija?
- Kaj je slepa vrednost (blank)?

Sledljivost rezultata (I)

Figure 1



Sledljivost rezultata (II)



Vplivi na meritve:

- Matrični vplivi:

Vplivi interferentov!

Motnje zaradi snovi, ki povzročajo signal, katerega jakost ni odvisna od koncentracije analita (motnje slepih vrednosti)

Pri spektroskopskih meritvah so to lahko spektralne motnje!

Vplivi analitov (oblika, v kateri se nahaja analit, lahko vpliva npr. na procese pri atomizaciji, vzbujujanju in ionizaciji)

- Spektralne/nespektralne motnje!
- Fizikalne motnje
- Kemijske motnje

Občutljivost in meja zaznave

Kvaliteta meritev vpliva na občutljivost in mejo zaznave (LOD)!

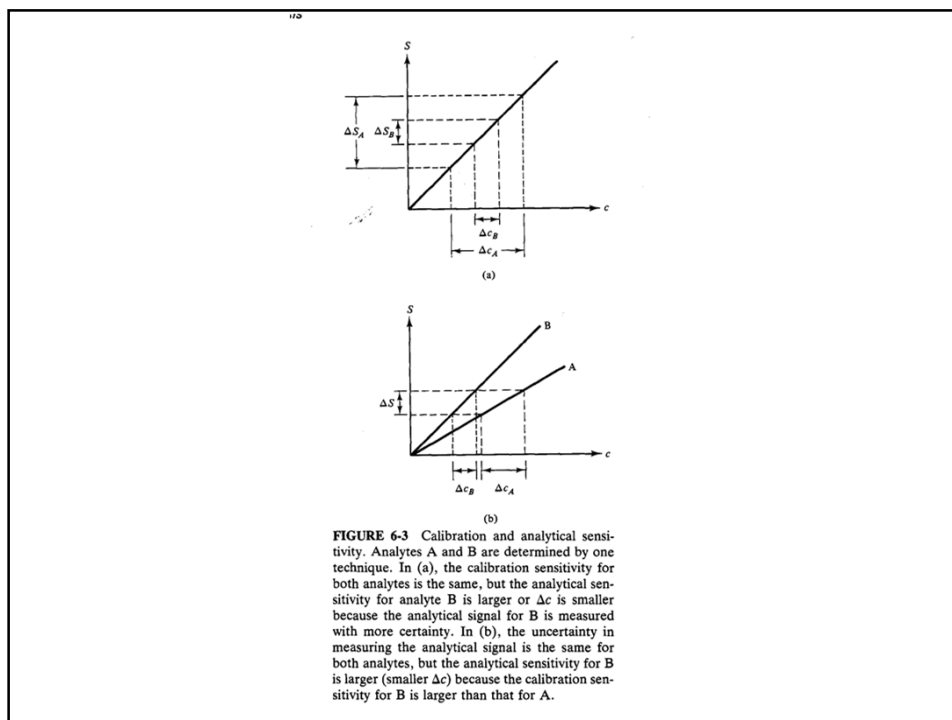
Občutljivost:

- Naklon umeritvene krivulje (m , s)
- Občutljivost pri AAS (1% absorpcija)
- „Analizna občutljivost“ (naklon UK/SD)
Odvisna je od koncentracije! Enota: recipročna koncentracija (masa)! Z njo lahko izražamo razlike koncentracij!

Analizna občutljivost

- Primer:

Občutljivost izražena z naklonom (npr $1 \mu\text{g/mL}$) ne pokaže razlike v koncentracijah, ki jo lahko zabeležimo. Če je pri koncentraciji $1 \mu\text{g/mL}$ SD $0,01$, je analizna občutljivost $1/0,01 = 100\text{mL}/\mu\text{g}$ torej lahko zaznamo z zadovoljivo zanesljivostjo koncentracijsko razliko $0,01 \mu\text{g/mL}$



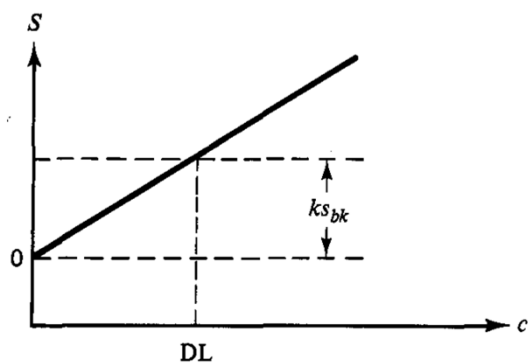
Meja zaznave

- Definicije meje zaznave!

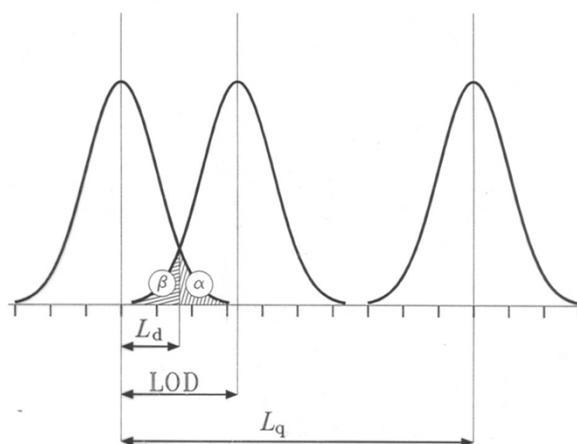
$$\text{LOD} = k \cdot s_{bl} / m$$

m....naklon umeritvene krivulje!

Meja zaznave: grafična predstavitev



Meja zaznave in meja kvantifikacije



Načini za zmanjšanje napak pri spektroskopskih meritvah

- Razredčevanje
- Separiranje/ Koncentriranje
- „Nasičenje“ z motečo komponento
- Maskiranje
- Kontrola slepe vrednosti
- Matrična modifikacija (uporaba „ ionizacijskih pufrov“)
- Uporaba tehnike standardnega dodatka
- Uporaba internih standardov (ICP-OES, ICP-MS)
- Časovno ločevanje signalov
- Prostorsko ločevanje signalov
- Instrumentalna korekcija (AAS)
- Avtomatizirana analiza
- Kontinuirni sistemi , pretočni sistemi, injekcijska analiza!