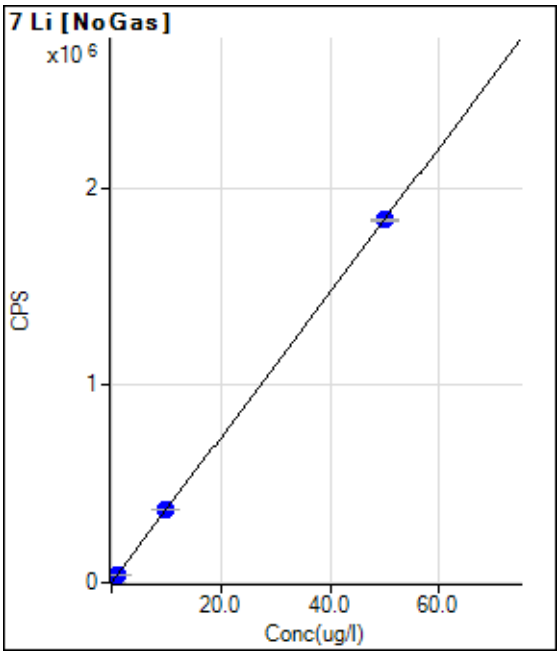
Calibration for 006CALS.d

Batch Folder: D:\Dane\Batch\Studia Podyplomowe\231021 gr.4 budowa i optymallizacja.b\
Analysis File: 231021 gr.4 budowa i optymallizacja.batch.bin
DA Date-Time: 10/22/2023 9:29:25 AM
Calibration Title:
Calibration Method: External Calibration
VIS Interpolation Fit:

Level	Standard Data File	Sample Name	Acq. Date-Time
1	002CALB.d	blank1%	10/21/2023 5:16:18 PM
2	003CALS.d	wz. 0.1 ug/L	10/21/2023 5:19:34 PM
3	004CALS.d	wz. 1 ug/L	10/21/2023 5:21:23 PM
4	005CALS.d	wz. 10 ug/L	10/21/2023 5:23:17 PM
5	006CALS.d	wz. 50 ug/L	10/21/2023 5:25:07 PM

Calibration for 006CALS.d

Conc. - stężenie docelowe
Calc Conc. - stężenie wzorca obliczone z krzywej
CPS - sygnał wzorca
Det - tryb detektora (P-impulsowy, A-analogowy)
RSD - precyzja pomiaru wzorca w %



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	434.453		P	10.9
2		0.100	0.105	4,283.897		P	2.3
3		1.000	0.996	37,093.910		P	2.2
4		10.000	10.050	370,387.903		P	0.4
5		50.000	49.990	1,840,598.120		P	0.8

0.000 - próbka ślepa

a-czułośc b-przecięcie

y = 36810.6090 * x + 434.4533 Równanie liniowe krzywej kalibracyjnej (y=ax+b)

R = 1.0000 R - Współczynnik korelacji, określający liniowość krzywej

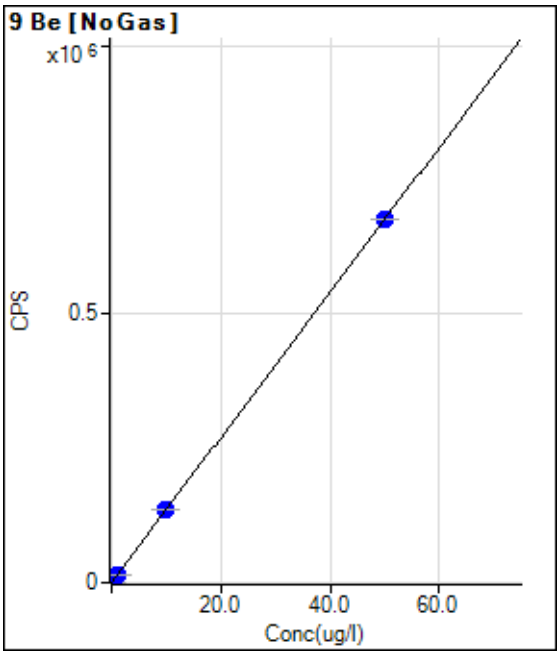
DL = 0.003845 DL - Granica wykrywalności obliczona jako 3*SD próbki ślepej w jedn. stężenia

BEC = 0.0118 BEC - Stężenie odpowiadające próbce ślepej, obliczone jako intensywność próbki ślepej podzielona przez czułośc (nachylenie krzywej)

Weight: <None>

Min Conc: <None>

RSD dla próbki ślepej może być wysokie, nawet kilkadziesiąt procent, z powodu bardzo niskich sygnałów. Gdy RSD próbki ślepej jest niskie, porównywalne z wzorcami, to może wynikać ze względnie wysokiego sygnału z powodu interferencji wieloatomowych lub obecności analitu w roztworze próbki ślepej.



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	16.667		P	34.6
2		0.100	0.105	1,433.410		P	6.7
3		1.000	0.990	13,387.350		P	1.0
4		10.000	10.079	136,128.807		P	1.4
5		50.000	49.984	675,021.603		P	0.2

y = 13504.3235 * x + 16.6667

R = 1.0000

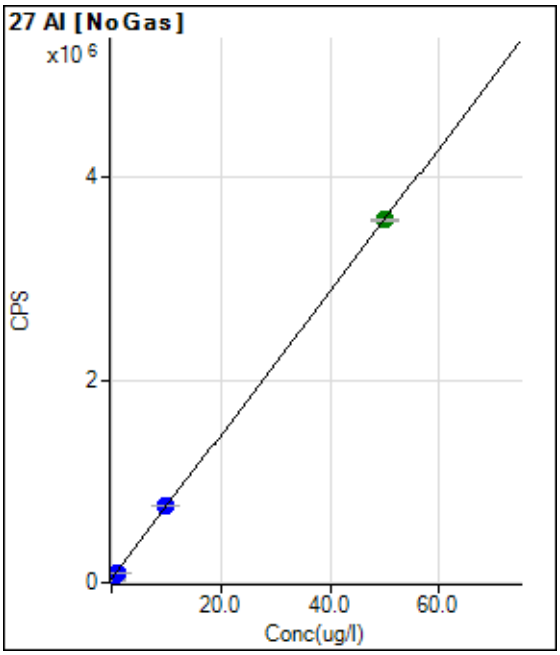
DL = 0.001283

BEC = 0.001234

Weight: <None>

Min Conc: <None>

Aby ocenić prawidłowość dobrania stężeń wzorców należy sprawdzić współczynnik R, który często osiąga wartość 0,9999, a wartości ok. 0,99 zwykle świadczą o istotnie odstających punktach na krzywej.
Następnie, należy ocenić przyrost sygnału CPS względem zmiany stężenia wzorców. Najważniejsza jest zmiana sygnału w porównaniu do próbki ślepej.
W przypadku berylu 9Be powyżej, przyrost CPS jest proporcjonalny do zmiany stężenia, a różnica CPS między próbką ślepą a pierwszym wzorcem jest znaczna. Uzasadnione byłoby nawet przygotowanie wzorca 0,01 ug/L.



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	39,185.653		P	1.6
2		0.100	-0.195	25,337.190		P	2.5
3		1.000	0.812	96,760.077		P	0.7
4		10.000	10.202	762,708.530		P	0.6
5		50.000	49.964	3,582,549.997		A	0.2

y = 70918.4646 * x + 39185.6533

R = 1.0000

DL = 0.02572

BEC = 0.5525

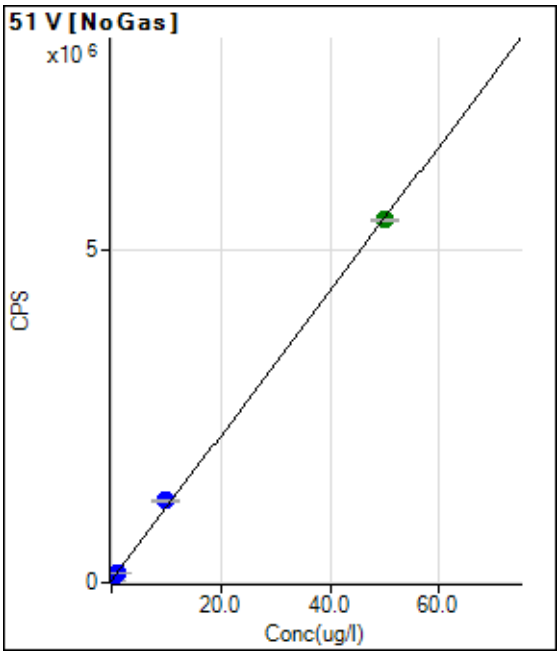
Weight: <None>

Min Conc: <None>

W przypadku glinu 27Al oznaczanie niskich stężeń jest najczęściej problematyczne, ponieważ powszechne jest zanieczyszczenie tym pierwiastkiem z naczyń szklanych i plastikowych, odczynników i wody demineralizowanej (podobnie sód 23Na). Ponadto możliwe są interferencje wieloatomowe, m.in. od węgla i azotu.

Powyżej widać zanieczyszczenie próbki ślepej, ponieważ jej sygnał jest wyższy niż najniższego wzorca (39 185 vs 25 337), stąd ujemna wartośc stężenia Calc Conc.; pierwszym sensowym wzorcem jest 1 ug/L.

Granica wykrywalności DL jest liczona na podstawie SD mierzonego dla próbki ślepej, ale pomija wartość średnią, stąd bardzo niska wartość DL (0.02572 ug/L), która jest całkowicie nierealna. Bardziej adekwatną wartością granicy wykrywalności jest suma DL i BEC. Granica wykrywalności może się zmieniać od krzywej do krzywej, więc powinna być oszacowana przy każdej kalibracji.



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	33,312.890		P	0.6
2		0.100	0.071	41,055.447		P	0.8
3		1.000	1.066	149,415.450		P	0.1
4		10.000	11.004	1,231,397.150		P	0.6
5		50.000	49.798	5,455,148.407		A	0.2

y = 108876.7422 * x + 33312.8900

R = 0.9998

DL = 0.005286

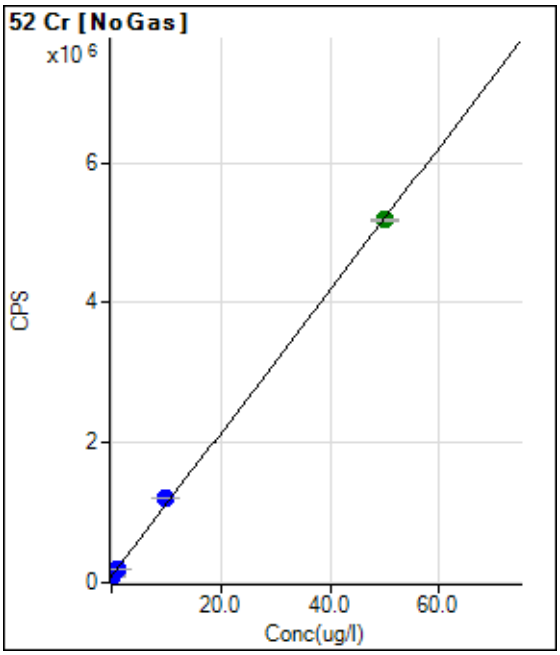
BEC = 0.306

Weight: <None>

Min Conc: <None>

Stężenia pierwiastków we wzorcach powinny obejmować stężenia próbek badanych. Nie zawsze jest to łatwe do przewidzenia przy projektowaniu metody, ale wzorce nie powinny mieć zbyt wysokich stężeń, np. 1000 razy większych niż stężenia w próbkach badanych, gdyż taka krzywa nie będzie adekwatna, i nie będzie dobrze odzwierciedlać warunków fizykochemicznych panujących w plazmie podczas analizy próbek. Dodatkowo, warto sprawdzić nchylenie krzywej kalibracyjnej o matrycy dopasowanej do matrycy próbek. W przypadku pierwiastków śladowych, rozsądne będzie wykonanie większej liczby wzorców o niższych stężeniach, zblizonych do stężeń próbek badanych.

Bardzo duża różnica DL i BEC, tak jak powyżej dla wanadu 51 V, może świadczyć o wysokim tle, wynikającym z interferencji wieloatomowych.



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	90,083.070		P	0.7
2		0.100	0.118	102,098.723		P	0.4
3		1.000	1.124	204,908.717		P	0.1
4		10.000	10.863	1,200,044.083		P	0.7
5		50.000	49.825	5,181,112.710		A	0.4

y = 102178.4304 * x + 90083.0700

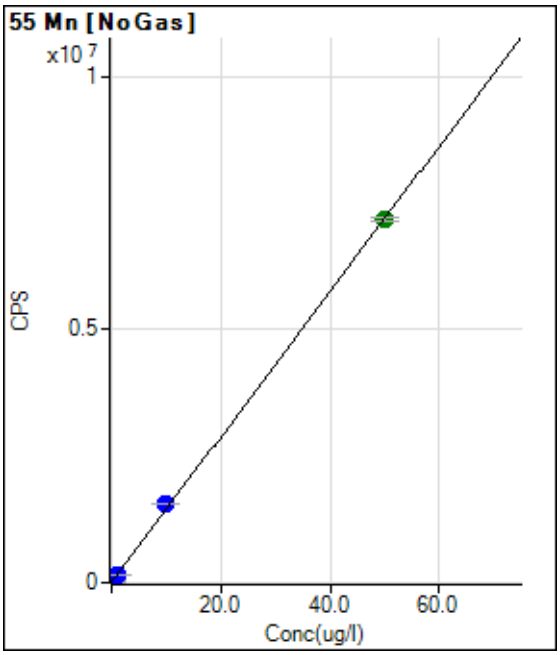
R = 0.9998

DL = 0.01727

BEC = 0.8816

Weight: <None>

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	6,094.490		P	1.9
2		0.100	0.113	22,262.483		P	3.5
3		1.000	1.071	159,897.583		P	0.3
4		10.000	10.720	1,545,837.787		P	0.7
5		50.000	49.855	7,166,707.490		A	0.9

y = 143630.1678 * x + 6094.4900

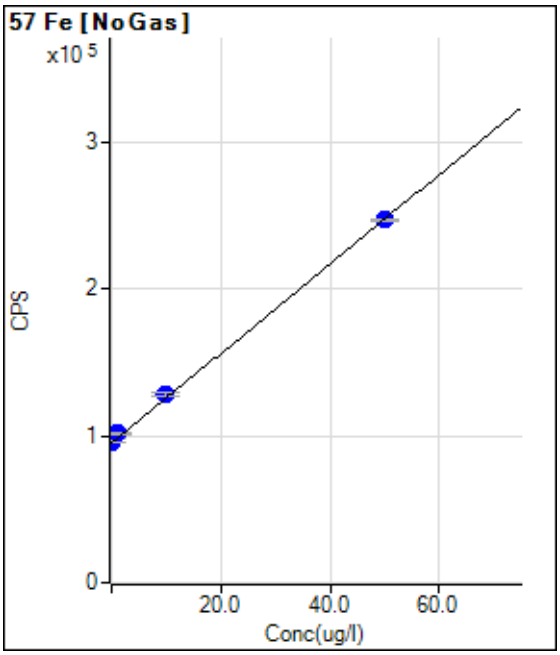
R = 0.9999

DL = 0.002422

BEC = 0.04243

Weight: <None>

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	95,323.157		P	0.1
2		0.100	0.533	96,950.147		P	1.7
3		1.000	2.116	101,780.337		P	1.9
4		10.000	10.801	128,288.637		P	1.8
5		50.000	49.817	247,361.160		P	0.4

y = 3051.9586 * x + 95323.1567

R = 0.9998

DL = 0.1309

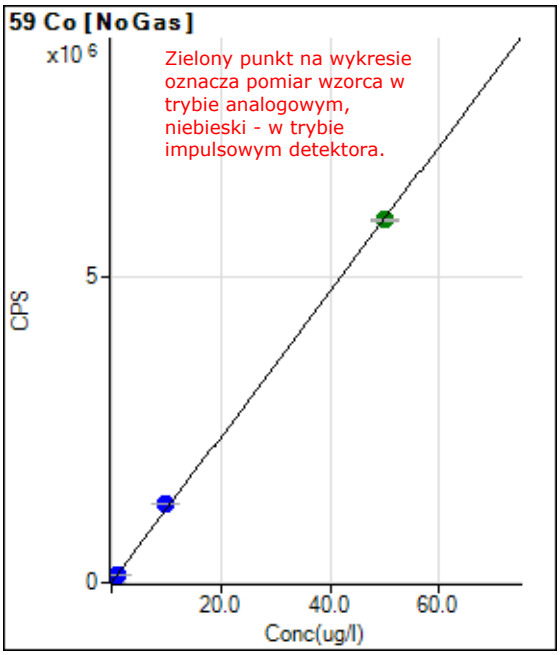
BEC = 31.23

Weight: <None>

Min Conc: <None>

Żelazo jest pierwiastkiem znacznie obciążonym interferencjami wieloatomowymi ArO, szczególnie izotop 56Fe i w mniejszym stopniu 57Fe. To jest powodem bardzo wysokiego sygnału próbki ślepej (95 323). Sygnały kolejnych 2 wzorców zwiększają się nieznacznie w porównaniu do próbki ślepej, więc nie powinny być uwzględniane w kalibracji. Widać to na wykresie jako nakładające się punkty w okolicy początku krzywej kalibracyjnej. Przecięcie krzywej z osią y jest bardzo wysoko, co jest spowodowane bardzo wysokim tłem-sygnałem próbki ślepej. Powodem tak wysokich wartości CPS dla niektórych pierwiastków (V, Cr, Fe) jest pomiar w trybie no-gas, czyli bez komory kolizyjnej, której zadaniem jest minimalizowanie interferencji wieloatomowych.

Warto również ocenić wartość stężenia wzorca obliczoną z krzywej kalibracyjnej - Calc Conc. - i przyrównać ją do stężenia oczekiwanego - Conc. Duże rozbieżności, widoczne powyżej dla wzorca 0.1 i 1.0 świadczą o dużych odstępstwach od liniowości na poziomach stężeń, odpowiadających tym wzorcom.



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	404.457		P	5.5
2		0.100	0.112	13,690.013		P	2.2
3		1.000	1.067	126,947.940		P	0.5
4		10.000	10.743	1,275,046.650		P	0.7
5		50.000	49.850	5,914,938.100		A	0.8

y = 118646.5935 * x + 404.4567

R = 0.9999

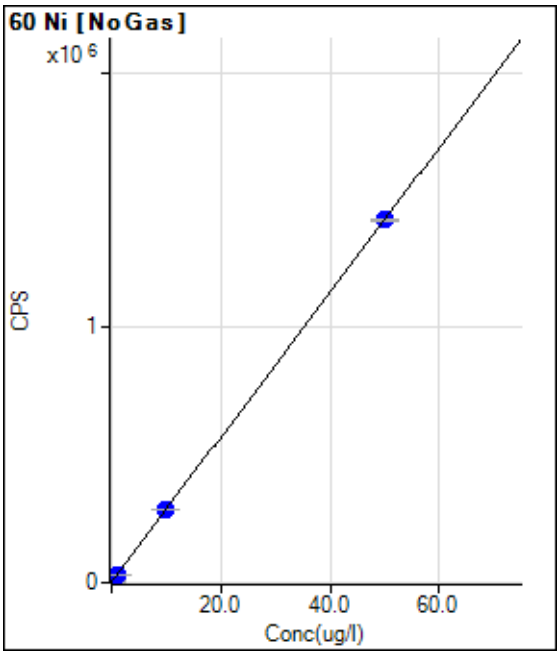
DL = 0.0005613

BEC = 0.003409

Weight: <None>

Min Conc: <None>

Parametr b - punkt przecięcia krzywej z osią y - jest równy sygnałowi próbki ślepej. Przedstawione krzywe zostały wykreślone tak, aby przechodziły przez punkt odpowiadający próbce ślepej (inaczej stężeniu wzorca 0,000).
Możliwe jest też odjęcie sygnału próbki ślepej od wszystkich wzorców, co spowoduje obniżenie krzywej na wykresie, ale nie zmieni nachylenia, a więc czułości. W takiej sytuacji parametr b powinien mieć wartość nie różniącą się istotnie od poczatku układu 0,0. Gdyby jednak różnice były istotne, to może wynikać z nieadekwatnej próbki ślepej (np. zanieczyszczonej lub z innej partii odczynników) lub niewystarczającej liniowości (słaby parametr R). Przy odejmowaniu sygnału próbki ślepej kalibracyjnej od sygnału wzorców, należy również odjąć sygnał próbki ślepej proceduralnej od sygnału próbek badanych.



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	2,678.027		P	3.6
2		0.100	0.099	5,498.730		P	3.5
3		1.000	1.026	31,817.330		P	0.6
4		10.000	9.978	285,945.067		P	0.5
5		50.000	50.004	1,422,310.360		P	0.4

y = 28390.3977 * x + 2678.0267

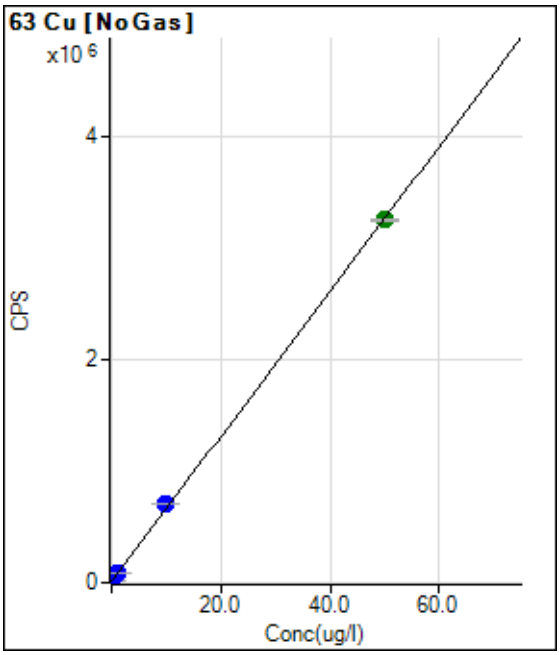
R = 1.0000

DL = 0.01018

BEC = 0.09433

Weight: <None>

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	8,914.637		P	1.8
2		0.100	0.120	16,706.030		P	2.6
3		1.000	1.105	80,826.540		P	1.7
4		10.000	10.727	706,929.850		P	0.6
5		50.000	49.852	3,252,747.163		A	0.8

y = 65068.7500 * x + 8914.6367

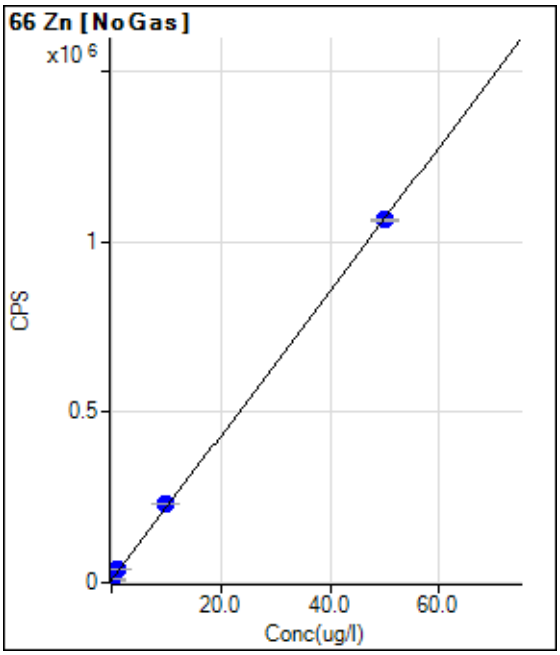
R = 0.9999

DL = 0.007236

BEC = 0.137

Weight: <None>

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	6,624.717		P	3.3
2		0.100	0.114	9,046.933		P	2.2
3		1.000	1.509	38,639.163		P	1.3
4		10.000	10.491	229,252.007		P	0.2
5		50.000	49.892	1,065,377.077		P	0.4

y = 21221.0440 * x + 6624.7167

R = 0.9999

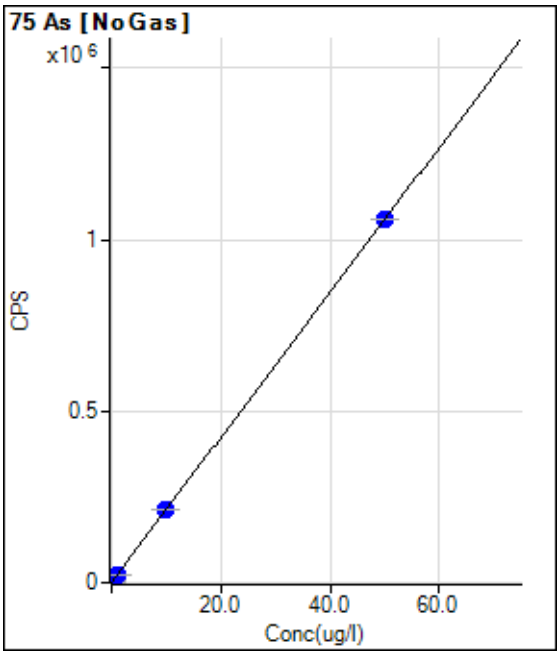
DL = 0.03065

BEC = 0.3122

Weight: <None>

Min Conc: <None>

Stężenie pierwszego wzorca to 0.1 ug/L a obliczone stężenie próbki ślepej BEC to 0.3 ug/L. Różnica sygnałów między próbką ślepą (6624) a pierwszym wzorcem (9046) również nie jest duża, bo nawet nie dwukrotna. To sugeruje, że stężenie 0.1 ug/L jest za niskie dla tego pierwiastka.



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	548.157		P	17.9
2		0.100	0.102	2,712.200		P	8.0
3		1.000	1.043	22,606.003		P	1.7
4		10.000	9.974	211,458.297		P	0.6
5		50.000	50.004	1,057,912.247		P	0.2

y = 21145.4705 * x + 548.1567

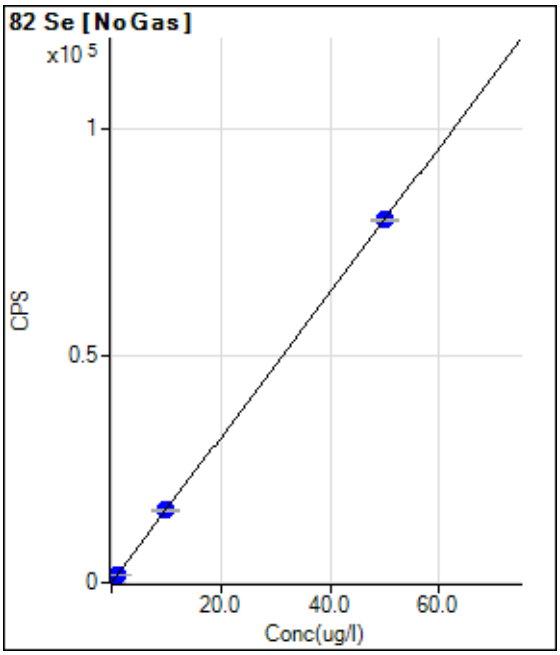
R = 1.0000

DL = 0.01396

BEC = 0.02592

Weight: <None>

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	-58.070		P	-59.5
2		0.100	0.086	79.547		P	64.8
3		1.000	1.050	1,620.993		P	2.0
4		10.000	10.050	16,005.487		P	2.7
5		50.000	49.989	79,844.987		P	0.4

y = 1598.4103 * x - 58.0700

R = 1.0000

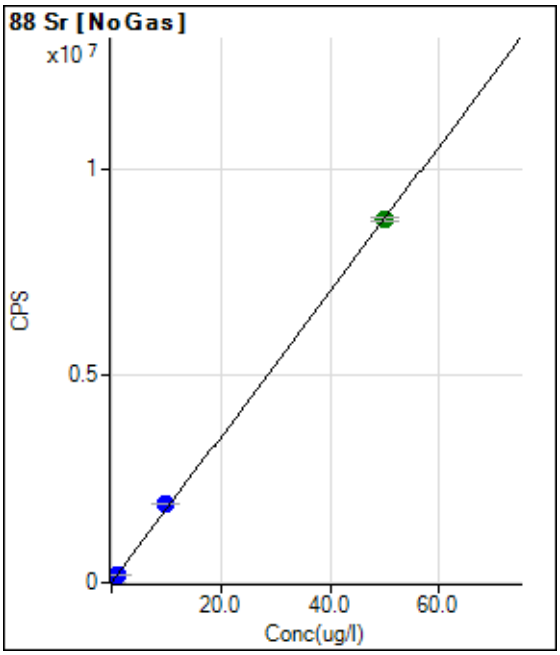
DL = 0.06488

BEC = -0.03633

Weight: <None>

Min Conc: <None>

Ujemna wartość sygnału CPS jest spowodowana równaniem korekcyjnym, domyślnie stosowanym przez aparat w celu kompensacji wpływu izotopu kryptonu 82Kr (interferencje izobaryczne). Oczywiście zmierzony sygnał CPS nie może być ujemny, ale gdy jest bardzo niski, możliwa jest sytuacja jak powyżej. Nie jest to optymalna sytuacja ponieważ uniemożliwia prawidłowe oszacowanie granicy wykrywalności; stężenie BEC jest ujemne, więc nie ma to sensu analitycznego, mimo że matematycznie wszystko jest poprawnie. Należałoby wyłączyć to równanie korekcyjne w metodzie i przeliczyć stężenia, czyli zrobić tzw. reprocess.



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	3,170.453		P	4.4
2		0.100	0.110	22,429.103		P	3.0
3		1.000	1.111	198,304.313		P	1.6
4		10.000	10.764	1,894,413.933		P	0.3
5		50.000	49.845	8,761,089.663		A	0.9

y = 175703.0750 * x + 3170.4533

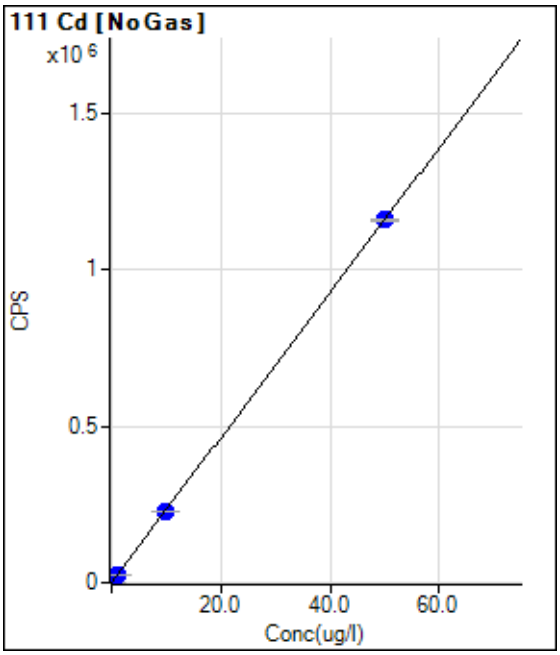
R = 0.9999

DL = 0.002372

BEC = 0.01804

Weight: <None>

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	79.487		P	18.5
2		0.100	0.099	2,370.677		P	3.4
3		1.000	0.976	22,703.723		P	1.9
4		10.000	9.881	229,228.563		P	0.9
5		50.000	50.024	1,160,133.650		P	0.7

y = 23189.8579 * x + 79.4867

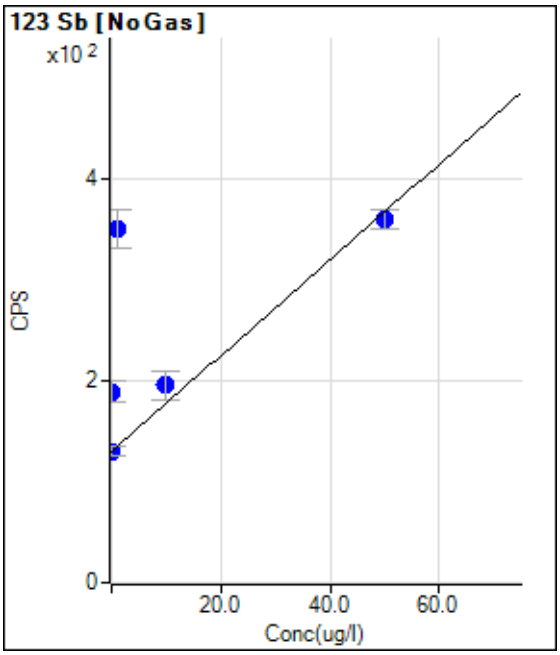
R = 1.0000

DL = 0.001901

BEC = 0.003428

Weight: <None>

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	130.003		P	6.8
2		0.100	12.426	188.890		P	11.5
3		1.000	46.424	350.007		P	10.6
4		10.000	13.833	195.557		P	14.7
5		50.000	48.300	358.900		P	5.4

y = 4.7390 * x + 130.0033

R = 0.5971

DL = 5.581

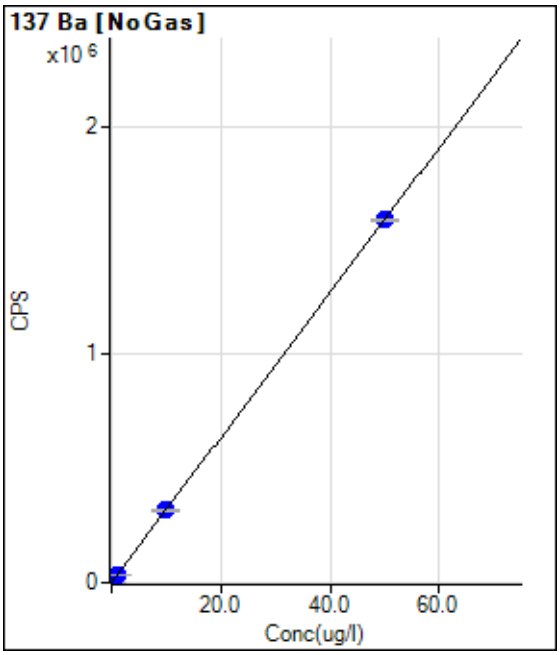
BEC = 27.43

Weight: <None>

Min Conc: <None>

Mimo, że program wykreślił krzywą kalibracyjną dla antymonu 123Sb, to jest to artefakt, nie mający żadnego sensu analitycznego, ponieważ pierwiastek ten nie był obecny we wzorcach.

Na niepoprawną krzywą wskazuje kilka elementów:
- sygnały wszystkich wzorców są na poziomie próbki ślepej;
- sygnały wzorców nie zwiększają się ze wzrostem stężenia;
- RSD jest wysokie dla wszystkich wzorców;
- rozmieszczenie punktów wokół krzywej jest przypadkowe;
- współczynnik nachylenia a jest bardzo niski (porównaj z innymi pierwiastkami);
- współczynnik liniowości R jest bardzo niski;
- wartości DL i BEC są ogromne, porównywalne do stężenia wzorców o wyższych stężeniach.



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	403.357		P	7.2
2		0.100	0.097	3,480.533		P	1.6
3		1.000	0.998	32,153.080		P	2.0
4		10.000	9.942	316,659.863		P	0.4
5		50.000	50.012	1,591,265.447		P	0.6

y = 31809.8458 * x + 403.3567

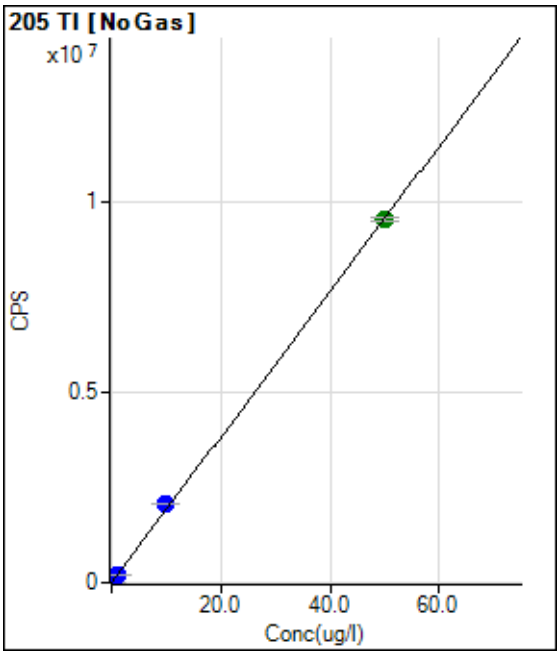
R = 1.0000

DL = 0.002723

BEC = 0.01268

Weight: <None>

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	253.340		P	17.1
2		0.100	0.109	21,080.163		P	0.4
3		1.000	1.062	203,042.940		P	0.8
4		10.000	10.776	2,058,498.877		P	1.0
5		50.000	49.844	9,520,679.897		A	1.1

y = 191006.0536 * x + 253.3400

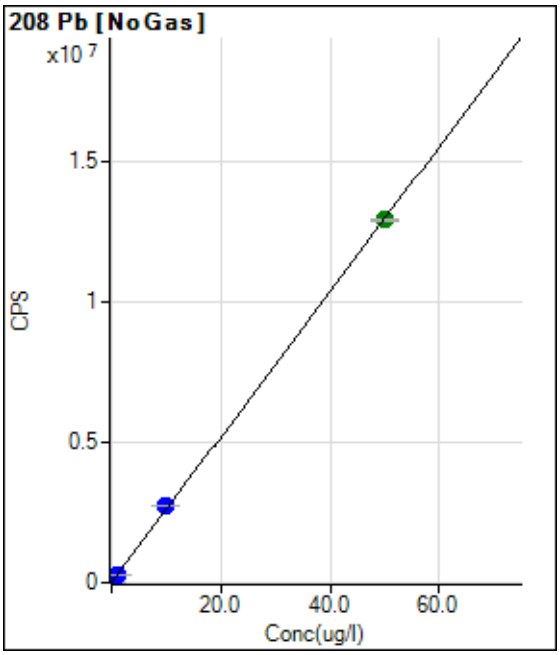
R = 0.9999

DL = 0.0006806

BEC = 0.001326

Weight: <None>

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	8,018.733		P	1.0
2		0.100	0.093	32,030.110		P	1.8
3		1.000	1.043	278,126.457		P	1.0
4		10.000	10.587	2,749,338.117		P	1.2
5		50.000	49.882	12,923,420.463		A	0.7

y = 258920.8766 * x + 8018.7333

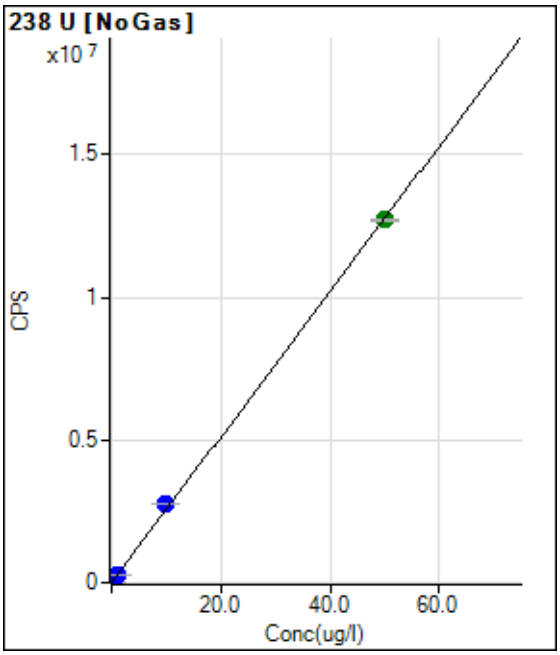
R = 0.9999

DL = 0.0008946

BEC = 0.03097

Weight: <None>

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1		0.000	0.000	827.813		P	19.8
2		0.100	0.106	27,959.507		P	1.5
3		1.000	1.063	271,844.867		P	0.9
4		10.000	10.763	2,745,369.197		P	1.0
5		50.000	49.846	12,712,080.053		A	0.6

y = 255009.3064 * x + 827.8133

R = 0.9999

DL = 0.001924

BEC = 0.003246

Weight: <None>

Min Conc: <None>