**Konu 13**

**Numune Alma, Standardizasyon ve Kalibrasyon**

Numune alma, bir analitik işlemin en önemli basamaklarından biridir. Numune, üzerinde bilgi sahibi olunmak istenen popülasyonu temsil etmelidir. Yapılan analizler temsili numune üzerinde yapılmadıkça, ne kadar doğruluğu ve kesinliği yüksek analizler olursa olsun, hiç bir anlam ifade etmezler.

Analizler, analizde kullanılan numune miktarına göre; makro, yarı mikro, mikro ve ultra mikro analiz olarak sınıflandırılırlar.

Ayrıca analizler, analiz edilen analit düzeyine göre; Ana bileşen analizi, tali bileşen analizi, eser bileşen analizi ve ultra eser bileşen analizi olarak ta sınıflandırılırlar.

Numune alma aşamaları kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir:

**Ham numune:** Popülasyonu temsil edecek şekilde alınan ilk numunedir. Numune boyutu, numunenin heterojenliğine ve numunedeki tanciklerin boyutuna bağlı olarak değişir. Tanecik boyutu ve heterojenlik arttıkça alınacak ham numune boyutu da artar.

**Laboratuvar numunesi:** Ham numune öğütülerek tanecik boyutu düşürüldükten ve yığının tamamı iyice harmanlandıktan sonra, laboratuvara analiz için gönderilmek üzere alınan numunedir. Laboratuvar numunesinden 3 tane alınır. Bunlardan bir tanesi laboratuvara analiz için gönderilir, bir tanesi müşteride kalır, bir tanesi de herhangi bir anlaşmazlık durumunda şahit numune olarak kullanılmak üzere muhafaza edilir.

**Analiz numunesi:** Laboratuvara gelen numunenin, daha küçük taneciklere öğütülmesi ve harmanlanmasından sonra, bu karışımdan temsili olarak alınan numunedir.

**Deney numunesi:** Analiz numunesinden tartılarak veya başka şekilde ölçülerek alınan ve üzerinde analiz işleminin gerçekleştirildiği numune kısmıdır.

**Standardizasyon ve Kalibrasyon**

Kalibrasyon, analit derişimi ile bir analitik sinyal arasındaki ilişkinin belirlenmesi işlemidir. Burada sinyalden kasıt, renk şiddeti, akım, potansiyel, pH, direnç vb ölçülebilen herhangi bir fiziksel özellik olabilir. Bu amaçla uygulanan farklı işlemler vardır.

Bunlardan bir tanesi **standartlarla karşılaştırma** işlemidir. Bu işlemde, numuneye ait sinyal şiddeti ile referans olarak kullanılan bir maddeye ait sinyal şiddeti doğrudan karşılaştırılarak numunedeki analitin derişimi hakkında bilgi sahibi olunur.

Uygulanan işlemlerden bir diğeri, dış standart ile kalibrasyon işlemidir. Bu işlemde, tayin edilecek analite ait standart bir maddeden, numuneden ayrı olarak farklı derişimlerde bir seri standart çözelti hazırlanır ve bu standart çözeltiler üzerinde analitik yöntem uygulanarak elde edilen sinyallerin şiddeti ölçülür. Standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı sinyal şiddeti bir grafik üzerine işaretlenir. Elde edilen grafiğe kalibrasyon grafiği adı verilir. Kalibrasyon grafiğinde deneysel noktalar ile, bu noktadan x eksenine çizilen dik doğrunun kalibrasyon grafiğini kestiği nokta arasındaki fark deneysel hata olarak adlandırılır.

Deney numunesindeki analite ait sinyal şiddeti, kalibrasyon çözeltileri için uygulanan aynı yöntemle ölçülür. Bu sinyal şiddeti kalibrasyon grafiğinde y ekseni üzerinde işaretlenerek x eksenine paralel bir doğru çizilir. Bu doğrunun kalibrasyon doğrusunu kestiği noktadan x eksenine bir dik doğru çizilerek, doğrunun ekseni kestiği noktadan analit derişimi okunur.

**Kalibrasyon grafiğinin matematiksel modelinin bulunması – En küçük kareler yöntemi**

Kalibrasyon grafiğinin matematiksel modeline regresyon modeli adı da verilir. Bu modelin hesaplamasında kullanılan en küçük kareler yöntemi, ölçülen sinyal şiddetinin derişimle doğru orantılı olduğunu ve her ölçülen noktadaki sapmanın sadece ölçüm hatasından kaynaklandığını kabul eder.

En küçük kareler yönteminin uygulanmasında el ile hesaplamaların yapılabileceği gibi, hesaplamaları kolaylaştırmak için çeşitli bilgisayar programları da kullanılabilir.

Dış kalibrasyon işlemlerinde numune ve kalibrasyon çözeltilerinin matrisindeki farklılıktan kaynaklanan hataların azaltılması için, ölçümlerden elde edilen ham sinyaller, tanık sinyaller kullanılarak düzeltilir. Tanık olarak, ideal tanık kullanılabileceği gibi, çoğu zaman bu mümkün olmadığından, ideal tanık yerine çözücü tanık veya reaktif tanığı da kullanılabilir.