

Jemanje vzorcev- vzorčevanje

Pojmi:

- Objekt
- Populacija

- Vzorec (gross sample)
- Laboratorijski vzorec

Vzorčevanje

Potrebne lastnosti vzorca

- Ohraniti mora lastnosti populacije (objekta) – sestava, barva, kristalna zgradba....
- Masa vzorca mora ustrezati postopku (npr. od 0,001 do 1,0 g).
- Ohraniti mora lastnosti objekta v času odvzema ali se spreminjati enako kot objekt.
- Omogočiti mora pridobitev informacije, ki jo želi naročnik (uporabnik).
- Ohraniti mora svojo identiteto med celotnim postopkom (transport, shranjevanje, analiza).

Vzorčevanje: Primeri

Homogeni vzorci

- Tekočine
- Plini
- Čiste kovine

Heterogeni vzorci

- Diskretne spremembe:
 - Tablete, kristalinični minerali, suspenzije
- Zvezne spremembe:
 - Raztopine, plini (gradient!)
 - Mešanice reaktantov
- Zrnati materiali (delci mnogo manjši od velikosti vzorca)

Osnovne zahteve pri jemanju vzorcev

- Analiti (spojine, elementi, kemijske zvrsti), ki nas zanimajo morajo biti zajeti kvantitativno in ponovljivo
- Ohraniti moramo integriteto vzorca
- Zagotovljena mora biti stabilnost vzorca
- Vzorčevalni sistem mora zagotoviti ustrezno maso snovi, ki še omogoča izvedbo merilnega postopka (biološki vzorci!)

Jemanje vzorcev

Faktorji, ki določajo pogoje pri jemanju vzorcev:

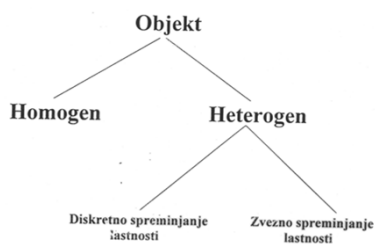
- Vrsta objekta, ki ga želimo analizirati
- Vrsta analitov
- Razpoložljive analizne metode
- Izkušnost izvajalcev

Splošne strategije pri jemanju vzorcev

- Zmanjšati moramo zunanje vplive - kontaminacija, časovni parametri, krajevni parametri
- Zagotoviti moramo reprezentativnost vzorcev
- Zagotoviti moramo statistično relevantno število vzorcev
- Zagotoviti moramo primerno maso posameznega vzorca

Vzorec:

- Reprezentativni del objekta, ki ga želimo analizirati
- Del objekta, ki ga izberemo tako, da ima ohranjene lastnosti objekta



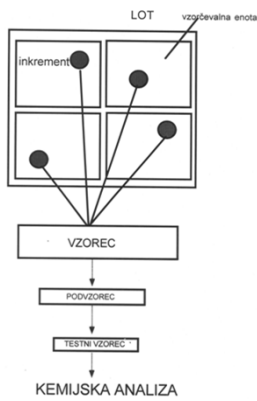
Primeri objektov

- A) mineralno gnojilo:
- Zrno gnojila
 - Vreča gnojila
 - Tovornjak gnojila
 - Tedenska produkcija umetnega gnojila

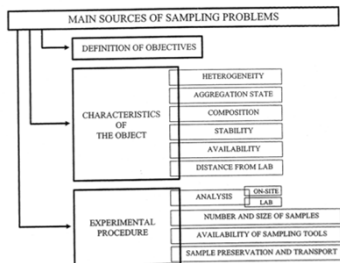
Primeri objektov

B) Reka

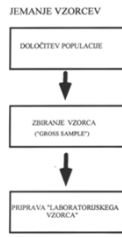
- Tok reke v celoti (npr. po vsej dolžini v času 1 leta)
- Rečna voda na določenem mestu v določenem časovnem intervalu
- Rečna voda na določenem mestu v določenem trenutku



Glavni problemi pri jemanju vzorcev



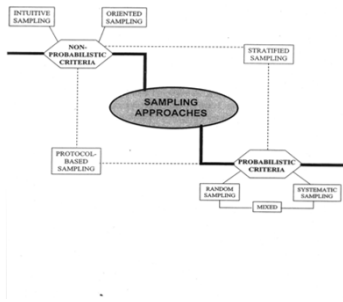
Stopnje pri jemanju vzorcev



$$s_0^2 = s_p^2 + s_m^2$$

$$n = \frac{1-p}{p\sigma_p^2} \quad n = p(1-p) \left(\frac{d,d_0}{d^2} \right)^2 \left(\frac{P-P_0}{\sigma_p P} \right)^2$$

Strategije pri jemanju vzorcev

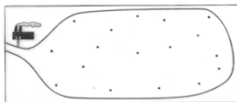


Selection of Sampling Points

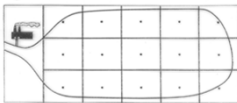
Judgmental (nach Belieben)



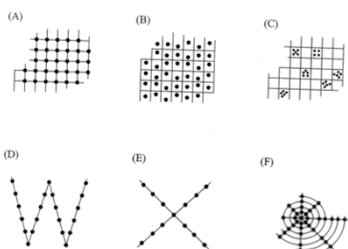
Random



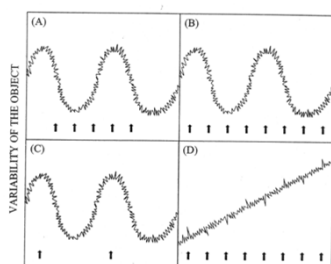
Systematic



Sheme pri vzorčevanju



Značilnosti (karakteristike) objektov



Faktorji, ki vplivajo na velikost vzorca

- Tolerirana razlika med vzorcem in objektom
- Stopnja homogenosti/heterogenosti objekta
- Velikost delcev, ki določajo homogenost

2 skrajnosti: molekule, delci (razsutegi tovor npr. ruda, premog...)

Raztopine, plini: molekule

Trdne snovi: delci različnih velikosti (od mm do cm!)

Kovine: kristalna zrna

Koloidne raztopine

Število delcev v vzorcu

n.... Minimalno število delcev, ki jih mora vsebovati vzorec
p....delež iskanih delcev v populaciji
d....gostota
P....masni delež (%)

ŠTEVILO POTREBNIH INKREMENTOV

INKREMENT: del snovi (objekta), ki ga odvajamo z eno operacijo (1 zajem ali 1 vzorčevalna operacija)

$$n = \frac{t^2 \cdot s_{\text{vzorec}}^2}{(MAD)^2}$$

MAD: tolerirana razlika med vzorcem in objektom

s_{vzorec}^2 moramo določiti z dovolj velikim številom preliminarnih meritev

Izbira faktorja t je odvisna od števila n pri določeni negotovosti (npr. $\alpha = 0,05$)
Ker je število n neznano, v prvem približku izberemo za t vrednost 1,96 (iz tabele!), izračunamo preliminarno vrednost za n , na osnovi tega podatka izberemo novi t in postopek ponavljamo do konstantne vrednosti n - iteracija!

Youden (-ov) kriterij

Zveza med natančnostjo vzorčenja in natančnostjo analiznega postopka

$$S_m < S_s / 3$$

S_m, S_s, \dots natančnosti merilnega postopka in vzorčevanja

S_s določimo eksperimentalno (izvedemo dovolj veliko število meritev iz istega lota)

Večja natančnost merilnega postopka ni smiselna!

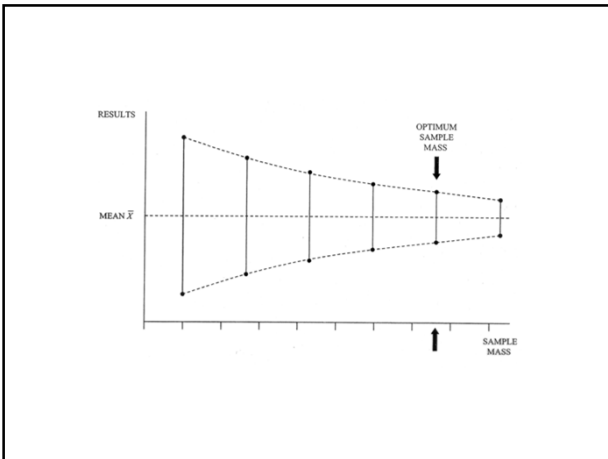
Določitev mase vzorca- Ingamell

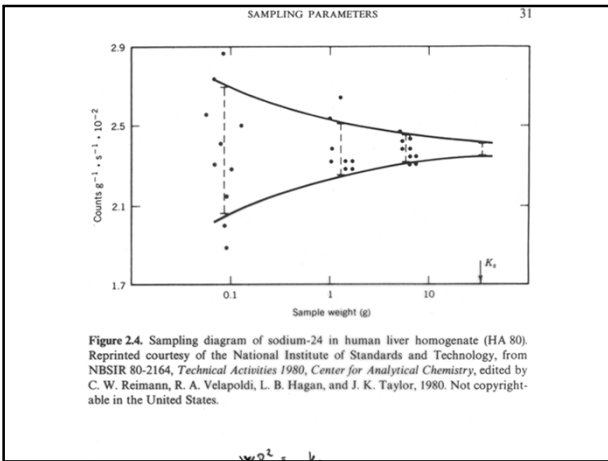
Osnova: Standardni odmik meritev se manjša z naraščanjem mase vzorca

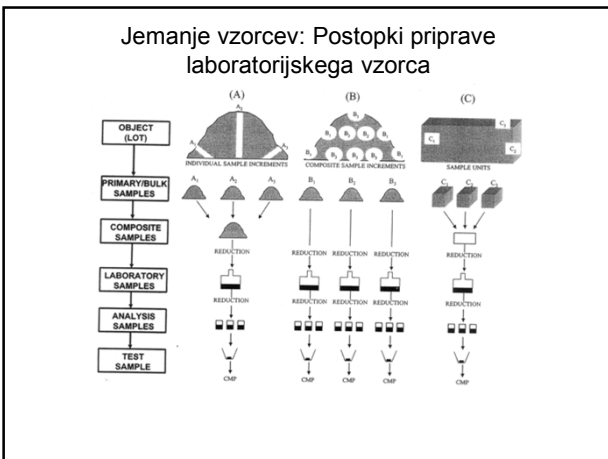
$$WR^2 = K_s$$

- Wmasa vzorca
- R relativni standardni odmik (%)
- K_s konstanta vzorčenja

Masa vzorca, ki je potrebna za zmanjšanje negotovosti pri vzorčenju na 1% (pri 68% stopnji zanesljivosti!)







Čiščenje priprav za jemanje vzorcev

- Aparature za čiščenje steklenih ali kvarčnih laboratorijskih priprav s parami (kislina!), v zaprtih sistemih
- Čiščenje plastičnih posod
- Specialni pripomočki (biološki vzorci)

Vzorčenje vode (EPA)

- Vzorce zajemamo v polietenske steklenice, ki jih predhodno očistimo z detergentom in speremo z 10% HNO₃
- Uravnamo pH na 2 s HNO₃ (preprečimo adsorpcijo)
- Vzorce shranjujemo pri 4° C
- Možnost kontaminacije zaradi posode, ali izguba zaradi adsorpcije. Problematični element je npr. Hg. Upoštevati moramo specifična navodila (filtriranje!?)

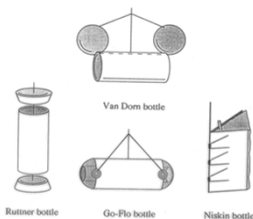
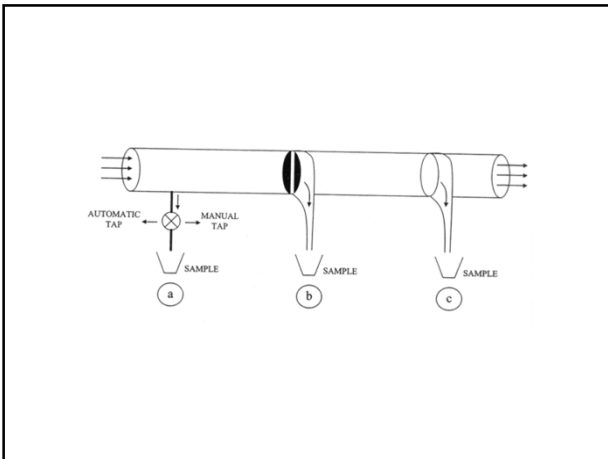
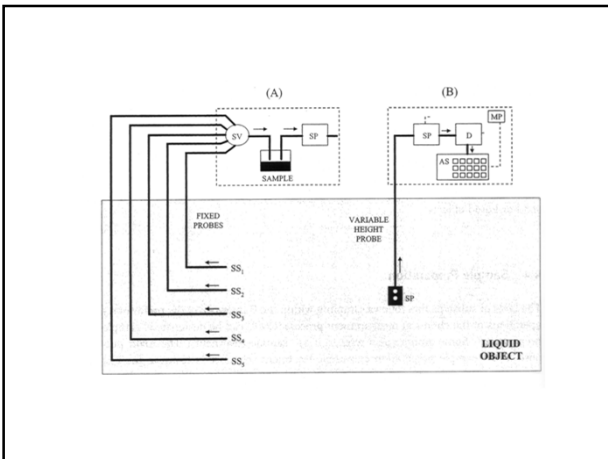


Figure 3-3: Schematic diagrams of a Ruttner bottle, a Van Dorn bottle, a Go-Flo bottle and, a Niskin bottle (after [37,40]).





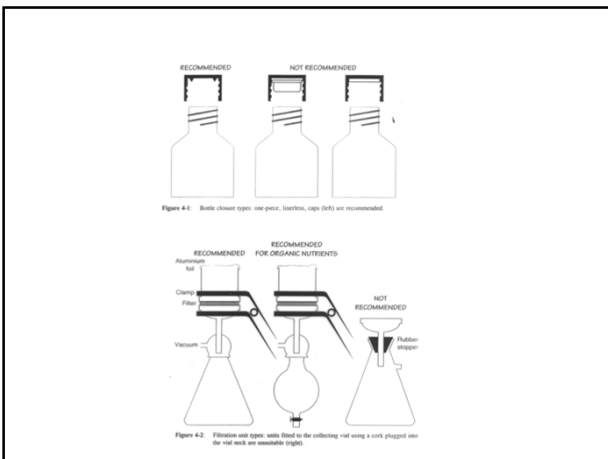
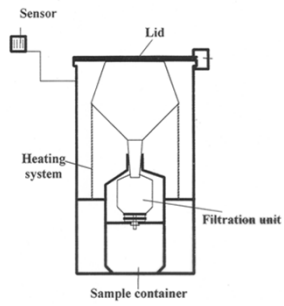


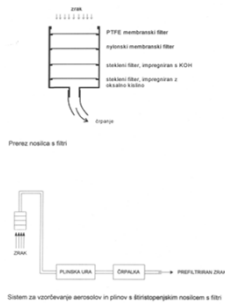
Figure 4-1: Bottle closure types: one-piece, lock-top, caps (left) are recommended.

Figure 4-2: Filtration unit types: units fitted to the collecting 'vat' using a cork plugged into the 'vat' neck are desirable types.

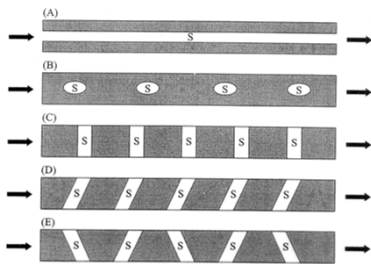
Priprava za jemanje vzorcev padavin (dež)



Jemanje vzorcev zraka



Vzorčevanje trdnih vzorcev pri produkciji praškastih materialov



Biološki vzorci

Posebnosti: Elementi v ng/g nivoju

Viri kontaminacije: zrak, priprave za jemanje vzorcev, posoda, postopki

Nekateri ukrepi:

- Uporaba laminarnih prostorov s čistim zrakom
- Uporaba plastičnega pribora in posode (PTFE)
- Vzorce hranimo med transportom pri 4° C in -18 C pri shranjevanju

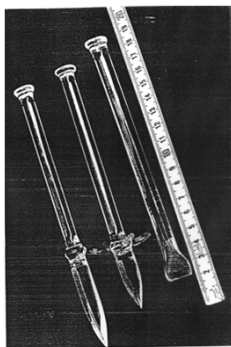
Jemanje bioloških vzorcev (določevanje sledov)

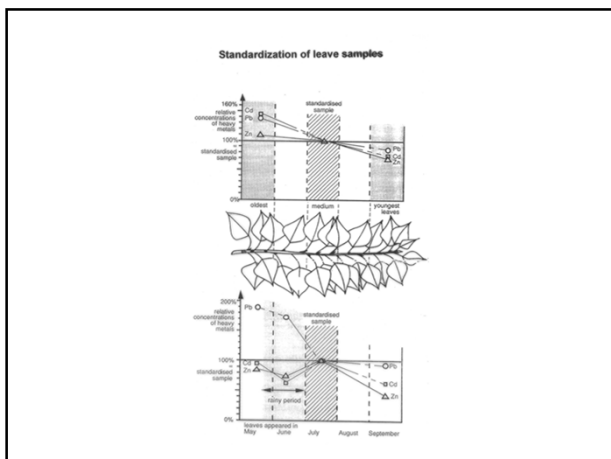
- Problemi:
Kontaminacija, stabilnost
Potrebne so specifične priprave (noži, skalpeli, igle, škarje....)
Shranjevanje (posode)
Specifična priprava vzorcev za analizo (razkroj)

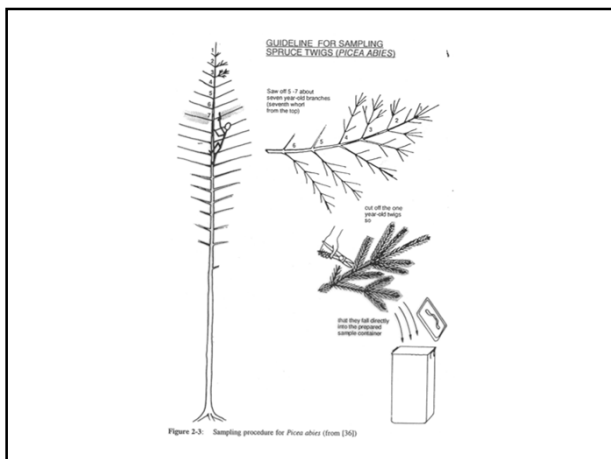
- Materiali:
čiste kovine (tantal, titan, zlitine platine in iridija)
Kremen, PTFE, polieten
Specialni reagenti („supra pur“ čiste kemikalije ali očiščene s posebnimi postopki)

- Metode: AAS, ICP-OES, ICP-MS, NAA, voltometrija...

Priprave za jemanje bioloških vzorcev



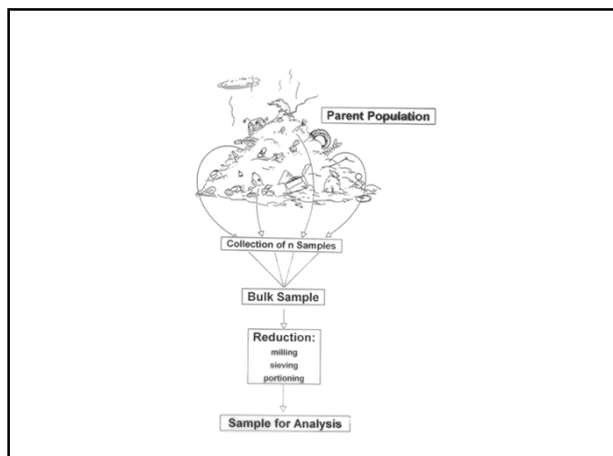




Jemanje vzorcev z deponij odpadnih snovi

- Posebnosti:
visoke vrednosti analitov, velika nehomogenost

Pri vzorčenju zajamemo velike mase vzorca; za laboratorijski vzorec moramo maso bistveno zmanjšati in pri tem ohraniti reprezentativnost vzorca!



Geološki material (npr. določitev sledov Mo in Nb v granitu)

Potrebujemo nekaj 100 kg izhodnega materiala

Stopnje vzorčevanja:

- Zbiranje materiala na geoloških izkopih
- Mletje do velikosti peščenih zrn
- Odvzamemo 1/8 materiala
- Mletje do velikosti prahu
- Odvzamemo 1/8 materiala
- Mletje do velikosti delcev 60 mikronov (sejanje!)

Če uporabimo za mletje priprave iz wolframovega karbida je možna kontaminacija z W, Cr, Mn, V, Co, Fe, Cu, Zr in Zn. Priporočljivi material za sita je najlon!

Vzorčevanje zemlje

- Odvzamemo ustrezno maso sveže zemlje
- Odstranimo dele rastlin
- Vzorec prenesemo v čiste posodice ali vrečke
- Shranimo pri 4° C
- Posušimo na zraku v čistem prostoru
- Grobo zmeljemo
- Kvantiramo
- Fino zmeljemo
- Presejemo (60 mikronov)

Značilnosti vzorčevanja pri določevanju kovin v prehrabnenih izdelkih

- Problemi reprezentativnosti vzorcev
- Potreba po določevanju velikega števila elementov in analize velikega števila vzorcev
- Zelo različne lastnosti vzorcev in analitov (hlapnost!) Cd, Pb Hg
