

JEMANJE VZORCEV (VZORČENJE)

Vzorčenje je potrebno pri vseh analizah, ki se izvajajo v laboratoriju.

To je prva stopnja merilne metode in je ločena od analize, tako zaradi specifičnih zahtev kot možnosti izbedbe.

Izvaja se v izbranem (določenem) časovnem intervalu, in ga v večini primerov izvajajo različni izvajalci.

Vzorčenje in analiza sta povezana in odvisna drug od drugega.

Jemanje vzorcev –splošna načela

Vzorčenje se mora izvajati v skladu z navodili za izbrano metodo merjenja (analizno metodo). Pri tem moramo zagotoviti, da je uporabljena oprema ustrezno umerjena, ki je vzdrževana in primerna glede na zahteve metode in je bila skladiščena v skladu s priporočili proizvajalca ter ji v primerih, ko je le-ta predpisan, ni pretekel rok uporabe.

Jemanje vzorcev- vzorčevanje

Pojmi:

- Objekt
- Populacija

- Vzorec (gross sample)
- Laboratorijski vzorec

Vzorčevanje

Potrebne lastnosti vzorca

- Ohraniti mora lastnosti populacije (objekta) – sestava, barva, kristalna zgradba....
- Velikost (masa) 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), 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 analizo (biološki vzorci!)

Jemanje vzorcev

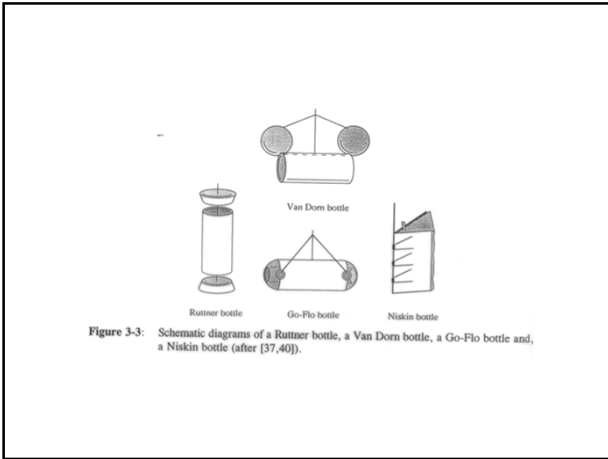
- Faktorji, ki določajo pogoje pri jemanju vzorcev:
- Vrsta objekta, ki ga želimo analizirati
- Vrsta analitov
- Razpoložljive analizne metode metode
- Izkušnost izvajalcev

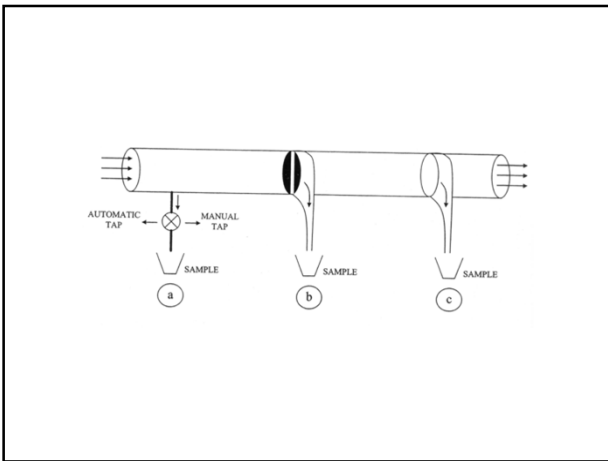
Splošne strategije pri jemanju vzorcev

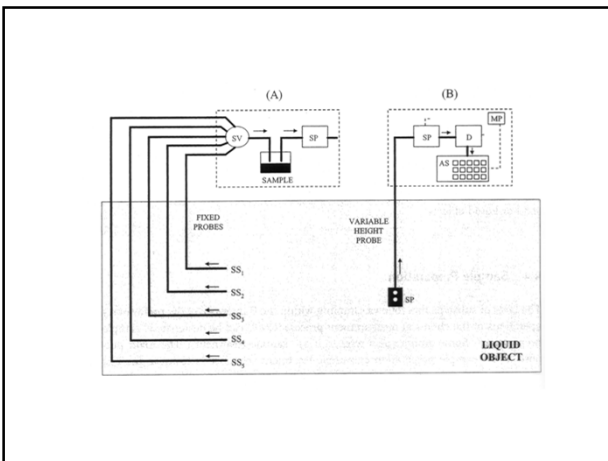
- Zmanjšati moramo zunanje vplive - kontaminacija, časovni parametri, krajevni parametri
- Zagotoviti moramo reprezentativnost vzorcev
- Zagotoviti moramo statistično relevantno število vzorcev
- Zagotoviti moramo primerno maso posameznega vzorca

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, adsorpcije. Problematicni element je npr. Hg. Upoštevati moramo specifična navodila (filtriranje!?)







Priprava za jemanje vzorcev padavin (dež)

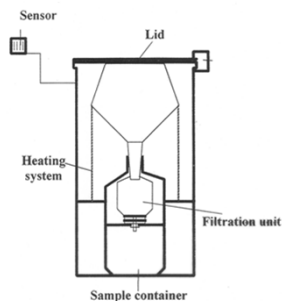




Figure 4.1: Bottle closure types: one-piece, leak-free, caps (left) are recommended.

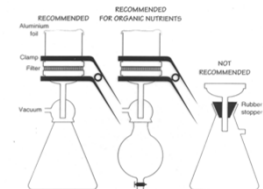


Figure 4.2: Filtration unit types: units fitted to the collecting vessel using a cork plugged into the neck are unsuitable (right).

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

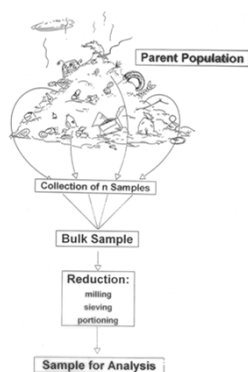
Jemanje bioloških vzorcev (določevanje sledov)

- 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...

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!



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 prehrabnih 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

Vzorčevanje pri meritvah v delovnem okolju

Meritve v delovnem okolju glede na mesto odvzema vzorcev delimo na:

- meritve v širšem območju,
- meritve osebne izpostavljenosti in
- meritve vira onesnaženja.

Meritve v širšem območju

Meritve v širšem območju služijo za oceno imisijskih vrednosti merjenih spojin. Z meritvami želimo pokriti čim širše območje. Tak tip meritev po navadi uporabljamo za meritve onesnaženja v okolju.

Če ni možno izvesti drugačnih meritev lahko takšne meritve uporabljamo tudi za oceno osebne izpostavljenosti v delovnem okolju (npr. meritve na več mestih v proizvodnji hali lahko služi za oceno izpostavljenosti delavcev, ki se nahajajo v tem delovnem okolju).

Meritve osebne izpostavljenosti

Če želimo, da so meritve osebne izpostavljenosti opravljene v skladu z OSHA standardi, moramo izvesti odvzem vzorca v dihalnem območju razen, če je to prepovedano zaradi specifik merilne tehnike ali delovnega okolja.

Dihhalno območje je definirano z namišljenim pravokotnikom, ki je omejen s širino ramen, sredino prsi in višino glave.

Meritve v vira onesnaženja

Z meritvami vira onesnaženja določamo emisijske vrednosti merjenih spojin.

V delovnem okolju s takimi meritvami predvsem kontroliramo znane vire onesnaženja delovnega procesa.

Uporabljamo jih lahko tudi za procesno kontrolo proizvodnje (npr. ob zaznavanju povišanih emisij strupenih spojin se lahko proizvodnja omeji/modificira ali celo ustavi).

Delitev merilnih tehnik glede na uporabljeno merilno opremo

Meritve v realnem času

- spektroskopske metode (enostavni spektrometri)
- elektrokemijske metode (senzorji)

Integrirne merilne tehnike

- uporaba absorpcijskih cevk
- filtri (prah)
- izpiralke
- zbiranje celotnega vzorca v vreče ali cilindre

Meritve v realnem času

Take meritve so ponavadi povezane z višjimi stroški meritev.

Meritve so zahtevnejše z instrumentalnega stališča (problem izvedljivosti).

Odvzem vzorca in instrumentalna meritev poteka na istem prostoru.

Njihova prednost je predvsem podajanje rezultatov v realnem času v primeru alarmiranja in meritve v kratkih intervalih (možnost zaznavanja kratkih povišanih koncentracij merjenih spojin).

Integrirne tehnike

Odvzem vzorca in meritev sta krajevno ločena (analiza poteka v laboratoriju).

Meritve so enostavnejše (za izvedbo ne potrebujemo visoko usposobljenega osebja).

Dobimo informacijo o povprečnih koncentracijah. Z njimi ponavadi ne zaznamo kratkotrajnih ekstremov.

Integrirne tehnike so lahko aktivne ali pasivne.

Čas izpostavljenosti (jemanja vzorcev)

Lahko sovпада s časom podanim v predpisu za omejevanje mejnih vrednosti (8 urna izpostavljenost).

Čas jemanja vzorcev lahko skrajšamo, da dobimo informacijo o gibanju koncentracij med delovnim procesom (možna je zaznava tudi ekstremov).

S krajšim časom jemanja vzorcev se v primeru kratkotrajnega izpada izognemo popolni izgubi informacije.

Aktivne tehnike

Za aktivne tehnike je značilna uporaba energije (črpalke). Za določitev koncentracije merjene spojine moramo poznati volumen prečrpanega zraka.



1 - črpalka
2 - masni regulator pretoka
3 - absorpcijska cevka

Med aktivne tehnike spadajo:

- črpanje na absorpcijske cevke,
- črpanje preko filtrov,
- izpiralke (impinger),
- črpanje v vreče ali cilindre itd.

Pasivne tehnike

Pri pasivnih tehnikah ne potrebujemo vira energije. Za določitev koncentracije merjene spojine moramo poznati čas izpostavljenosti vzorčevalnikov.

Med pasivne tehnike spadajo:

- difuzijske absorpcijske cevke,
- "badge" vzorčevalniki
- cilindri iz nerjavnega jekla itd.

Kot vidimo lahko določene tehnike uporabimo v aktivnem kot tudi v pasivnem načinu jemanja vzorcev.

Območje delovanja

Odvzem vzorca mora biti prilagojen uporabljeni metodi končne določitve množine/mase merjene spojine ter specifikam vzorčevalnika.

Sposobni moramo biti določiti merjeno spojino v območju od 0.2 do 2 MV.

Glede na te omejitve moramo poznati minimalno in maksimalno količino prečrpanega zraka oz. časa izpostavljenosti.

Območje delovanja 2 (aktivno vzorčevanje)

Minimalno količino prečrpanega zraka (MinPZ) določa meja detekcije instrumentalne metode. Izračunamo jo iz spodnje meje merilnega območja.

$$MinPZ(l) = \frac{MD(\mu g)}{0.2 * MV(\mu g / l)}$$

Maksimalno količino prečrpanega zraka (MaxPZ) določa kapaciteta absorbentov (KA). Izračunamo jo iz zgornje meje merilnega območja.

$$MaxPZ(l) = \frac{KA(\mu g)}{2 * MV(\mu g / l)}$$

Območje delovanja 3 (pasivni vzorčevalniki)

Minimalni čas izpostave (t_{min}) določa meja zaznave instrumentalne metode. Izračunamo jo iz spodnje meje merilnega območja in hitrosti vzorčevanja (hV), ki podaja hitrost nalaganja merjene spojine na vzorčevalnik.

$$t_{min}(\min) = \frac{MD(\mu g)}{0.2 * hV(\mu g / \min) * MV(\mu g / l)}$$

Maksimalni čas izpostave (t_{max}) določa kapaciteta absorbentov (KA) in hitrost vzorčevanja. Izračunamo jo iz zgornje meje merilnega območja.

$$t_{min}(\max) = \frac{KA(\mu g)}{2 * hV(\mu g / \min) * MV(\mu g / l)}$$

Pasivno vzorčevanje

V primeru pasivnega (difuzijskega) vzorčenja je pomembno, da velja način vzorčenja, ki je naveden v metodi, samo za model vzorčevalnika, ki je bil uporabljen pri validaciji. Če se uporabi za vzorčenje drugačen model ali tip, mora uporabnik preračunati množino vzorčevanega medija ali pridobiti ustrezne podatke od proizvajalca.

Jemanje vzorcev z absorpcijskimi cevkami

To tehniko jemanja vzorcev se uporablja za meritve organskih polutantov v okolju na delovnem mestu.

Na splošno se za meritve v okolju uporablja kot sorbent Tenax in ogljikova molekularna sita, na delovnem mestu kjer zaznavamo višje koncentracije pa aktivno oglje, silikagel in kromosorb.

Absorbent se nahaja v steklenih ali jeklenih cevkah, ki jih povežemo z merilnikom pretoka in črpalke.

Maso/množino organske spojine določimo s kromatografsko tehniko (GC, HPLC).

Jemanje vzorcev z absorpcijskimi cevkami 2



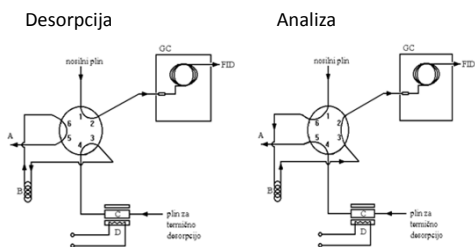
1 - črpalka
2 - merilnik regulirator pretoka
3 - absorpcijska cevka

Glede na uporabljeno absorpcijsko sredstvo je odvisen način desorpcije organskih spojin z absorbenta.

Ob uporabi Tenaxa in ogljikovih molekularnih sit absorbirane organske spojine desorbiramo termično, ob uporabi aktivne oglja, silikagela in kromosorba pa z organskimi topili.

Pri slednji tehniki dobimo bistveno večje razredčenje (eluiramo z nekaj ml organske faze, analiziramo le nekaj μ l). Zmanjša se nam predkoncentracijski faktor, omogočeno pa je analiza paralelk.

Analiza (termična desorpcija)



$$C(\mu\text{g}/l) = \frac{m(\mu\text{g})}{V(l)}$$

Jemanje vzorcev z izpiralkami (impinger)

To tehniko jemanja vzorcev se uporablja tudi za določevanje anorganskih zvrsti.

Tehnika je bila razvita predvsem za vzorčevanje aerosolov, vendar jo lahko ob uporabi ustreznih absorpcijskih sredstev uporabljamo tudi za določevanje plinski anorganskih spojin v zraku.

Izpiralke so steklene napolnjene s tekočino zato terja ta tehnika previdno rokovanje. Izpiralka je povezana z merilnikom pretoka in črpalko.

Maso/množino spojine, ki jo določamo, lahko določimo spektroskopsko ali s kromatografsko tehniko (IC).

Jemanje vzorcev z izpiralkami (impinger)



Črpalka prečrpava zrak preko izpiralke, ki je napolnjena z absorpcijsko raztopino. Pri prečrpavanju moramo paziti, da nam ta popolnoma ne izhlapi.

$$C(\mu\text{g}/l) = \frac{m(\mu\text{g})}{V(l)}$$

Jemanje vzorcev s filtri (prašni delci)



S prečrpavanjem zraka preko filtrov z definiranimi porami lahko določimo prašne delce večje kot je velikost por.

Trenutno se po standardni metodi določa delce večje kot 10 µm. Taka analiza ima oznako PM10 (particulate matter).

V novejšem času so spoznali pomembnost manjših delcev, ki prodirajo globlje v pljuča. V pripravi je standard za določevanje PM1.

Poleg določitve mase trdnih delcev lahko prašne delce tudi kemijsko analiziramo in določimo vsebnost težkih kovin, ter ostalih anorganskih in organskih spojin, npr PAH, dioxini,...

Jemanje vzorcev s filtri (plinska faza)



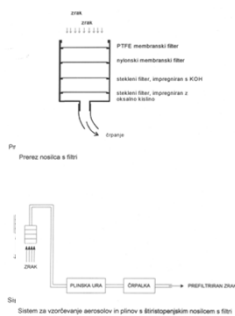
Če filtre impregniramo z različnimi absorpcijskimi sredstvi, lahko s to tehniko določamo tudi nekatere plinske komponente v zraku.

Uporabljamo lahko tudi večkaskadne nosilce filtrov. Pri taki analizi moramo paziti na zaporedje filtrov.

Tehnika ni primerna za osebne dozimetre.

$$C(\mu\text{g}/l) = \frac{m(\mu\text{g})}{V(l)}$$

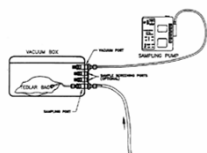
Jemanje vzorcev zraka



Jemanje vzorcev v vreče ali kanistre



V primeru uporabe Tedlerjevih vreč uporabimo poseben način odvzema vzorca. Tedlerjevo vrečo priključimo na posebno vakuumsko komoro, ki omogoči napolnitev vreče z zunanjim zrakom brez kontaminacije.



Volumen odvzetega zraka je omejen z volumnom vreče. Kupimo jih lahko različnih dimenzij.

Jemanje vzorcev v kanistre



Kanistre pred vzorčevanjem evakuiramo in očistimo. Na terenu jih nato le odpremo in počakamo, da se tlak izenači z zunanjim tlakom.

Uporabljamo jih lahko za jemanje trenutnega vzorca ali kot integrirno tehniko.

Jemanje vzorcev - splošna načela

Pomembno je, da so vzorci nedvoumno označeni in da so zbrani vsi potrebni podatki in informacije o mestu, kjer so bili odvzeti. Potrebne so evidence o vzorcih, od katerih so nujni naslednji podatki: referenčna številka, kraj odvzema, uporabljena oprema, pogoji vzorčenja, ime osebe, ki je izvedla vzorčenje in ime laboratorija, v katerega se vzorci pošljejo.

Glavna priporočila pri jemanju vzorcev:

- Takoj po zbiranju je potrebno vzorce zapreti (zapečatiti).
- Vzorci morajo biti shranjeni v primernih posodah za prevoz.
- Vsaki seriji vzorcev je potrebno dodati "slepi vzorec" (vzorec skozi katerega ni bil črpan zrak),
- V isti posodi ali zabojniku ne smemo shranjevati različnih okoljskih vzorcev v razsutem stanju.
- Preprečiti moramo spremembo vzorcev zaradi čezmernega ogrevanje ali izpostavljenosti intenzivni sončni svetlobi.
- Odzete vzorce je potrebno takoj poslati v laboratorij.
- Shranjevanje vzorcev mora biti ustrezno v skladu z navodili za analizo metodo in z njimi ne smemo rokovati do trenutka, ko pride analiza.

TRANSPORT IN SHRANJEVANJE VZORCEV

Del merilne metode, ki vključuje prevoz in skladiščenje ali shranjevanju vzorcev, je ključnega pomena, saj neustrezno obravnavanje vzorcev v tej fazi vpliva na njihovo celovitost in vpliva na celoten proces merjenja. Da bi se zagotovilo, da so vzorci ustrezni, moramo posebno pozornost posvetiti njihovem varnem shranjevanju.

TRANSPORT IN SHRANJEVANJE VZORCEV

Merilna metoda določa pogoje za prevoz in skladiščenje vzorcev, med katerimi so pomembni naslednji: temperatura, zaščita pred svetlobo, priporočena vlažnost in najdaljši možni čas shranjevanja.

Zaželeno je, da je čas med vzorčenjem in sprejemom v laboratorij, ki izvaja analize čim krajši.
