

## ΕΝΟΤΗΤΑ Γ

### ΘΕΩΡΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Καθηγητή Κων/νου Ευσταθίου,  
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας  
Πανεπιστημίου Αθηνών

“Η χρησιμότητα ενός αναλυτικού αποτελέσματος ποτέ δεν μπορεί να είναι καλύτερη από την ποιότητα του χρησιμοποιηθέντος δείγματος”

#### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η **δειγματοληψία** (sampling) συχνά αναφέρεται ως η βάση της χημικής ανάλυσης. Σκοπός της δειγματοληψίας είναι η παρασκευή μικρής ποσότητας ουσίας, αντιπροσωπευτικής ως προς τη σύνθεση και τις λοιπές φυσικές και χημικές ιδιότητες μιας κατά πολύ μεγαλύτερης ποσότητας, η οποία ευρίσκεται ή πρόκειται να τεθεί υπό χημικό έλεγχο. Μια ποσότητα που πρόκειται να υποστεί τις όποιες χημικές και φυσικοχημικές διαδικασίες, η οποία σπάνια ξεπερνάει το 1 g, μπορεί να αντιπροσωπεύει τεράστιες ποσότητες της υπό έλεγχο ύλης, όπως ένα φορτίο ορυκτού σε πλοίο (10.000 - 100.000 τόνοι ή  $10^{10}$  -  $10^{11}$  g) ή ύδατα ενός ποταμού με ροή  $10^{13}$  -  $10^{15}$  g/ημέρα.

Μερικά υλικά δειγματοληπτούνται εύκολα. 1 mL φλεβικού αίματος αντιπροσωπεύει ικανοποιητικά το φλεβικό αίμα του ασθενούς κατά τη στιγμή της δειγματοληψίας. Αντίθετα, η δειγματοληψία ορυκτού για τον προσδιορισμό χρυσού, η δειγματοληψία ιζήματος ποταμού για προσδιορισμό οργανοϋδραργυρικών ενώσεων, η δειγματοληψία φυστικιών από μια αποθήκη για τον προσδιορισμό αφλατοξίνης δεν είναι εξίσου εύκολες. Μόλις ληφθεί η κύρια μάζα του δείγματος απαιτούνται αρκετά επιπλέον και συχνά κυκλικά επαναλαμβανόμενα στάδια, όπως:

- Θραύση
- Υποδιαίρεση
- Κονιοποίηση

ώστε η αρχικά διατιθέμενη ποσότητα δείγματος να φθάσει στην απαραίτητη για την ανάλυση ποσότητα, χωρίς να χάνει την αντιπροσωπευτικότητά της. Κάθε ένα από τα προηγούμενα στάδια μπορεί να προκαλέσει **διαχωρισμούς** (segregations) ή/και απώλειες της προσδιοριζόμενης ουσίας, που θα οδηγήσουν σε συστηματικά αναλυτικά λάθη.

Είναι αυτονόητο ότι οι συνέπειες μιας κακής δειγματοληψίας δεν αίρονται με μια προσεκτική και εξαιρετικής ακρίβειας χημική ανάλυση και φυσικά μπορεί να είναι καταστροφικές για την υγεία, το περιβάλλον και την οικονομία.

Το κλάσμα (μάζα δείγματος) / (μάζα ελεγχόμενης ύλης) μπορεί να κυμαίνεται σε ευρύτατα όρια. Οι ιδιότητες που πρέπει να πληροί το δείγμα είναι:

- Να αντιπροσωπεύει πιστά τις ιδιότητες της υπό έλεγχο ύλης: σύνθεση, χρώμα, κρυσταλλικότητα, κ.λπ.
- Να έχει μέγεθος κατάλληλο για χειρισμό από τη συσκευή δειγματοληψίας.
- Να έχει μέγεθος κατάλληλο για να το χειρισθεί ο αναλυτής (τυπικά 0,001 - 1 g).
- Να διατηρεί τις ιδιότητες της υπό έλεγχο ύλης κατά τη δειγματοληψία ή αυτές να μεταβάλλονται κατά τον ίδιο τρόπο που μεταβάλλονται και σε εκείνη.

- Να είναι κατάλληλο για να δώσει την απαραίτητη πληροφορία, π.χ. τη μέση σύνθεση, ή τη σύνθεση ως συνάρτηση του χώρου και του χρόνου.
- Να διατηρεί την ταυτότητά του καθ'όλη τη διαδικασία μεταφοράς και ανάλυσης.

Με τη βοήθεια της στατιστικής είναι δυνατόν από μικρό πληθυσμιακό δείγμα να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τον κυρίως πληθυσμό, όπως η μέση τιμή, η τυπική απόκλιση κ.λπ. Στην περίπτωση αυτή το δείγμα είναι “μαθηματικό”, δεν έχει μάζα, δεν παρουσιάζει τάση αποσύνθεσης, ούτε διαχωριστικές και επιλεκτικές τάσεις και προέρχεται από πληθυσμούς όμορφα “μοντελοποιημένων”, π.χ. με μια κανονική κατανομή. Δυστυχώς, αυτά δεν ισχύουν στην περίπτωση των αναλυτικών δειγμάτων.

Στην πράξη ο αναλυτής δεν γνωρίζει τον τύπο της κατανομής των επιμέρους ουσιών σε ένα δείγμα. Ενώ στην περίπτωση των πληθυσμιακών δειγμάτων είναι άκρως επιθυμητό το να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερα, στην περίπτωση των αναλυτικών δειγμάτων το μεγάλο δείγμα είναι γενικά ανεπιθύμητο, είτε λόγω κόστους του ίδιου είτε λόγω κόστους της χημικής επεξεργασίας.

### 1.1. Τύποι αντικειμένων και δειγμάτων

Ως **αντικείμενο** (object) ορίζεται ως “η οντότητα της οποίας ζητείται η περιγραφή”. Αντικείμενο στην περίπτωση της αναλυτικής δειγματοληψίας είναι η εξεταζόμενη ύλη στο σύνολό της (π.χ. ένα φορτίο ορυκτού ή ένας κόκκος λιπάσματος ή ένας σάκος λιπάσματος ή η εβδομαδιαία παραγωγή λιπάσματος). Αντικείμενο μπορεί να είναι ένας ποταμός σε όλο το μήκος του κατά τη διάρκεια ενός χρόνου, ή το νερό του ποταμού από ένα σημείο και μετά κατά τη διάρκεια μιας ημέρας, ή το νερό του ποταμού σε ένα σημείο και μια δεδομένη στιγμή. Κατά κανόνα το αντικείμενο περιγράφεται στις τέσσερις διαστάσεις, δηλαδή τρεις του χώρου και μία του χρόνου. Καταστατικές ιδιότητες του αντικειμένου, όπως η θερμοκρασία και η πίεση δεν είναι δυνατόν να συντηρηθούν και θα πρέπει να μετρούνται επί τόπου.

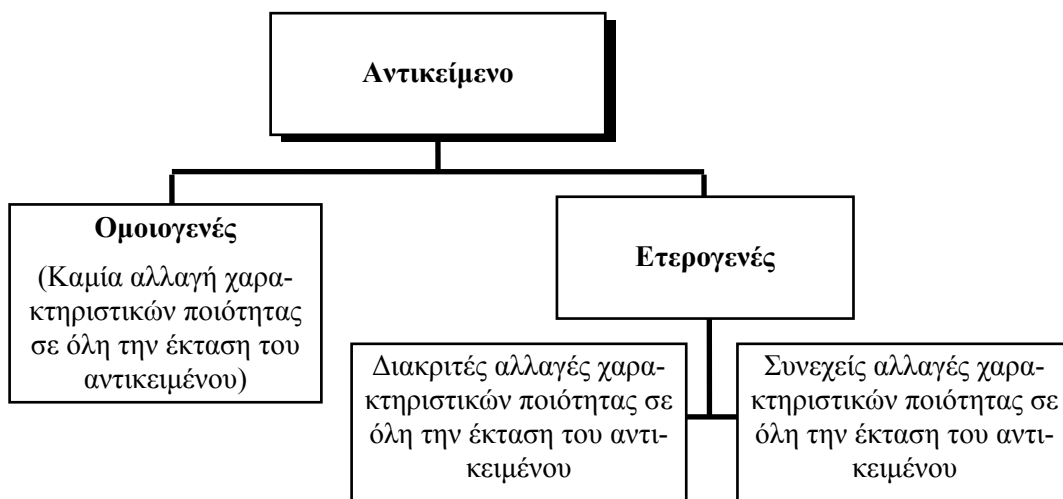
Το **δείγμα** (sample) ορίζεται ως “αντιπροσωπευτικό τμήμα ενός αντικειμένου”. Επειδή αντιπροσωπευτικότητα μπορεί να απαιτείται για συγκεκριμένα μόνο χαρακτηριστικά ποιότητας, ένας περισσότερο λειτουργικός ορισμός του δείγματος είναι: “το τμήμα του αντικειμένου, που επιλέγεται κατά τρόπο που να διαθέτει τις επιθυμητές ιδιότητες του αντικειμένου”.

Οι τύποι αντικειμένων περιγράφονται στο Σχήμα 1.1 και η ονοματολογία των δειγμάτων στο Σχήμα 1.2.

### 1.2 Μερικοί ορισμοί

Στη συνέχεια και σε αλφαβητική σειρά παρουσιάζονται ορισμοί που αφορούν το σχήμα 1-2:

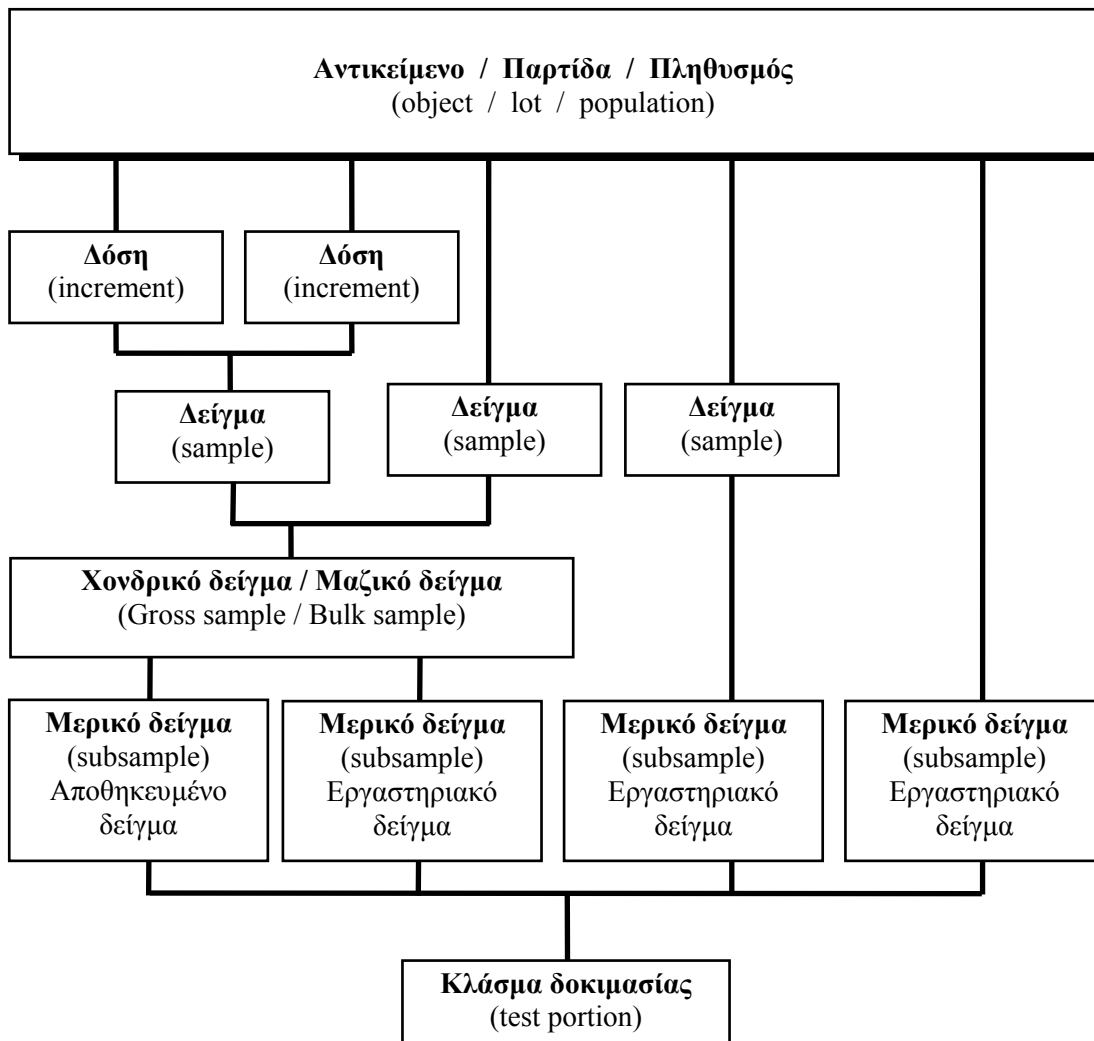
- **Δείγμα** (sample): Ένα κλάσμα (portion) πληθυσμού ή παρτίδας. Μπορεί να αποτελείται ένα ή περισσότερα διακριτά υλικά.
- **Δόση** (increment): Ποσότητα υλικού που συλλέγεται με ένα χειρισμό της δειγματοληπτικής συσκευής, από τμήματα υλικού που χωρίζονται σε χώρο ή/και χρόνο. Οι δόσεις μπορούν να εξετασθούν η καθεμία χωριστά ή συνδυασμένες (αναμιγμένες) και να δοκιμασθούν ως “μονάδες”.



Ομοιογενή	Διακριτές αλλαγές	Συνεχείς αλλαγές
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Καλώς αναμεμιγμένα υγρά</li> <li>• Καλώς αναμεμιγμένα αέρια</li> <li>• Καθαρά μέταλλα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Σβόλοι ορυκτών</li> <li>• Δισκία</li> <li>• Κρυσταλλικά πετρώματα</li> <li>• Εναιωρήματα</li> <li>• Κοκκώδη υλικά με κόκκο όχι πολύ μικρότερο από το μέγεθος του δείγματος</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Υγρά ή αέρια με βαθμίδωση (gradient) συγκέντρωσης</li> <li>• Μίγματα αντιδρώντων συστατικών</li> <li>• Κοκκώδη υλικά με κόκκο πολύ μικρότερο από το μέγεθος του δείγματος</li> </ul>

Σχήμα 1-1. Τύποι αντικειμένων (δειγματοληπτούμενων υλικών)

- **Εργαστηριακό δείγμα** (laboratory sample): Δείγμα που προορίζεται για δοκιμασία ή ανάλυση, προερχόμενο από ένα χονδρικό δείγμα. Συχνά απαιτείται διαχωρισμός του σε επιμέρους δείγματα ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων κατά την πορεία μείωσης της ποσότητάς του.
- **Κλάσμα δοκιμασίας** (test portion). Επίσης: **δοκίμιο** (specimen), **μονάδα δοκιμασίας** (test unit), **γνωστό κλάσμα** (aliquot).
- **Μαζικό δείγμα** (bulk sample): Υλικό μη συνιστάμενο από διακριτές, ταυτοποιήσιμες, σταθερές μονάδες, αλλά από αυθαίρετες, ακανόνιστες μονάδες. Π.χ. θραύσματα ορυκτού, ποσότητες πρώτης ύλης ή εκδόχων σκευασμάτων και όχι συσκευασμένα προϊόντα, φαρμακευτικά δισκία.
- **Μείωση** (reduction): Η διαδικασία μέσω της οποίας παρασκευάζονται ένα ή περισσότερα μερικά δείγματα από ένα δείγμα.
- **Μερικό δείγμα** (subsample): Ένα κλάσμα δείγματος. Ένα εργαστηριακό δείγμα μπορεί να είναι μερικό δείγμα ενός χονδρικού δείγματος. Ανάλογα, ένα κλάσμα δοκιμασίας μπορεί να είναι μερικό δείγμα ενός εργαστηριακού δείγματος.
- **Ομοιογένεια** (homogeneity): Ο βαθμός στον οποίο μια ιδιότητα ή μια ουσία είναι τυχαία κατανομημένη στην όλη μάζα του υλικού. **Η ομοιογένεια εξαρτάται από το μέγεθος των μονάδων ποσότητας δείγματος.** Μείγμα κονιοποιημένων ορυκτών μπορεί να είναι ομοιογενές σε ποσότητες του 1 g, μερικώς ομοιογενές σε ποσότητες μερικών mg και σαφώς ανομοιογενές σε επίπεδο κόκκου.



Σχήμα 1-2. Ονοματολογία δειγμάτων.

- **Παρτίδα** (lot): Ποσότητα μαζικού δείγματος όμοιας σύνθεσης και ιστορίας του οποίου εξετάζονται οι ιδιότητες και η σύνθεση.
- **Πληθυσμός** (population): Πρωταρχικός όρος που υποδηλώνει κάθε συλλογή ορισμένου ή άπειρου αριθμού ξεχωριστών αντικειμένων ή γεγονότων με την ευρεία έννοια. Μια συλλογή που καθορίζεται από κάποια ιδιότητα με βάση την οποία ξεχωρίζουν τα πράγματα που ανήκουν ή όχι σε αυτή.
- **Στρώση** ή **στρώμα** (stratum): Τμήματα παρτίδας που είναι ενδεχόμενο να διαφέρουν ως προς την εξεταζόμενη ιδιότητα.
- **Τμήμα** (segment): Ένα ξεχωριστό κλάσμα μιας παρτίδας, πραγματικό ή υποθετικό.
- **Χονδρικό δείγμα** (gross sample): Μία ή περισσότερες δόσεις υλικού που λαμβάνονται από μια μεγαλύτερη ποσότητα ή παρτίδα υλικού για ανάλυση ή για λόγους “αρχείου” (record) (δείγμα αρχείου).

## 1.2 Ποιότητα δείγματος

Η ποιότητα δείγματος πρέπει να διακριθεί από την ποιότητα του αντικειμένου. Η ποιότητα του αντικειμένου εξαρτάται από μια ομάδα ιδιοτήτων που πρέπει να εκτιμηθούν κατά την αναλυτική διαδικασία. Η ποιότητα του δείγματος εξαρτάται από μια ομάδα ιδιοτήτων του δείγματος που το χαρακτηρίζουν ως καλό δείγμα. Το πρωταρχικό ποιοτικό χαρακτηριστικό ενός δείγματος είναι η **αντιπροσωπευτικότητα** (representativeness). Δευτερεύουσας σημασίας ποιοτικά χαρακτηριστικά είναι το **μέγεθος** (size), η **σταθερότητα** (stability) και το **κόστος** (cost). Για αντικείμενα που υφίστανται συνεχείς αλλαγές, πρόσθετες παράμετροι ποιότητας είναι η **διακριτική ισχύς** (discriminating power) και η **ταχύτητα** (speed).

Η ιδανική διαδικασία της δειγματοληψίας πρέπει να είναι τέτοια ώστε η ανάλυση του δείγματος (με τον απαιτούμενο βαθμό ακρίβειας) να μην δείχνει καμία διαφορά στην ποιότητα, από την πραγματική ποιότητα του δείγματος. Δύο ή περισσότερα δείγματα του ίδιου αντικειμένου δεν πρέπει να δώσουν διαφορετικά αποτελέσματα (πέραν των τυχαίων αποκλίσεων που οφείλονται στην αναλυτική τεχνική). Στην πράξη κάτι τέτοιο δεν είναι πάντοτε εφικτό. Μόνο όταν η ακρίβεια της αναλυτικής τεχνικής (περιλαμβανόμενων των διαδικασιών δειγματοληψίας και χημικής ανάλυσης) υποβαθμισθεί σε βαθμό που θα “έπνιγε” τυχόν ατέλειες της δειγματοληψίας, θα μπορούσε να συμβεί κάτι τέτοιο. Δύο περιπτώσεις υπάρχουν:

- Η δειγματοληψία έχει τάση τυχαίων αποκλίσεων.
- Η δειγματοληψία προκαλεί συστηματικές αποκλίσεις

### 1.2.1 Συστηματικές αποκλίσεις κατά τη δειγματοληψία

Μερικές αιτίες που μπορούν να οδηγήσουν σε συστηματικές αποκλίσεις κατά τη δειγματοληψία είναι οι ακόλουθες:

1. Ο αριθμός των δόσεων είναι πολύ μικρός έτσι, ώστε το δείγμα παρουσιάζει συστηματικό σφάλμα (bias). Στην πραγματικότητα τούτο είναι μια τυχαία απόκλιση.
2. Η διαδικασία της δειγματοληψίας είναι επιλεκτική ως προς ένα ή περισσότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου. Π.χ. η δειγματοληψία αέρα ή ύδατος μπορεί να δείξει επιλεκτικότητα ως προς αιωρούμενα σωματίδια, ανάλογα με την αδράνειά τους. Η δειγματοληψία κοκκώδους προϊόντος πάνω σε ιμάντα μεταφοράς σε σημείο στροφής, μπορεί να αποκλείσει την παραλαβή λεπτών σωματιδίων τα οποία διαφεύγουν ως σκόνη. Ηλεκτροστατικώς φορτισμένα σωματίδια έχουν τάση διαχωρισμού ή διαφυγής, όπως επίσης και ζώντες οργανισμοί.
3. Η διαδικασία της δειγματοληψίας αλλοιώνει το αντικείμενο. Π.χ. θραύση κόκκων κατά τη δειγματοληψία, εξάτμιση ή συσσώρευση, καταλυτική δράση του οργάνου δειγματοληψίας, οξειδωση λόγω εισαγωγής οξυγόνου, αλλαγές λόγω του φόβου που ενδεχομένως προκαλεί το όργανο δειγματοληψίας σε ζωολογικά δείγματα, τροποποίηση αντιδράσεων σε ζώντα κύτταρα (τυπικό παράδειγμα: η αποβολή καλίου από κύτταρα).
4. Αλλαγές στο δείγμα μετά την “απόσπασή” του από το αντικείμενο. Π.χ. η οξειδωση, αφυδάτωση, η βιολογική υποβάθμιση, πήξη και συρρίκνωση, αλληλεπιδράσεις δείγματος και περιέκτη (διάβρωση, προσρόφηση, καταλυτική δράση).
5. Εκούσια αλλοίωση του δείγματος. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης μπορεί να έχουν σοβαρές οικονομικές, νομικές και ψυχολογικές επιπτώσεις και επιπλοκές. Συχνά, κατά τη διαδικασία δειγματοληψίας, ο ανθρώπινος παράγοντας μπορεί ή και πρέπει να επέμβει. Η διαδικασία πραγματοποιείται συχνά παρουσία του εμπλεκόμενου μέρους (π.χ. του παραγωγού του δειγματοληπτούμενου προϊόντος) και αυτό οδηγεί σε σκόπιμες αλλοιώσεις. Δωροδοκία, φόβος κατηγορίας κακής παραγωγής, η επιθυμία του να παρουσιασθεί το προϊόν του στην καλύτερη δυνατή μορφή του είναι μερικές από τις πλέον κοινές αιτίες.

## 2. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

### 2.1 Διακύμανση υλικού

Η ομοιογένεια του υλικού, π.χ. του υπό χαρακτηρισμό αντικειμένου, του χονδρικού ή του εργαστηριακού δείγματος, του τελικά χημικώς επεξεργαζόμενου δείγματος (test portion), ως προς συγκεκριμένη χαρακτηριστική ποιοτική παράμετρο του (π.χ. % περιεκτικότητα σε ένα συστατικό  $X$  εκφράζεται σε στατιστικούς όρους ως **διακύμανση του υλικού** (material variance),  $\sigma_m^2$ . Εάν πραγματοποιηθεί μεγάλος αριθμός ( $N$ ) δειγματοληψιών, δεδομένης ποσότητας δείγματος σε τυχαίες θέσεις του υλικού, απουσία συστηματικών σφαλμάτων δειγματοληψίας και ακολουθήσουν στη συνέχεια  $N$  προσδιορισμοί του προσδιοριζόμενου συστατικού με μια αναλυτική τεχνική, πλήρως απαλλαγμένης συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων, τα αναλυτικά αποτελέσματα ( $x_1, x_2, \dots, x_N$ ), ορίζουν ένα πληθυσμό με μια δεδομένη κατανομή. Είναι προφανές ότι όσο ευρύτερη είναι η κατανομή αυτή (μεγαλύτερη τιμή  $\sigma_m$ ), τόσο μικρότερη είναι η ομοιογένεια του αντικειμένου.

Αναμενόμενη ιδιότητα των κατανομών αυτών είναι η ακόλουθη :

Όσο αυξάνει το μέγεθος του χρησιμοποιούμενου προς ανάλυση δείγματος, τόσο μειώνεται η τιμή  $\sigma_m$ . Η μείωση θα είναι ιδιαίτερα έντονη εκεί που προηγουμένως υπήρχε μεγαλύτερη ανομοιογένεια. Επίσης οι κατανομές πρέπει να τείνουν περισσότερο προς την κανονική (ως συνέπεια του θεωρήματος κεντρικού ορίου, ενότητα Α).

Ακόμη και με ένα καλά αναμιγμένο, πρακτικά ομοιογενές υλικό, μπορεί να προκύψουν μεγάλα τυχαία σφάλματα, αν χρησιμοποιηθούν ελάχιστα σωματίδια ως κλάσμα δοκιμασίας. Το πρόβλημα είναι ακόμη πιο έντονο αν το υπό προσδιορισμό συστατικό αποτελεί μικρό μόνο κλάσμα των σωματιδίων. Η τυπική απόκλιση κατά το στάδιο της δειγματοληψίας μπορεί να είναι η κύρια πηγή αβεβαιότητας του τελικού αναλυτικού αποτελέσματος.

Στο εξής θα ονομάζουμε **δειγματική τυπική απόκλιση** ( $\sigma_s$ ), την τυπική απόκλιση του υλικού που ευρίσκεται στη μορφή εκείνη από την οποία θα ληφθεί ποσότητα  $A$  για εισαγωγή στο χημικό στάδιο της ανάλυσης (π.χ. ποσότητα που θα ζυγισθεί) και αντιστοιχεί στην ποσότητα αυτή (δηλ. η  $\sigma_m$  για ποσότητα  $A$ )<sup>1</sup>.

### 2.2. Εξίσωση Ingamells - Σταθερά δειγματοληψίας

Ο Ingamells<sup>2</sup> έδειξε ότι για ένα ικανοποιητικά ομοιογενοποιημένο, αλλά όχι ιδανικά ομοιογενές υλικό ισχύει η σχέση:

$$WR^2 = K_s \quad (2-1)$$

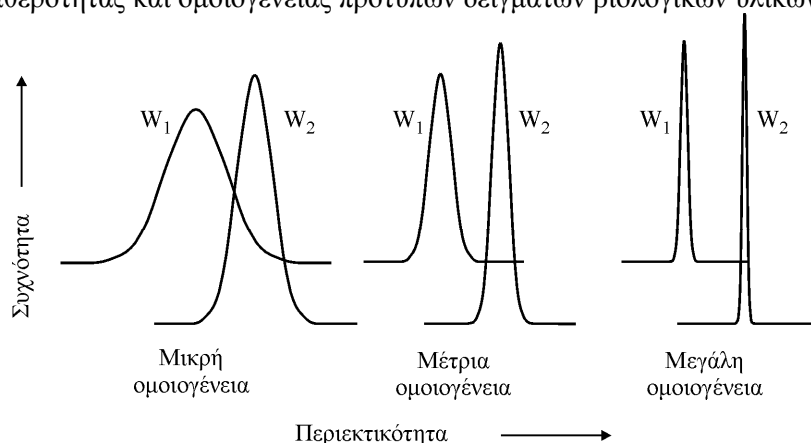
όπου  $W$  είναι το βάρος του λαμβανόμενου δείγματος,  $R$  η επί τοις εκατό τυπική απόκλιση του υλικού ( $R = 100\sigma_s / \bar{x}$ ) και  $K_s$  μια σταθερά. Η σταθερά αυτή ονομάζεται **σταθερά δειγματοληψίας** (sampling constant) και αντιστοιχεί αριθμητικά στο βάρος που πρέπει να ληφθεί, ώστε η  $R$  να είναι 1% σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68% ή (ισοδύναμα) η σχετική τυπική δειγματική απόκλιση είναι 1%. Η τιμή  $K_s$  εξαρτάται από τον τύπο του δειγματοληπτούμενου υλικού και μπορεί να εκτιμηθεί από σειρές μετρήσεων με διάφορες τιμές  $W$  και την εκτίμηση της  $\sigma_a$  κάθε σειράς μετρήσεων.

Εάν είναι γνωστή η τιμή  $K_s$  για δεδομένο υλικό, μπορεί να υπολογισθεί η ελάχιστη ποσότητα  $W$  που θα χρειασθεί, ώστε η αντίστοιχη σχετική δειγματική τυπική απόκλιση να μην υπερβαίνει μια επιθυμητή τιμή  $R\%$ . Τυπικό παράδειγμα εφαρμογής της προηγούμενης εξίσωσης δείχνεται στο σχήμα 2.2., όπου φαίνεται η διασπορά μετρήσεων ραδιενέργειας  $Na^{24}$  το οποίο

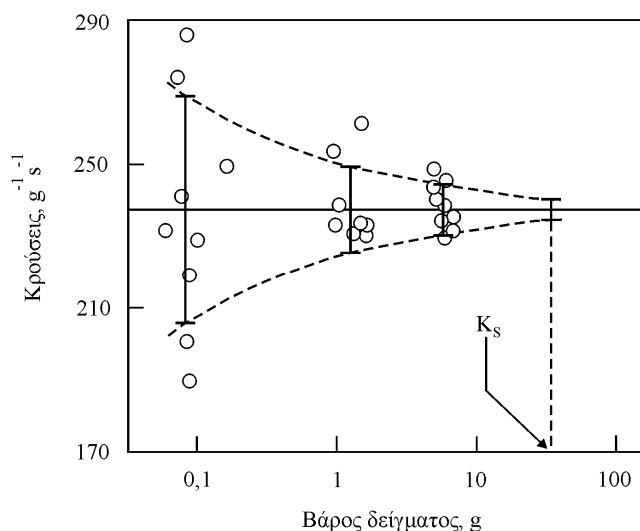
<sup>1</sup> Εννοείται πως μικροδιακυμάνσεις στην ποσότητα του λαμβανόμενου δείγματος (π.χ. 1,0 - 1,5 g) δεν αλλοιώνουν σημαντικά τη δειγματική τυπική απόκλιση.

<sup>2</sup> C.O. Ingamells, P. Switzer, *Talanta*, **20**, 547 (1973); C.O. Ingamells, *Talanta*, **21**, 141 (1974); **23**, 263 (1976).

είχε προστεθεί ως ιχνηθέτης ομοιογένειας σε ομοιογενοποιημένο ήπαρ, στα πλαίσια μιας μελέτης σταθερότητας και ομοιογένειας πρότυπων δειγμάτων βιολογικών υλικών στο NBS<sup>3</sup>.



**Σχήμα 2-1.** Διαγράμματα κατανομής των τιμών της μετρούμενης (χωρίς σφάλμα) ιδιότητας X (π.χ. % περιεκτικότητα σε ένα συστατικό) σε αντικείμενα: α) μεγάλης, β) μέτριας και γ) μικρής ανομοιογένειας, για δύο διαφορετικές ποσότητες χρησιμοποιούμενου δείγματος  $W_1$ ,  $W_2$  ( $W_2 \gg W_1$ ). Όσο μεγαλύτερη η ανομοιογένεια του δείγματος, τόσο αναμένεται -σε γενικές γραμμές- μικρότερη διασπορά στις λαμβανόμενες τιμές με αύξηση της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου δείγματος.



**Σχήμα 2-2.** Διασπορά αναλυτικού σήματος (ραδιενεργές κρούσεις / μονάδα μάζας) δειγμάτων ομοιογενοποιημένου ήπατος για διάφορα βάρη δείγματος.

Από το σχήμα 2-2 φαίνεται ότι η ποσότητα δείγματος, η οποία απαιτείται για να επιτευχθεί δειγματική σχετική τυπική απόκλιση 1% (δηλ.  $\pm 2,4$  κρούσεις  $g^{-1} s^{-1}$ ) είναι περίπου 35 g. Για ένα δείγμα 1 g, η αβεβαιότητα λόγω ανομοιογένειας θα είναι περίπου 5%.

### 2.3. Σταθερά δειγματοληψίας Visman

Ο Visman ανέπτυξε θεωρία δειγματοληψίας λαμβάνοντας υπόψη πιθανές διαχωριστικές τάσεις. Η πειραματικώς προσδιοριζόμενη δειγματική διακύμανση συσχετίζεται με δύο σταθερές, τη **σταθερά ομοιογένειας** (homogeneity constant) A, που είναι παρόμοια με τη σταθερά Ingamell και τη **σταθερά διαχωρισμού** (segregation constant) B, με την εξίσωση:

$$s_s^2 = \frac{A}{wn_s} + \frac{B}{n_s} \quad (2-2)$$

<sup>3</sup> S. H. Harrison and R. Zeisler, NBS Internal Report 80-2164, C. W. Reimann, R. A. Velapoldi, L. B. Hagan, and J. K. Taylor, Eds, U.S. National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1980, p 66.

όπου  $w n_s$  είναι η ολική ποσότητα  $n_s$  δειγμάτων. Εάν δεν υπάρχουν διαχωριστικές τάσεις στο δειγματοληπτούμενο υλικό θα είναι  $B = 0$ , οπότε η Εξίσωση 2-2 αποκτά τη μορφή της εξίσωσης Ingamells. Εφόσον είναι  $R = 100 s_s / \bar{x}$ , η σταθερά δειγματοληψίας του Ingamells συνδέεται με τη σταθερά ομοιογένειας του Visman με τη σχέση:

$$A = 10^{-4} \bar{x}^2 K_s \quad (2-3)$$

Οι σταθερές  $A$  και  $B$  μπορούν να υπολογισθούν πειραματικά με τη διενέργεια δύο σειρών μετρήσεων, μία με μικρά δείγματα και μία με μεγάλα. Υπολογίζονται οι δειγματικές διακυμάνσεις  $s_s^2$  για καθεμία από τις δύο σειρές, οπότε από τα δύο ζεύγη τιμών (βάρους, δειγματικής διακύμανσης) και την Εξίσωση 2-2, καταστρώνεται σύστημα δύο εξισώσεων - δύο αγνώστων, το οποίο παρέχει ως λύση τις τιμές  $A$  και  $B$ .

Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή  $B$ , τόσο μεγαλύτερος πρέπει να είναι ο αριθμός των επιμέρους δειγμάτων, ώστε η δειγματική διακύμανση να κρατηθεί σε χαμηλά επίπεδα.

#### 2.4. Ελάχιστος αριθμός δειγμάτων

**Δείγματα κανονικής κατανομής.** Εάν το υπό δειγματοληψία υλικό δεν είναι ομοιογενές ή το διατιθέμενο δείγμα δεν είναι αντιπροσωπευτικό, πρέπει να πραγματοποιηθεί ένας αριθμός προσδιορισμών σε πολλά επιμέρους δείγματα υλικού, που θεωρούνται ως “μονάδες”. Το σύνολο της ποσότητας κάθε “μονάδας” υφίσταται τις προβλεπόμενες από το αναλυτικό πρωτόκολλο διαδικασίες (π.χ. σύντηξη, διαλυτοποίηση, απόσταξη, εκχύλιση).

Ο αριθμός των δειγμάτων  $n_s$ , που πρέπει να ληφθούν και να αναλυθούν από ένα υλικό με δειγματική διακύμανση  $s_s^2$  και με μέση περιεκτικότητα  $\bar{x}$  για να επιτευχθεί σε καθορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης μια σχετική τυπική απόκλιση  $R$ , μπορεί να εκτιμηθεί από την εξίσωση:

$$n_s = \frac{t_{\text{theor}}^2 S_s^2}{R^2 \bar{x}^2} \quad (2-4)$$

Εάν υπάρχει δυνατότητα εισαγωγής στην ανάλυση της συνολικής ποσότητας  $n_s$  “μονάδων”, τότε οι  $n_s$  μετρήσεις μπορούν να αντικατασταθούν από μία και μόνη ανάλυση. Τούτο από στατιστική άποψη είναι ισοδύναμο, εφόσον πάντοτε το αναλυτικό τυχαίο σφάλμα είναι μηδενικό ή (στην πράξη) αν  $s_s^2 \gg s_a^2$  ( $s_a^2$ : αναλυτική διακύμανση). Τονίζεται ότι κάτι τέτοιο δεν είναι πάντοτε εφικτό για πολλές αναλυτικές τεχνικές, λόγω αδυναμίας χειρισμού και επεξεργασίας μεγαλύτερης ποσότητας δείγματος.

Οι τιμές  $s_s^2$  και  $\bar{x}$  μπορούν να εκτιμηθούν από προκαταρκτικές μετρήσεις.  $t_{\text{theor}}$  είναι η θεωρητική τιμή του  $t$  (Student's  $t$ ) στο δεδομένο επίπεδο εμπιστοσύνης και για  $n_s - 1$  βαθμούς ελευθερίας<sup>4</sup>.

Το παράδοξο και η δυσκολία με την Εξίσωση 2-4 έγκειται στο ό,τι η τιμή  $t_{\text{theor}}$  εξαρτάται από την προς υπολογισμό ποσότητα  $n_s$ . Η δυσκολία αίρεται ως εξής: Αρχίζουμε τον υπολογισμό (π.χ. για διάστημα εμπιστοσύνης 95%) με την τιμή 1,960, δηλ. θεωρούμε αρχικά ότι απαιτείται άπειρος αριθμός δειγμάτων [οπότε  $t_{\text{theor}} = 1,645$  και 2,576 για στάθμες εμπιστοσύνης 90% και 99%, αντίστοιχα (βλέπε πίνακες τιμών  $t$ )]. Υπολογίζεται από την Εξίσωση 2-4

<sup>4</sup> Η εξίσωση, ως έχει, ισχύει για την περίπτωση που η ποσότητα δείγματος είναι ουσιαστικά απεριόριστη και κάθε “μονάδα” αποτελεί ένα ελάχιστο κλάσμα του συνολικά διατιθέμενου δείγματος. Εάν τούτο δεν ισχύει (και τούτο δεν αποτελεί ιδιαίτερα σπάνια περίπτωση) τότε πρέπει να εφαρμοσθεί μία διόρθωση γνωστή ως **διόρθωση πεπερασμένου πληθυσμού** (finite population correction), με την εισαγωγή στον παρανομαστή της εξίσωσης (2-4) του συντελεστή  $(1 - n/N)^{1/2}$ .



ο αριθμός  $n_s$ . Στη συνέχεια υπολογίζεται η τιμή  $t_{\text{theor}}$  που αντιστοιχεί στον νέο αριθμό  $n_s$ . Η επαναληπτική (iterative) διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρις ότου σταθεροποιηθεί η τιμή  $n_s$ .

Η Εξίσωση 2-4 μπορεί να χρησιμοποιηθεί, εάν η κατανομή της προσδιοριζόμενης ουσίας στο δείγμα είναι κανονική (Gauss) και πάντοτε για δεδομένο μέγεθος “μονάδας”, αφού η τυπική απόκλιση εξαρτάται από το μέγεθος του δείγματος.

**Παράδειγμα 2-1.** Υλικό περιέχει ουσία X σε αναλογία περίπου 10 mg/g. Η τυπική απόκλιση του υλικού έχει εκτιμηθεί στο 0,1 mg/g για δείγμα 1 g. Πόσα δείγματα 1 g πρέπει να αναλυθούν, ώστε τα όρια εμπιστοσύνης να είναι  $\pm 1\%$  ( $R=0,01$ ) σε στάθμη εμπιστοσύνης 95%.

**Λύση.** Θεωρώντας αρχικά ότι απαιτούνται άπειρες μετρήσεις έχουμε την πρώτη εκτίμηση του  $n_s$  με βάση την Εξίσωση 2-4 και  $t_{\text{theor}} = 1,96$ :

για $v = \infty$	είναι:	$n_s = (1,96^2 \times 0,1^2) / (0,01^2 \times 10^2) = 3,84 \approx 4$
για $v = 4 - 1$	είναι	$n_s = (3,182^2 \times 0,1^2) / (0,01^2 \times 10^2) = 10,12 \approx 10$
για $v = 10 - 1$	είναι	$n_s = (2,262^2 \times 0,1^2) / (0,01^2 \times 10^2) = 5,12 \approx 5$
για $v = 5 - 1$	είναι	$n_s = (2,776^2 \times 0,1^2) / (0,01^2 \times 10^2) = 7,71 \approx 8$
για $v = 8 - 1$	είναι	$n_s = (2,365^2 \times 0,1^2) / (0,01^2 \times 10^2) = 5,59 \approx 6$
για $v = 6 - 1$	είναι	$n_s = (2,571^2 \times 0,1^2) / (0,01^2 \times 10^2) = 6,61 \approx 7$
για $v = 7 - 1$	είναι	$n_s = (2,447^2 \times 0,1^2) / (0,01^2 \times 10^2) = 5,98 \approx 6$

εδώ τερματίζονται οι επαναλήψεις εφόσον το αποτέλεσμα επανήλθε σε προηγούμενη τιμή.

Επομένως πρέπει να χρησιμοποιηθούν **6 δείγματα**. [Έλεγχος: τα όρια εμπιστοσύνης για  $n=6$  είναι:  $\pm t_{\text{theor}s} / \sqrt{n_s} = \pm 2,571 \times 0,1 / \sqrt{6} = \pm 0,105$  ή  $\pm (0,105 \times 100/10) = \pm 1,05\%$  όπως ζητήθηκε στην εκφώνηση (για  $n_s = 7$  θα υπολογιζόταν:  $\pm 0,89\%$ ].

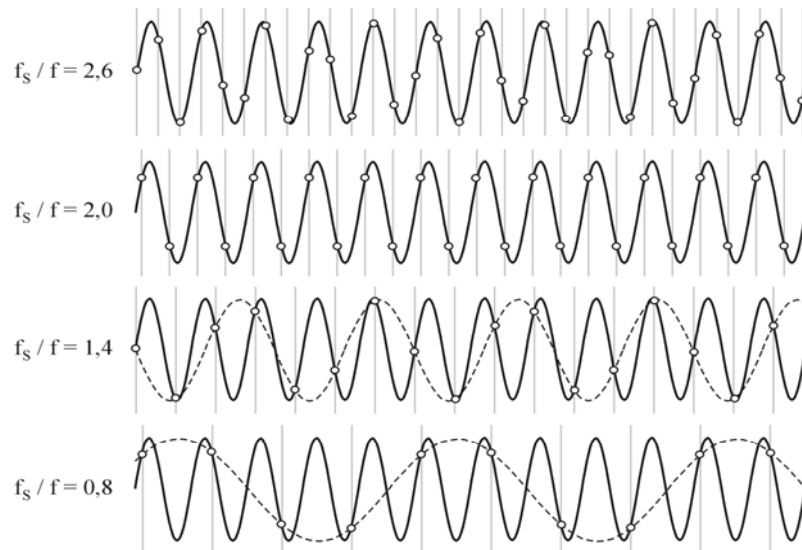
## 2.2 Τυχαία δειγματοληψία

Κατά την τυχαία δειγματοληψία, δείγματα λαμβάνονται από τον ολικό πληθυσμό του υλικού M. Η μόνη απαίτηση είναι το να είναι ίδια η πιθανότητα λήψης δείγματος, από οποιοδήποτε σημείο του δείγματος. Η διάσταση του χρόνου δεν λαμβάνεται υπόψη, δηλ. το υλικό είναι σταθερό ως προς τη σύνθεση και δεδομένο (π.χ. δεν υπάρχει συνεχής εναλλαγή του). Τυπικό παράδειγμα θα μπορούσε να είναι ένα φορτίο κονιοποιημένου υλικού, χωρίς διαστρωματώσεις και βαθμίδες περιεκτικότητας.

Η τυχαιότητα της δειγματοληψίας στον χώρο ή στον χρόνο επιβάλλεται να γίνεται με τη βοήθεια τυχαίων αριθμών λαμβανόμενων είτε από πίνακες τυχαίων αριθμών, ή και με τη βοήθεια υπολογιστών οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να παράγουν σειρές ψευδοτυχαίων (pseudorandom) αριθμών. Η περιοδικότητα της δειγματοληψίας πρέπει να αποφεύγεται συστηματικά. Για παράδειγμα το να δειγματοληπτείται ένα φορτίο ορυκτού με λήψη δόσεων ανά 1 m κατά μήκος του βαγονιού στο οποίο μεταφέρεται ή η παραλαβή ενός σάκου λιπάσματος ανά 100 ή η λήψη ύδατος ποταμού κάθε π.χ. 2 ώρες, είναι μια τακτική η οποία μπορεί να οδηγήσει σε δείγματα με συστηματικά σφάλματα.

Οι λόγοι μπορούν απλά να αποδοθούν σε είδος “συμβολής” της χωροχρονικής περιοδικότητας δειγματοληψίας με χωροχρονική περιοδικότητα μιας παραγωγικής διαδικασίας, μιας διαδικασίας ρύπανσης κ.λπ., έστω και αν οι περίοδοι (δειγματοληψίας / πηγής αλλοίωσης παρακολουθούμενου χαρακτηριστικού) διαφέρουν μεταξύ τους. Η συμβολή των δύο περιοδικών πράξεων αναπόφευκτα θα οδηγήσει σε κάποια περιοδικότητα (με διαφορετική ενδεχομένως περίοδο) της μετρούμενης παραμέτρου. Ανάλογα φαινόμενα εμφανίζονται στη δειγματοληψία σημάτων, όπου σύμφωνα με το θεώρημα δειγματοληψίας του Nyquist (από τη θεωρία σημάτων): “Η ελάχιστη συχνότητα δειγματοληψίας ενός σήματος, που δεν εισάγει παραμόρφωση στην υπάρχουσα σε αυτό πληροφόρηση, είναι διπλάσια από τη συχνότητα της πλέον υψί-

συχνής συνιστώσας του”. Στο επόμενο σήμα δείχνεται το πώς είναι δυνατόν να εκληφθεί ως διαφορετική η συχνότητα ημιτονικού σήματος (πραγματικής συχνότητας  $f$ ), εάν η δειγματοληψία του πραγματοποιείται σε συχνότητα μικρότερη της κρίσιμης (δειγματοληπτούμενου σε συχνότητα μικρότερη της κρίσιμης ( $2f$ )).



**Σχήμα 2.3** Δειγματοληψία ημιτονικού σήματος συχνότητας  $f$  σε διαφορετικές συχνότητες  $f_s$ . Με διακεκομμένες γραμμές απεικονίζεται η δημιουργούμενη ψευδής συνιστώσα στις περιπτώσεις που είναι  $f_s/f < 2$ .

Εάν πρόκειται να αναλυθεί μια ποσότητα δείγματος με δειγματική διακύμανση  $\sigma_s^2$  και η αναλυτική διακύμανση της μέτρησης είναι  $\sigma_a^2$ , τότε σύμφωνα με τους κανόνες διάδοσης τυχαίου σφάλματος (ενότητα Β), η διακύμανση της συνολικής αναλυτικής διαδικασίας  $\sigma_o^2$  θα είναι:

$$\sigma_o^2 = \sigma_s^2 + \sigma_a^2 \quad (2-5)$$

Εάν γενικευθεί η προηγούμενη περίπτωση ως εξής:  $n_s$  ποσότητες δείγματος (ιδανικά ίδιου, πρακτικά περίπου μεγέθους) αναλυθούν το καθένα  $n_a$  φορές και εξαχθεί το μέσο αναλυτικό αποτέλεσμα, η ολική διακύμανση της συνολικής της διαδικασίας,  $\sigma_o^2$ , θα παρέχεται από τη σχέση :

$$\sigma_o^2 = \frac{\sigma_s^2}{n_s} + \frac{\sigma_a^2}{n_s n_a} \quad (2-6)$$

Η Εξίσωση 2-6 προκύπτει ως αποτέλεσμα της θεωρίας διάδοσης τυχαίου σφάλματος και της τυπικής απόκλισης μέσης τιμής<sup>5,6</sup>.

<sup>5</sup> Από την Εξίσωση 2-6 μπορεί κανείς να εκτιμήσει τις τιμές  $\sigma_s^2$  και  $\sigma_a^2$  (π.χ. για σταθερή τιμή  $n_s$  και διάφορες τιμές  $n_a$ , γραφική παράσταση της ποσότητας  $n_s \sigma_o^2$  ως συνάρτηση του  $1/n_a$  θα αποδίδεται από ευθεία με κλίση ίση προς  $\sigma_a^2$  και τομή επί την αρχή ίση προς  $\sigma_s^2$ ).

<sup>6</sup> Η Εξίσωση 2-8 καθίσταται πιο ρεαλιστική με την εισαγωγή της στατιστικής Student, εάν δεν είναι γνωστές οι τιμές  $\sigma_s^2$  και  $\sigma_a^2$ , αλλά είναι διαθέσιμες οι αντίστοιχες “εκτιμητρίες” τους  $s_s^2$  και  $s_a^2$ , ως αποτελέσματα περιορισμένου αριθμού παρατηρήσεων. Στην περίπτωση αυτή η Εξίσωση 2-8 αποκτά τη μορφή:

$$e^2 = \frac{t^2 s_s^2}{n_s} + \frac{t^2 s_a^2}{n_s n_a}$$

Η Εξίσωση 2-6 μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα για τον σχεδιασμό τυχαίας δειγματοληψίας. Υποθέτοντας, ότι

$$\sigma_a^2 = \alpha \sigma_s^2 \quad (2-7)$$

η Εξίσωση 2-6 μπορεί να γραφεί ως:

$$\sigma_o^2 = \frac{\sigma_s^2}{n_s} + \frac{\alpha}{n_a} \left( \frac{\sigma_s^2}{n_s} \right) \quad (2-8)$$

Από την Εξίσωση 2-8 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Για δεδομένες τιμές  $\alpha$ ,  $n_s$  και  $n_a$ , η ολική διακύμανση αυξάνει με αύξηση της διακύμανσης του δείγματος  $\sigma_s^2$ .
2. Για δεδομένο συνολικό αριθμό αναλύσεων, που αντιπροσωπεύεται από το γινόμενο  $n_a n_s$ , και χωρίς να λάβει κανείς υπόψη του βελτιστοποίηση του κόστους, η διαδικασία τυχαίας δειγματοληψίας πρέπει να σχεδιάζεται για ένα λογικά μεγάλο αριθμό  $n_s$ . Για παράδειγμα, για ένα σύνολο 12 αναλύσεων είναι προτιμότερο να ληφθούν 6 δείγματα και στο καθένα να πραγματοποιηθούν 2 αναλύσεις, παρά να ληφθούν 4 δείγματα και στο καθένα να πραγματοποιηθούν 3 αναλύσεις.
3. Η ολική διακύμανση είναι γραμμική συνάρτηση του  $\alpha$ . Όταν το  $\alpha$  είναι πολύ μικρό, δηλαδή όταν η διακύμανση της ανάλυσης είναι πολύ μικρότερη από τη δειγματική διακύμανση, ο όρος  $(\alpha/n_a)(\sigma_s^2/n_s)$  είναι αμελητέος συγκρινόμενος με τον όρο  $\sigma_s^2/n_s$ . Στις περιπτώσεις αυτές κάθε προσπάθεια μείωσης της διακύμανσης του αναλυτικού προσδιορισμού  $\sigma_a^2$  δεν έχει νόημα. Με βάση αυτά ισχύει ο ακόλουθος πρακτικός κανόνας:

#### Πρακτικός κανόνας στην τυχαία δειγματοληψία

Εάν η διακύμανση της αναλυτικού προσδιορισμού είναι ίση ή μικρότερη από το 1/3 της διακύμανσης του δείγματος, τότε κάθε προσπάθεια μείωσης του αναλυτικού σφάλματος με χρήση ακριβότερων ή περισσότερο εξελιγμένων αναλυτικών τεχνικών δεν έχει νόημα.

Εάν η δειγματική διακύμανση είναι μεγάλη και δεν υπάρχει τρόπος παραπέρα βελτίωσής της, τότε είναι προτιμότερο να αναζητηθεί μια ταχεία, πρόχειρη και περιορισμένης ακρίβειας αναλυτική τεχνική και να πραγματοποιηθούν, όσο το δυνατόν περισσότερες δειγματοληψίες και μετρήσεις. Αυτός είναι ο μόνος πρακτικός τρόπος ελάττωσης της αβεβαιότητας αξιολόγησης της ποιότητας του εξεταζόμενου υλικού.

**Ελαχιστοποίηση κόστους.** Η Εξίσωση 2-8 μπορεί να εξετασθεί και από άποψη μείωσης του λόγου **κόστος/όφελος** (cost/benefit). Υποθέτοντας ότι το κόστος δειγματοληψίας (κόστος δείγματος + κόστος διαδικασίας, αποθήκευσης κ.λπ.) είναι  $C_s$  και το κόστος του αναλυτικού προσδιορισμού είναι  $C_a$ , τότε το ολικό κόστος  $C$  για  $n_s$  τυχαία δείγματα και  $n_a$  ο αριθμός των αναλύσεων ανά δείγμα, θα είναι:

$$C = n_s C_s + n_s n_a C_a \quad (2-9)$$

Λαμβάνοντας υπόψη, την Εξίσωση 2-8, τότε η Εξίσωση 2-9 γίνεται:

---

Με την ως άνω τροποποιημένη εξίσωση (εφόσον χρησιμοποιηθεί η κατά περίπτωση τιμή  $t$  λαμβάνοντας υπόψη τους βαθμούς ελευθερίας και σε ένα επίπεδο εμπιστοσύνης, π.χ. 95%) μπορεί κανείς να αναφέρει ότι σε αυτό το επίπεδο εμπιστοσύνης, η ολική αναλυτική διακύμανση δεν θα είναι μεγαλύτερη από  $e^2$ . Ανάλογες τροποποιήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν και στις εξισώσεις που προκύπτουν από την εξίσωση (2-8).

$$C = \left( \frac{\sigma_s^2}{\sigma_o^2} + \frac{\sigma_a^2}{\sigma_o^2 n_a} \right) (C_s + n_a C_a) \quad (2-10)$$

Με διαφόριση της Εξίσωσης 2-10 ως προς  $n_a$  και με εξίσωση της λαμβανόμενης παραγώγου  $dC/dn_a$  με το μηδέν, μπορεί κανείς να υπολογίσει τον αριθμό των αναλύσεων, που θα πρέπει να πραγματοποιηθεί σε κάθε δείγμα για να ελαχιστοποιηθεί το κόστος και με σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους (διακυμάνσεις). Έτσι, προκύπτει:

$$n_a = \frac{\sigma_a}{\sigma_s} \left( \frac{C_s}{C_a} \right)^{1/2} \quad (2-11)$$

και ο αριθμός των δειγμάτων που απαιτούνται είναι

$$n_s = \frac{\sigma_s^2 + \frac{\sigma_a^2}{n_s}}{\sigma_o^2} \quad (2-12)$$

**Παράδειγμα 2-2.** Η σχετική δειγματική τυπική απόκλιση φορτίου εμπλουτισμένου ορυκτού νιοβίου είναι 2,7% για δείγματα βάρους 1 kg. Τα δείγματα αυτά μετά τη λήψη κονιοποιούνται και ομοιογενοποιούνται στο εργαστήριο πρακτικά πλήρως. Τυποποιημένη φωτομετρική μέθοδος προσδιορισμού νιοβίου σε δείγμα παρουσιάζει σχετική τυπική απόκλιση 0,7%. Να υπολογισθεί η σχετική τυπική απόκλιση των ακόλουθων διαδικασιών δειγματοληψίας - ανάλυσης στις εξής περιπτώσεις:

- α) Λαμβάνονται 3 δείγματα και στο καθένα (μετά τη διαδικασία πλήρους ομοιογενοποίησης) πραγματοποιούνται 8 σταθμικοί προσδιορισμοί.
- β) Λαμβάνονται 12 δείγματα και στο καθένα (μετά τη διαδικασία πλήρους ομοιογενοποίησης) πραγματοποιούνται 2 σταθμικοί προσδιορισμοί.
- γ) Αν το συνολικό κόστος του δείγματος (αξία ορυκτού, κόστος δειγματοληψίας, κόστος μεταφοράς, φύλαξης και περαιτέρω ομοιογενοποίησης) είναι 500 EU/δείγμα και το κόστος ενός προσδιορισμού είναι 10 EU/προσδιορισμό, ποια θα είναι η άριστη σχεδίαση ώστε με το ελάχιστο δυνατό κόστος να επιτευχθεί ολική επαναληψιμότητα 1,0%;
- δ) Ποιο είναι το κόστος της παραπάνω άριστης σχεδίασης;

**Λύση.** Η επί τοις εκατό σχετική απόκλιση θεωρείται ως “κανονικοποιημένη” (ως προς τις απόλυτες ποσότητες) τυπική απόκλιση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει σε όλους τους υπολογισμούς:

α) Με βάση την Εξίσωση 2-8 είναι:  $\sigma_o = [ (2,7)^2 / 3 + 0,7^2 / (3 \times 8) ]^{1/2} = 1,56\%$

β) Ως άνω:  $\sigma_o = [ (2,7)^2 / 12 + 0,7^2 / (12 \times 2) ]^{1/2} = 0,792\%$

γ) Με βάση την Εξίσωση 2-11 είναι:  $n_a = (0,7 / 2,7) \times (500 / 10)^{1/2} = 1,83 \approx 2$

και από την Εξίσωση 2-12 είναι:  $n_s = [ 2,7^2 + (0,7^2 / 2) ] / 1,2^2 = 5,23 \approx 5$

Επομένως ο άριστος σχεδιασμός έχει ως εξής: Πρέπει να ληφθούν **5 δείγματα** και να πραγματοποιηθούν **2 μετρήσεις/δείγμα** (συνολικά 10 μετρήσεις).

**[Παρατήρηση:** Με εφαρμογή της Εξίσωσης 2-8 στον παραπάνω σχεδιασμό προκύπτει:  $\sigma_o = [ (2,7)^2 / 5 + 0,7^2 / (5 \times 2) ]^{1/2} = 1,23\%$ . Το ότι η  $\sigma_o$  εμφανίζεται λίγο μεγαλύτερη από την επιθυμητή 1,2% είναι προφανές ότι οφείλεται στις στρογγυλοποιήσεις των υπολογισθεισών τιμών  $n_a$  και  $n_s$  στις πλησιέστερες ακέραιες]

δ) Το ολικό κόστος του παραπάνω σχεδιασμού είναι:  $C = (5 \text{ δείγματα}) \times (500 \text{ EU/ δείγμα}) + (10 \text{ μετρήσεις}) \times (10 \text{ EU/μέτρηση}) = 2600 \text{ EU}$

### 2.3. Κατά στρώσεις δειγματοληψία

Στην **κατά στρώσεις** (η **διαστρωματοποιημένη**) **δειγματοληψία** (stratified sampling) το υπό εξέταση αντικείμενο διαιρείται σε στρώσεις και ακολουθεί τυχαία δειγματοληψία. Κάθε στρώση δειγματοληπτείται τυχαία. Η ολική διακύμανση περιγράφεται με εξίσωση ανάλογη της Εξίσωσης 2-8:

$$\sigma_o^2 = \frac{\sigma_b^2}{n_b} + \frac{\sigma_s^2}{n_b n_s} + \frac{\sigma_a^2}{n_b n_s n_a} \quad (2-13)$$

όπου  $n_b$  είναι ο αριθμός των δειγματοληπτηθεισών στρώσεων,  $\sigma_b^2$  είναι η **διακύμανση μεταξύ των στρώσεων** (between strata variance),  $n_s$  είναι ο αριθμός δειγμάτων ανά στρώση και  $\sigma_s^2$  είναι η **διακύμανση εντός κάθε στρώσης** (within strata variance). Εάν η διακύμανση μεταξύ των στρώσεων είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη διακύμανση εντός κάθε στρώσης, επιβάλλεται πάντοτε η κατά στρώσεις δειγματοληψία.

Η Εξίσωση 2-13 δεν επιδέχεται μία και μόνη λύση ως προς τους αριθμούς δειγμάτων  $n_s$ ,  $n_b$  και επαναλαμβανόμενων αναλύσεων ανά δείγμα  $n_a$ . Εάν το σχετικό κόστος επιλογής στρώσης είναι  $C_b$ , το κόστος δειγματοληψίας σε κάθε στρώση είναι  $C_s$  και το κόστος ανάλυσης κάθε δείγματος είναι  $C_a$ , το ολικό κόστος της συνολικής διαδικασίας θα είναι:

$$C = n_b C_b + n_b n_s C_s + n_b n_s n_a C_a \quad (2-14)$$

Για σταθερές διακυμάνσεις, οι άριστες τιμές  $n_b$ ,  $n_s$  και  $n_a$  που ελαχιστοποιούν το ολικό κόστος  $C$  είναι:

$$n_b = \frac{\sigma_b (\sigma_b C_b^{1/2} + \sigma_s C_s^{1/2} + \sigma_a C_a^{1/2})}{\sigma_o C_b^{1/2}} \quad (2-15)$$

$$n_s = \frac{\sigma_s}{\sigma_b} \left( \frac{C_b}{C_s} \right)^{1/2} \quad (2-16)$$

$$n_a = \frac{\sigma_a}{\sigma_s} \left( \frac{C_s}{C_a} \right)^{1/2} \quad (2-17)$$

### 3. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΟΜΟΙΟΓΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Το απλούστερο μαθηματικό μοντέλο ανομοιογενούς υλικού είναι το δυαδικό μοντέλο του Benedetti-Richler, το οποίο περιγράφεται στη συνέχεια, όπως και η επέκτασή του σε πιο ρεαλιστικές καταστάσεις.

#### 3.1. Εξίσωση Bernoulli

Το μοντέλο του Benedetti-Richler βασίζεται στη διωνυμική κατανομή και στις ιδιότητές της, που παρουσιάζονται εδώ συνοπτικά.

Έστω ότι έχουμε μίγμα ισομεγεθών σωματιδίων Α και Β, στο οποίο η περιεκτικότητα % σε σωματίδια Α είναι  $p \times 100\%$  και επομένως σε σωματίδια Β είναι  $q \times 100\%$ , όπου  $p + q = 1$ .

Αν συλλεχθούν από το μίγμα αυτό πολλά δείγματα, το καθένα αποτελούμενο από  $n$  σωματίδια, και μετρηθεί ο αριθμός των σωματιδίων Α στο καθένα από αυτά, προφανώς η μέση τιμή τους θα είναι  $np$ , ενώ η τυπική απόκλιση των μετρήσεων των σωματιδίων Α (όπως και των σωματιδίων Β) και επομένως η δειγματική τυπική απόκλιση θα παρέχεται από την εξίσωση Bernoulli:

$$\sigma_s = \sqrt{npq} = \sqrt{np(1-p)} \quad (3-1)$$

και επομένως η σχετική τυπική απόκλιση επί τοις εκατό θα είναι

$$(\sigma_s)_r \% = \frac{\sigma_s}{np} \times 100 = \sqrt{\frac{1-p}{np}} \times 100 \quad (3-2)$$

Αντίστοιχα, ο αριθμός των απαιτούμενων σωματιδίων στο δείγμα για να επιτύχουμε δεδομένη σχετική τυπική απόκλιση  $(\sigma_s)_r \%$  (επί τοις εκατό), με αναδιάταξη της προηγούμενης εξίσωσης, προκύπτει ότι παρέχεται από την εξίσωση

$$n = \frac{1-p}{p(\sigma_s)_r \%^2} \times 10000 \quad (3-3)$$

**Παράδειγμα 3-1.** Υποθέτουμε ότι έχουμε μίγμα αποτελούμενο από δύο είδη σωματιδίων Α και Β ίδιου μεγέθους και σχήματος, αλλά διαφορετικού χρώματος (ώστε να διακρίνονται μεταξύ τους). Έστω ότι η περιεκτικότητα του μίγματος σε σωματίδια Α είναι 40%, οπότε σε σωματίδια Β θα είναι  $100 - 40 = 60\%$ . Από πόσα σωματίδια θα πρέπει να αποτελούνται δείγματα του μίγματος, ώστε μια ομάδα απαριθμήσεων των σωματιδίων Α στο καθένα από τα δείγματα αυτά να παρουσιάζει σχετική τυπική απόκλιση ίση προς 2%;

**Λύση.** Χρησιμοποιώντας την τελευταία εξίσωση θα έχουμε

$$n = \frac{1 - 0,4}{0,4 \times 2,0^2} \times 10000 = 3750 \quad (3-4)$$

Προφανώς, εάν είναι γνωστό το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων και εάν είναι γνωστή η πυκνότητα του κάθε είδους, ο ζητούμενος αριθμός των σωματιδίων μπορεί άμεσα να μεταφραστεί σε βάρος δείγματος, δεδομένου ότι είναι ασυγκρίτως απλούστερη διαδικασία η ζύγιση ενός δείγματος, παρά η απαρίθμηση των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται.

### 3.2. Μοντέλο Benedetti-Pichler

Υποθέτουμε ότι ο εξεταζόμενος πληθυσμός είναι ένα μίγμα δύο ειδών κυβικών σωματιδίων ίσων διαστάσεων των A και B με ακμή  $u$  και ίδιας πυκνότητας  $\rho$ . Η επί τοις εκατό αναλογία κατά βάρος στο μίγμα των A και B είναι  $w_A$  και  $w_B$ , αντίστοιχα. Για επιπλέον απλούστευση θεωρούμε ότι το προς προσδιορισμό υλικό X υπάρχει μόνο στα σωματίδια A και σε επί τοις εκατό αναλογία κατά βάρος  $x_A$ . Από το μίγμα αυτό χρησιμοποιείται ποσότητα βάρους  $w$  για χημική ανάλυση. Η δειγματική διακύμανση του υλικού (για το βάρος αυτό) είναι  $\sigma_s^2$ .

Στο συγκεκριμένο μοντέλο, ο αριθμός των σωματιδίων σε βάρος  $w$  είναι  $n = w/\rho u^3$ , ενώ η επί τοις εκατό πιθανότητα για ένα τυχαίο σωματίδιο να είναι A ή B συμπίπτει με την αντίστοιχη επί τοις εκατό περιεκτικότητα:  $p\% = w_A \%$  και  $q\% = w_B \% = (100 - w_A)\%$ , οπότε η διακύμανση  $\sigma_s^2$  ( $\sigma_{s(\sigma_{\omega\mu})}$ : σε αριθμό σωματιδίων) θα είναι:

$$\sigma_{s(\sigma_{\omega\mu})}^2 = \frac{w \times w_A \times (100 - w_A)}{\rho u^3 \times 10000} \quad (3-5)$$

Η τυπική απόκλιση επί τοις εκατό ως προς το συστατικό X θα είναι:

$$\sigma_s = \frac{\sigma_{s(\sigma_{\omega\mu})}}{w/\rho u^3} \times 100 \quad (3-6)$$

Για την απλούστερη περίπτωση, εκείνη όπου το σωματίδιο A είναι (στο σύνολό του) το υπό προσδιορισμό συστατικό (δηλαδή:  $w_A = x$ ), θα έχουμε:

$$\sigma_s^2 = \frac{\rho u^3}{w} x(100 - x) \quad (3-7)$$

Η παραπάνω εξίσωση, αν και προέρχεται από το υπεραπλουστευμένο μοντέλο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η δειγματική διακύμανση για δεδομένο βάρος δείγματος. Είναι προφανές το ότι η δειγματική διακύμανση αυξάνει ραγδαία, όσο αυξάνει το μέγεθος του σωματιδίου και όσο μικρότερο είναι το ποσοστό της ουσίας X.

### 3.3. Επεκτάσεις του μοντέλου Benedetti-Pichler

Για να πλησιάσει περισσότερο την πραγματικότητα το προηγούμενο μοντέλο, δεχόμαστε ότι τα σωματίδια A και B έχουν τώρα διαφορετικές πυκνότητες,  $\rho_A$  και  $\rho_B$ , αντίστοιχα. Ακόμη, δεχόμαστε ότι και τα δύο σωματίδια περιέχουν την ουσία X, το σωματίδιο A σε επί τοις εκατό ποσοστό  $x_A$  και το σωματίδιο B σε επί τοις εκατό ποσοστό  $x_B$ . Με τις επιπλέον αυτές καταστάσεις, η Εξίσωση 3-7 γίνεται:

$$\sigma_s^2 = \frac{\rho_A \rho_B}{\rho} \times \frac{u^3}{w} \times w_A (100 - w_A) \times \left( \frac{x_A - x_B}{100} \right)^2 \quad (3-8)$$

Παρατηρούμε ότι η πυκνότητα  $\rho$ , τώρα αντικαθίσταται από τον λόγο  $\rho_A \rho_B / \rho$ . Ο όρος  $[(x_A - x_B)/100]^2$  είναι ενδεικτικός της ανομοιογένειας του υλικού και προφανώς αν είναι  $x_A = x_B$  δεν τίθεται πλέον θέμα ανομοιογένειας.

Η Εξίσωση 3-8 εμφανίζεται σε διάφορες μορφές στη βιβλιογραφία της αναλυτικής χημείας, με μικρές παραλλαγές στη θεώρηση του μοντέλου. Μια αρκετά συνηθισμένη μορφή είναι η ακόλουθη:

$$\sigma_s^2 = \frac{\rho_A \rho_B^2}{\rho^2} \times \left( \frac{p(1-p)}{n} \right)^{1/2} \times \left( \frac{x_A - x_B}{x} \right)^2 \quad (3-9)$$

Η σταθερά δειγματοληψίας Ingamells μπορεί να υπολογισθεί και εκφρασθεί ως συνάρτηση των παραμέτρων του μοντέλου ως εξής:

$$K_s = R^2 w = \frac{(x_B \rho_B - x_A \rho_A)^2 (x_B - x)(x - x_A) u^3}{\rho_B (x_B - x)(x_B - x_A) + \rho_A (x - x_A)(x_B - x_A)} \times \frac{10^{-8}}{x^2} \quad (3-10)$$

Η εισαγωγή περισσότερων από δύο τύπων σωματιδίων στο μοντέλο περιπλέκει σημαντικά την κατάσταση με την εισαγωγή πολυωνυμικών (πλέον) κατανομών. Για ένα μίγμα που περιέχει  $m$  τύπους σωματιδίων πυκνοτήτων  $\rho_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ), επί τοις εκατό αναλογία κατά βάρος  $w_i$  του συστατικού  $X$ ,  $x_i$  σε κάθε σωματίδιο, τότε η δειγματική διακύμανση παρέχεται από την εξίσωση Wilson:

$$\sigma_s^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \left( \frac{\Delta x_i \rho_i - \Delta x_j \rho_j}{100} \right)^2 \times \left( \frac{w_i w_j}{\rho_i \rho_j} \right) \times \left( \frac{u^3 \rho}{w} \right) \quad (3-11)$$

όπου  $i, j$  αναφέρονται σε οποιοδήποτε ζεύγος από τους  $m$  τύπους σωματιδίων,  $\Delta x_i$  είναι η διαφορά μεταξύ κάθε τιμής επιμέρους ποσοστού  $x_i$  και του γενικού ποσοστού  $x$ . Όλα τα σωματίδια θεωρούνται ότι έχουν τον ίδιο όγκο. Εάν οι πυκνότητες των σωματιδίων διαφέρουν σημαντικά η εξίσωση Wilson ισχύει για σχετικά μικρές  $\sigma_s$ .

### 3.4. Παράγοντες σωματιδιακών ιδιοτήτων - Θεωρία του Gy

Η κλασική θεωρία του Gy αφορά τη δειγματοληψία ετερογενών υλικών με σωματίδια κοκκώδους μορφής. Το απλούστερο μοντέλο που περιγράφεται από την Εξίσωση 3-7 μπορεί να τροποποιηθεί ως εξής, με βάση τη θεωρία του Gy:

$$\sigma_s^2 = \rho u^3 \times (100 - x) \left( \frac{1}{w} - \frac{1}{W} \right) f g l \quad (3-12)$$

ο όρος  $1/w$  της Εξίσωσης 3-7 αντικαθίσταται με τον όρο  $(1/w - 1/W)$ . Αυτή η αντικατάσταση πραγματοποιείται για να ληφθεί υπόψη η επίδραση της μάζας του χονδρικού δείγματος  $W$ , από όπου λαμβάνεται δείγμα βάρους  $w$  (βλέπε Σημείωση 4). Η δειγματική διακύμανση μειώνεται με αύξηση του δείγματος  $w$  και με μείωση του  $W$ . Εάν  $w = W$ , τότε η δειγματική διακύμανση μηδενίζεται (αφού όλο το υλικό εισάγεται στην αναλυτική διαδικασία), ενώ αν είναι  $w \ll W$ , η διαφορά  $(1/w - 1/W)$  αντικαθίσταται από τον όρο  $1/w$ .

Ιδιαίτερη σημασία έχουν οι παράγοντες  $f, g$  και  $l$ , που αποδίδουν συγκεκριμένες ιδιότητες των σωματιδίων, οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια.

**Παράγοντας σχήματος σωματιδίου (particle shape factor),  $f$ .** Για την εξαγωγή της εξίσωσης (3-7), τα σωματίδια θεωρήθηκαν ως κυβικά με όγκο  $u^3$ . Στην πραγματικότητα τα σωματίδια έχουν διάφορα σχήματα και ο παράγοντας  $f$  αποτελεί ένα μέτρο της μέσης διαφοράς των σωματιδίων από το κυβικό σχήμα. Αντιπροσωπεύει τον λόγο του μέσου όγκου των πραγματικών σωματιδίων που έχουν μέγιστη γραμμική διάσταση ίση προς το μέγεθος οπής του κόσκινου. Για τον κύβο είναι  $f = 1,0$ , ενώ για τελείως σφαιρικά σωματίδια είναι  $f = 0,524$  [ $V_{\text{σφαίρας}} / V_{\text{κύβου}} = (4/3)\pi(u/2)^3 / u^3 = \pi/6 = 0,524$ ]. Στις περισσότερες περιπτώσεις δειγμάτων μπορεί να θεωρηθεί ότι  $f = 0,5$ . Για χονδρικά δείγματα που έχουν σωματίδια κάπως ειδικής μορφής (π.χ. σωματίδια χρυσού, υπό μορφή μικρών “λεπιών”) η τιμή του  $f$  μπορεί να είναι μόλις 0,2.

**Παράγοντας σωματιδιακής κατανομής (particle-size distribution factor),  $g$ .** Στο απλό μοντέλο όλα τα σωματίδια θεωρούνται ότι έχουν το ίδιο μέγεθος. Στα πραγματικά μίγματα υπάρχει ποικιλία μεγεθών, που μπορεί να περιγραφεί με μια κατανομή μεγεθών. Ο παράγοντας  $g$  αποδίδει τον λόγο του ορίου μεγαλύτερου μεγέθους προς το όριο μικρότερου μεγέθους. Ιδανικά (ίδια μεγέθη) είναι  $g = 1$ . Στην πραγματικότητα, όταν το χονδρικό δείγμα θραύεται και κονιοποιείται χωρίς κάποια διαδικασία ταξινόμησης κατά μέγεθος, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια τιμή  $g = 0,25$ . Όσο μικραίνει το μέγεθος του σωματιδίου κατά κανόνα αυξάνει η



τιμή του  $g$  (π.χ. για σωματίδια μεσαίου και μικρού μεγέθους μπορούν οι τιμές του  $g$  να είναι 0,50 και 0,75, αντίστοιχα).

**Παράγοντας απελευθέρωσης** (liberation factor),  $I$ . Για το απλούστερο μοντέλο θεωρήθηκε ότι το υλικό αποτελείται από δύο είδη σωματιδίων, A και B. Για την Εξίσωση 3-7 θεωρήθηκε επιπλέον ότι  $w_A = x$  (δηλ. ότι η συνολική μάζα του σωματιδίου A είναι και το υπό προσδιορισμό συστατικό). Στην πραγματικότητα, είναι πολύ πιθανόν τεμάχια του χονδρικού υλικού να περιέχουν και τα δύο είδη σωματιδίων. Κατά τη θραύση του χονδρικού υλικού απελευθερώνονται τα σωματίδια που περιέχουν το υπό προσδιορισμό υλικό. Η διαδικασία και ο βαθμός απελευθέρωσης μπορεί να περιγραφεί με την εισαγωγή του παράγοντα απελευθέρωσης που ορίζεται ως:

$$I = \left( \frac{u_1}{u_2} \right)^{1/2} \quad (3-13)$$

όπου, μετά τη θραύση του τεμαχίου υλικού,  $u_1$  είναι το μέσο μέγεθος των κόκκων που περιέχουν το υπό προσδιορισμό συστατικό και  $u_2$  το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων. Όταν  $u_2 \leq u_1$ , τότε  $I = 1$ , δηλαδή δεν υπάρχει απελευθέρωση. Ο όρος  $I$  μπορεί να εκτιμηθεί μόνο με μικροσκοπική εξέταση και με δοκιμασίες με κόσκινα διαφόρων μεγεθών.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. P. M. Gy, "Sampling of Particulate Materials: Theory and Practice", Elsevier, Amsterdam, 1979.
2. C. O. Ingamells, "New Approaches to Geochemical Analysis and Sampling", *Talanta*, 21, 141-155, 1974.
3. A. A. Benedetti-Pichler, στο *Physical Methods in Chemical Analysis*, W. G. Berl, Ed., Vol. 3, pp. 183-194, New York Academic Press, 1956, A. A. Benedetti-Pichler, *Essentials of Quantitative Analysis* Chapter 19, New York, Ronald Press, 1956.
4. B. Kratochvil and J. K. Taylor, "Sampling for Chemical Analysis", *Analytical Chemistry*, 53, 954A-938A, 1981.
5. H. A. Laitinen and W. E. Harris, "Sampling" in *Chemical Analysis*, 2<sup>nd</sup> Ed., Chap. 27, pp 565-582, McGraw-Hill, New York, 1975.
6. R. Smith and G. V. James, "The Sampling of Bulk Materials", Royal Society of Chemistry, London, 1987.
7. J. K. Taylor, "Quality Assurance of Chemical Measurements", pp 55-74, Lewis, Michigan, 1987.
8. R. Q. Yu, "Analytical Sampling Theory" in "Introduction to Chemometrics", chap. 3, pp 26-48, Hunan Education Publishing House, Changsha, 1991.
9. R. Q. Yu, "Sampling: Overview and Theory" in "Encyclopedia of Analytical Science", 4518-4525, Academic Press Limited, 1995.