

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Δειγματοληψία, Προτυποποίηση και Βαθμονόμηση

Η δειγματοληψία είναι μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες κατά τη χημική ανάλυση. Για μια χημική ανάλυση χρησιμοποιούμε ένα μικρό μόνο κλάσμα του δείγματος που έχουμε στη διάθεσή μας. Τα



κλάσματα των αμμωδών και λασπωδών πηλών, που δείχνονται στη φωτογραφία και πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για ανάλυση, πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικά της κύριας μάζας των υλικών. Το να γνωρίζουμε πόσο δείγμα θα πάρουμε και πώς θα το μοιράσουμε, για να δημιουργήσουμε τα εργαστηριακά δείγματα που υπεισέρχονται στην ανάλυση, αποτελούν βήματα ζωτικής σημασίας στην αναλυτική διεργασία. Η δειγματοληψία, η προτυποποίηση και η βαθμονόμηση αποτελούν τα σημεία στα οποία εστιάζεται το κεφάλαιο αυτό. Και τα τρία αυτά βήματα απαιτούν γνώσεις στατιστικής.

Όπως αναφέρθηκε στο 1ο Κεφάλαιο, μια αναλυτική διαδικασία περιλαμβάνει αρκετά σημαντικά βήματα. Η ειδικότερη αναλυτική πορεία που θα επιλεγεί, εξαρτάται από το μέγεθος του διατιθέμενου δείγματος και φυσικά από την περιεκτικότητά του σε αναλύτη. Εδώ θα αναφερθούμε σε μια γενική κατάταξη των τύπων προσδιορισμών, που βασίζονται σε αυτές τις παραμέτρους. Μετά την επιλογή της ειδικής μεθόδου που θα εφαρμοστεί, πρέπει να αναζητηθεί το αντιπροσωπευτικό δείγμα. Η διαδικασία δειγματοληψίας περιλαμβάνει τη λήψη μιας μικρής ποσότητας της ουσίας, η οποία είναι αντιπροσωπευτική της αρχικής ποσότητας που μας ζητείται να αναλύσουμε. Η αναζήτηση αντιπροσωπευτικού δείγματος είναι μια διαδικασία στατιστικού χαρακτήρα. Οι περισσότερες αναλυτικές μέθοδοι δεν είναι απόλυτες και απαιτούν τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με πρότυπες ουσίες των οποίων η σύσταση είναι επακριβώς γνωστή. Κάποιες μέθοδοι περιλαμβάνουν άμεση σύγκριση με πρότυπα, ενώ άλλες εφαρμόζονται με έμμεση βαθμονόμηση και εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων για τη σχεδίαση μοντέλων βαθμονόμησης. Το κεφάλαιο αυτό κλείνει με μια συζήτηση για τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη σύγκριση αναλυτικών μεθόδων με χρήση διαφόρων κριτηρίων εφαρμογής, που είναι γνωστά ως «δείκτες ποιότητας» (figures of merit).

8A ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Όπως αναφέρθηκε στο Τμήμα 1Γ-1, κατά την επιλογή κάποιας ειδικής αναλυτικής μεθόδου, λαμβάνονται υπόψη πολλοί παράγοντες. Μεταξύ των σπουδαιότερων είναι η διατιθέμενη ποσότητα δείγματος και η περιεκτικότητά του δείγματος σε αναλύτη.

8A-1 Τύποι δειγμάτων και μεθόδων

Οι αναλυτικές μέθοδοι κατηγοριοποιούνται κατά πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Συχνά τις διακρίνουμε σε μεθόδους με τις οποίες ταυτοποιείται μια χημική ουσία, δηλαδή σε μεθόδους ποιοτικής ανάλυσης, και σε μεθόδους με τις οποίες προσδιορίζεται η ποσότητα μιας ουσίας, δηλαδή σε μεθόδους ποσοτικής ανάλυσης. Οι ποσοτικές μέθοδοι, που παρουσιάζονται στο Τμήμα 1Β, διακρίνονται σε σταθμικές, ογκομετρικές και ενόργανες. Ένας άλλος τρόπος διάκρισης των αναλυτικών μεθόδων, βασίζεται στο μέγεθος του δείγματος και στο επίπεδο συγκέντρωσης των προσδιοριζόμενων συστατικών του.

Μέγεθος δείγματος

Το μέγεθος του δείγματος συνήθως χρησιμοποιείται για την κατηγοριοποίηση του τύπου της εφαρμοζόμενης ανάλυσης. Όπως δείχνεται στο Σχήμα 8-1, ο όρος **μακρο-ανάλυση** χρησιμοποιείται για δείγματα με μάζα μεγαλύτερη από 0,1 g. Μια **ημιμικρο-ανάλυση** ισχύει για δείγματα με μάζα στην περιοχή των 10^{-4} έως 10^{-2} g, ενώ για δείγματα με μάζα μικρότερη του 10^{-4} g χρησιμοποιείται συχνά ο όρος **υπερμικρο-ανάλυση**.

Μέγεθος δείγματος	Τύπος ανάλυσης
> 0,1 g	Μακρο-
0,01 μέχρι 0,1 g	Ημιμικρο-
0,0001 μέχρι 0,01 g	Μικρο-
$<10^{-4}$ g	Υπερμικρο-

Από την κατηγοριοποίηση του Σχήματος 8-1, βλέπουμε ότι η ανάλυση 1-g δείγματος χόματος, για έναν υπό εξέταση ρυπαντή, αναφέρεται ως μακρο-ανάλυση, ενώ αυτή του δείγματος των 5-mg σκόνης μιας απαγορευμένης ουσίας ονομάζεται μικρο-ανάλυση. Ένα τυπικό αναλυτικό εργαστήριο χρησιμοποιεί δείγματα που κυμαίνονται σε μεγέθη από μακρο- έως μικρο- και σε ορισμένες περιπτώσεις υπερμικρο- μεγέθους. Οι τεχνικές χειρισμού πολύ μικρών δειγμάτων είναι τελείως διαφορετικές από αυτές που εφαρμόζονται για μακρο-δείγματα.

Τύποι συστατικών

Τα συστατικά που προσδιορίζονται κατά την εφαρμογή μιας αναλυτικής διαδικασίας μπορούν να καλύψουν μια τεράστια περιοχή συγκεντρώσεων. Σε μερικές περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό **κύριων συστατικών** (major constituents). Τα συστατικά αυτά είναι παρόντα σε σχετικώς υψηλές συγκεντρώσεις, από 1% μέχρι και 100% (w/w). Στην Ενότητα III αυτού του συγγράμματος αναφέρθηκαν πολλά παραδείγματα σταθμικών και ογκομετρικών μεθόδων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8-2 ουσίες που περιέχονται σε συγκεντρώσεις 0,01% μέχρι 1% αναφέρονται ως **ελάσσονα συστατικά** (minor constituents), ενώ αυτές που βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 100 ppm (0,01%) και 1 ppb χαρακτηρίζονται ως **ιχνοσυστατικά** (ultratrace constituents). Συστατικά σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 1 ppb χαρακτηρίζονται ως **υπεριχνοσυστατικά** (ultratrace constituents).

Επίπεδο ανάλυτη	Τύπος συστατικού
1% μέχρι 100%	Κύριο συστατικό
0,01 (100 ppm) μέχρι 1%	Έλασσον συστατικό
1ppb μέχρι 100 ppm	Ιχνοσυστατικό
<1 ppb	Υπεριχνοσυστατικό

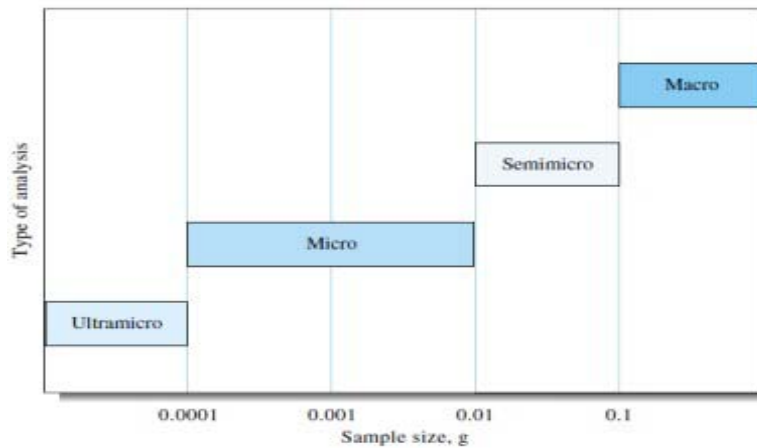
Ο προσδιορισμός του Hg σε επίπεδα συγκεντρώσεων ppb και ppm, σε 1-μL (≈ 1 mg) δείγματος ποτάμιου ύδατος, χαρακτηρίζεται ως μικρο-ανάλυση του ιχνοσυστατικού. Οι προσδιορισμοί ιχνοσυστατικών, στα επίπεδα που αναφέρθηκαν προηγουμένως, απαιτούν ιδιαίτερες προφυλάξεις, επειδή υπάρχει περίπτωση εμφάνισης παρεμποδίσεων και μόλυνσεων του δείγματος. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις, οι προσδιορισμοί πρέπει να εκτελούνται σε ειδικούς χώρους, που πρέπει να διατηρούνται σχολαστικά καθαροί και ελεύθεροι σκόνης ή άλλων ρυπαντών. Ένα γενικό πρόβλημα στις αναλύσεις ιχνοστοιχείων είναι ότι η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων συνήθως μειώνεται δραστικά με τη μείωση του επιπέδου συγκέντρωσης του αναλύτη. Στο Σχήμα 8-3 δείχνεται πως αυξάνει η τυπική απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων από διαφορετικά εργαστήρια με τη μείωση του επιπέδου συγκέντρωσης του αναλύτη.

8A-2 Πραγματικά δείγματα

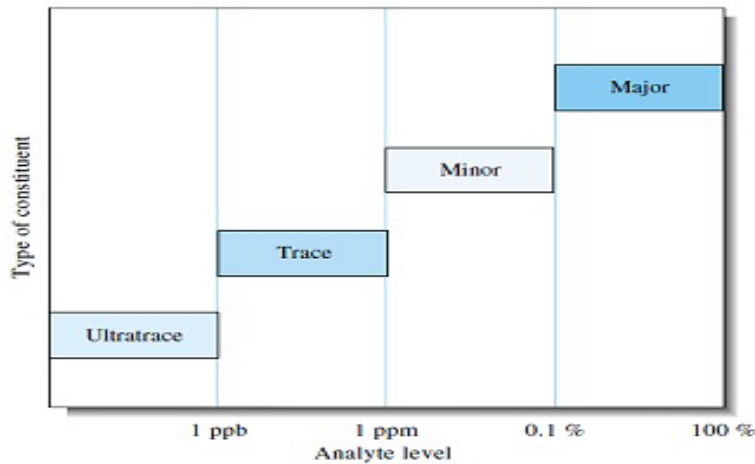
Η ανάλυση πραγματικών δειγμάτων περιπλέκεται από την ύπαρξη της μήτρας του δείγματος. Η μήτρα μπορεί να περιέχει ουσίες με παρόμοιες χημικές ιδιότητες προς τον αναλύτη. Τέτοιες ουσίες αντιδρούν με τα ίδια αντιδραστήρια, όπως και ο αναλύτης, ή μπορεί να προκαλέσουν αποκρίσεις αναλυτικών οργάνων,

οι οποίες δεν μπορούν να διακριθούν από αυτή του αναλύτη. Οι επιδράσεις αυτές παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό του αναλύτη. Όταν οι παρεμποδίσεις αυτές οφείλονται σε ουσίες της μήτρας του δείγματος, ονομάζονται **επιδράσεις μήτρας** (matrix effects). Τα ίδια αποτελέσματα μπορούν να προκληθούν όχι μόνο από το δείγμα, αλλά και από τα αντιδραστήρια και τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του δείγματος για τον προσδιορισμό. Η σύσταση της μήτρας του δείγματος μπορεί να μεταβάλλεται με τον χρόνο, όπως π.χ. όταν υπάρχουν ουσίες που χάνουν ύδωρ ή υφίστανται φωτοχημικές αντιδράσεις κατά την αποθήκευση. Περισσότερα για την επίδραση μήτρας και άλλου είδους παρεμποδίσεις θα αναφερθούν στο Τμήμα 8Γ, στο πλαίσιο της περιγραφής των μεθόδων προτυποποίησης και βαθμονόμησης.

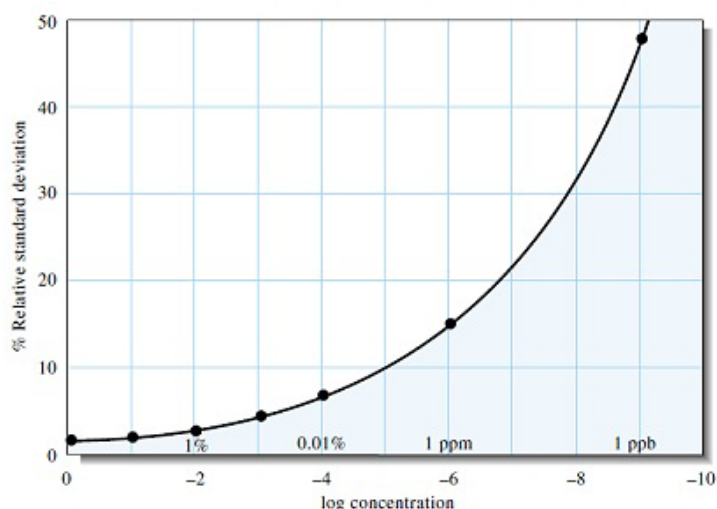
Όπως αναφέρθηκε ήδη στο Τμήμα 1Γ, τα δείγματα **αναλύονται** (analyzed), αλλά οι ουσίες ή οι συγκεντρώσεις τους **προσδιορίζονται** (determined). Έτσι αναφερόμαστε στον προσδιορισμό της γλυκόζης στον ορό αίματος ή στην ανάλυση του ορού αίματος για γλυκόζη.



Σχήμα 8-1 Κατηγοριοποίηση αναλυτικών μεθόδων ανάλογα με το μέγεθος του δείγματος.



Σχήμα 8-2 Κατηγοριοποίηση τύπων συστατικού ανάλογα με το επίπεδο συγκέντρωσης του αναλύτη.



Σχήμα 8-3 Το διεργαστηριακό σφάλμα ως προς τη συγκέντρωση του αναλύτη. Ας σημειωθεί ότι η σχετική τυπική απόκλιση αυξάνει δραματικά με τη μείωση της συγκέντρωσης του αναλύτη. Στην περιοχή των υπεριχνοστατικών, η σχετική τυπική απόκλιση πλησιάζει το 100%. (Από το: W. Horowitz, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 67A-76A).

► Τα δείγματα αναλύονται, αλλά τα συστατικά ή οι συγκεντρώσεις προσδιορίζονται.

► Η δειγματοληψία είναι συνήθως το δυσκολότερο στάδιο μιας χημικής ανάλυσης

8B ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η χημική ανάλυση συνήθως πραγματοποιείται μόνο σε μικρό κλάσμα της ουσίας, για τη σύσταση της οποίας ενδιαφερόμαστε. Είναι σαφές, ότι για να έχουν τα αποτελέσματα της ανάλυσης κάποια αξία, θα πρέπει η σύσταση αυτού του κλάσματος να είναι κατά το δυνατόν παραπλήσια της σύστασης της συνολικής ουσίας. Η διαδικασία με την οποία λαμβάνεται ένα τέτοιο αντιπροσωπευτικό δείγμα λέγεται **δειγματοληψία** (sampling). Συχνά, η δειγματοληψία αποτελεί το δυσκολότερο βήμα όλης της αναλυτικής διαδικασίας και αυτό που καθορίζει την ακρίβεια της μεθόδου. Η δήλωση αυτή ισχύει ιδιαίτερα, όταν η προς ανάλυση ουσία είναι ένα μεγάλο από άποψη ποσότητας και ανομοιογενές υγρό, όπως μια λίμνη, ή ένα ανομοιογενές στερεό, ή ένα τμήμα ζωικού ιστού.

Η δειγματοληψία, για μια χημική ανάλυση, συνδέεται αναπόσπαστα με τη στατιστική, διότι τα συμπεράσματα που θα αντληθούν από την ανάλυση ενός μικρού εργαστηριακού δείγματος, θα αφορούν μια μεγαλύτερη ποσότητα ουσίας. Αυτή η διαδικασία είναι ανάλογη με αυτή που παρουσιάστηκε στα Κεφάλαια 6 και 7, όπου εξετάζεται ένας περιορισμένος αριθμός στοιχείων ενός πληθυσμού. Από την παρατήρηση του πληθυσμιακού δείγματος και με χρήση στατιστικών εργαλείων, όπως η μέση τιμή και τυπική απόκλιση, αντλούμε συμπεράσματα για ολόκληρο τον πληθυσμό. Η βιβλιογραφία για τους τρόπους δειγματοληψίας είναι εκτενής¹ και το τμήμα αυτό αποτελεί μόνο μια σύντομη εισαγωγή.

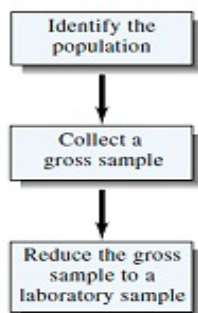
► Η σύσταση του **χονδρικού δείγματος** (gross sample) και του **εργαστηριακού δείγματος** (laboratory sample), πρέπει να βρίσκονται κοντά στη μέση τιμή της σύστασης της όλης μάζας της ουσίας προς ανάλυση.

8B-1 Λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος

Η διαδικασία δειγματοληψίας πρέπει να εγγυάται ότι το τμήμα που επιλέχτηκε είναι αντιπροσωπευτικό του όλου δείγματος της ουσίας ή του πληθυσμού. Εδώ τα τμήματα που επιλέγονται για την ανάλυση συνήθως καλούνται **μονάδες δειγματοληψίας** (sampling units) ή **βαθμίδες δειγματοληψίας** (sampling steps). Για

¹ Για παράδειγμα, βλέπε: (1) J. L. Devore and N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*, pp. 158-166. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 1999. (2) J. C. Miller and J. N. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 2000. (3) B. W. Woodget and D. Cooper, *Samples and Standards*. London: Wiley, 1987. (4) F. F. Pitard, *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.

παράδειγμα, έστω ότι ο πληθυσμός μας είναι μια συλλογή 100 νομισμάτων και επιθυμούμε να βρούμε τη συγκέντρωση του μολύβδου στη συλλογή αυτή. Έστω ότι το δείγμα μας πρέπει να είναι πέντε νομίσματα. Κάθε νόμισμα αποτελεί μια μονάδα ή βαθμίδα δειγματοληψίας. Από στατιστική θεώρηση, το δείγμα αντιστοιχεί σε διάφορα μικρά μέρη που πάρθηκαν από διάφορα μέρη της ολικής ουσίας. Για να αποφύγουν οι χημικοί τη σύγχυση, ονομάζουν την όλη συλλογή των μονάδων δειγματοληψίας **χονδρικό δείγμα** (gross sample).



Σχήμα 8-4 Στάδια για τη λήψη εργαστηριακού δείγματος. Το εργαστηριακό δείγμα αποτελείται από μερικά γραμμάρια έως μερικές εκατοντάδες γραμμαρίων. Αυτό μπορεί να αντιπροσωπεύει μόλις το 1 μέρος στα 10^7 ή 10^8 της ολικής ουσίας.

Για την ανάλυση στο εργαστήριο, συνήθως λαμβάνουμε από το χονδρικό δείγμα ένα μικρό δείγμα και το ομοιογενοποιούμε για να δημιουργήσουμε το **εργαστηριακό δείγμα** (laboratory sample). Σε μερικές περιπτώσεις, όπως στις σκόνες, στα υγρά και στα αέρια, δεν έχουμε ορατά διακριτά στοιχεία. Τέτοιες ουσίες είναι πιθανόν να μην είναι ομοιογενείς, επειδή μπορεί να αποτελούνται από μικροσκοπικά σωματίδια διαφορετικών συστάσεων ή, στην περίπτωση των υγρών, να υπάρχουν ζώνες διαφορετικών συγκεντρώσεων. Με τέτοιες ουσίες, μπορούμε να εξασφαλίσουμε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα λαμβάνοντας τις μονάδες από διαφορετικές περιοχές της κύριας μάζας του δείγματος. Στο Σχήμα 8-4 δείχνονται τα τρία στάδια τα οποία συνήθως χρησιμοποιούμε για να πάρουμε το εργαστηριακό δείγμα. Συνήθως το πρώτο στάδιο είναι απλό σε περιπτώσεις μια μεγάλης ποικιλίας πληθυσμών, όπως ένα κουτί με φιαλίδια βιταμινούχων δισκίων, ένας αγρός με σιτηρά, ο εγκέφαλος ενός ποντικιού, ή η λάσπη από τον πυθμένα ενός ποταμού. Τα βήματα 2 και 3, σπανίως είναι απλά και απαιτούν αρκετή προσπάθεια και επινοητικότητα.

Από στατιστική άποψη, οι στόχοι της δειγματοληψίας είναι

1. Να λάβουμε μια μέση τιμή η οποία αποτελεί μια αμερόληπτη εκτίμηση της μέσης τιμής του πληθυσμού. Ο στόχος αυτός μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο όταν τα μέρη του πληθυσμού έχουν ίση πιθανότητα να συμπεριληφθούν στο δείγμα.
2. Να επιτύχουμε μια διακύμανση, που να αποτελεί μια αμερόληπτη εκτίμηση της διακύμανσης του πληθυσμού, ώστε να υπολογιστούν αξιόπιστα όρια εμπιστοσύνης της μέσης τιμής και να εφαρμοστούν διάφορες δοκιμασίες υποθέσεων. Ο στόχος αυτός μπορεί να επιτευχθεί μόνο όταν υπάρχει η ίδια πιθανότητα λήψης κάθε πιθανού δείγματος.

Και οι δύο στόχοι απαιτούν λήψη τυχαίων δειγμάτων. Εδώ ο όρος **τυχαίο δείγμα** (random sample) δεν σημαίνει ότι τα δείγματα επιλέγονται κατά άτακτο τρόπο. Αντίθετα, εφαρμόζεται συγκεκριμένη διαδικασία τυχαίας επιλογής για τη λήψη ενός δείγματος. Για παράδειγμα, ας υποθέσουμε ότι το δείγμα μας αποτελείται από 10 δισκία ενός φαρμάκου, που θα ληφθούν από 1000 δισκία μιας παρτίδας παραγωγής. Ένας τρόπος για να εγγυηθούμε ένα τυχαίο δείγμα είναι να επιλέξουμε τα δισκία που θα αναλυθούν από έναν πίνακα τυχαίων αριθμών. Αυτοί μπορούν να ληφθούν εύκολα από έναν πίνακα τυχαίων αριθμών ή από ένα φύλλο εργασίας, όπως αυτού του Σχήματος 8-5. Θα πρέπει πρώτα να δώσουμε σε κάθε δισκίο έναν αριθμό από 1 μέχρι 1000 και να χρησιμοποιήσουμε τους καταταγμένους αριθμούς της στήλης C του φύλλου εργασίας για να επιλέξουμε για ανάλυση τα δισκία 37, 71, 171, κ.λπ.

Δειγματοληψία (sampling) είναι η διαδικασία με την οποία ο πληθυσμός ενός δείγματος μειώνεται σε μέγεθος καταλήγοντας σε μια ποσότητα ομοιογενούς ουσίας, την οποία μπορούμε να διαχειριστούμε άνετα στο εργαστήριο και της οποίας η σύσταση είναι αντιπροσωπευτική του πληθυσμού.

8B-2 Αβεβαιότητες δειγματοληψίας

Στο Κεφάλαιο 5, καταλήξαμε στο συμπέρασμα, ότι τόσο τα συστηματικά όσο και τα τυχαία σφάλματα στα αναλυτικά δεδομένα οφείλονται στα όργανα, τη μέθοδο και σε προσωπικά αίτια. Τα περισσότερα συστηματικά σφάλματα μπορούν να εξαλειφθούν με την εμπειρία του αναλυτή, με βαθμονόμηση και με κατάλληλα πρότυπα, με τυφλά πειράματα και με δείγματα αναφοράς. Τα τυχαία σφάλματα τα οποία καθορίζουν την επαναληψιμότητα των δεδομένων, γενικά, μπορούν να κρατηθούν σε αποδεκτά επίπεδα με προσεκτικό έλεγχο των μεταβλητών που επηρεάζουν τις μετρήσεις. Ιδιαίτερη σημασία έχουν τα σφάλματα, που οφείλονται σε μη έγκυρη δειγματοληψία, διότι δεν μπορούν να ελεγχθούν με τυφλά πειράματα και πρότυπα ή με προσεκτικό έλεγχο των μεταβλητών του πειράματος. Για τον λόγο αυτό, τα σφάλματα δειγματοληψίας εξετάζονται ξεχωριστά από τις άλλες αβεβαιότητες που συνδέονται με μια ανάλυση.

	A	B	C	D	E
1	Spreadsheet to generate random numbers between 1 and 1000				
2		Random Numbers	Sorted Numbers		
3		309	37		
4		184	71		
5		71	171		
6		171	184		
7		382	309		
8		933	382		
9		935	881		
10		37	933		
11		881	935		
12		961	961		
13					
14	Spreadsheet Documentation				
15	Cell B3=RAND()*1000-1+1				

Σχήμα 8-5 Παραγωγή 10 τυχαίων αριθμών από 1 μέχρι 1000 με χρήση φύλλου εργασίας. Η συνάρτηση τυχαίων αριθμών σε Excel [=Rand ()] παράγει τυχαίους αριθμούς μεταξύ 0 και 1. Ο πολλαπλασιαστής που δείχνεται στο φύλλο εργασίας εγγυάται ότι οι αριθμοί που παράγονται στη στήλη B θα είναι μεταξύ 1 και 1000. Για την παραγωγή ακεραίων αριθμών, χρησιμοποιούμε την εντολή Format/Cells..... στη λωρίδα επιλογών (menu bar), επιλέγουμε Number και μετά 0 δεκαδικά ψηφία. Έτσι οι αριθμοί δεν αλλάζουν με κάθε επανάληψη του υπολογισμού, οι τυχαίοι αριθμοί στη στήλη B αντιγράφονται και μετά επικολλούνται ως τιμές στη στήλη C με την εντολή Edit/Paste Special..... της λωρίδας επιλογών. Στη στήλη C, οι αριθμοί κατατάσσονται κατά αύξουσα τιμή χρησιμοποιώντας την εντολή Data Sort (κατάταξη δεδομένων).... στη λωρίδα επιλογών.

Για τυχαίες και ανεξάρτητες αβεβαιότητες, η ολική τυπική απόκλιση s_0 μιας αναλυτικής μέτρησης συνδέεται με την τυπική απόκλιση της διαδικασίας δειγματοληψίας s_s και την τυπική απόκλιση της μεθόδου s_m με τη σχέση

$$s_0^2 = s_s^2 + s_m^2 \quad (8-1)$$

Σε πολλές περιπτώσεις, η διακύμανση της μεθόδου υπολογίζεται με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του ίδιου εργαστηριακού δείγματος. Στην περίπτωση αυτή, η s_s μπορεί να υπολογιστεί από τη μέτρηση του s_0 για μια σειρά εργαστηριακών δειγμάτων, που το καθένα λαμβάνεται από διαφορετικά χονδρικά δείγματα. Μια ανάλυση διακύμανσης (ANOVA, βλέπε Τμήμα 7Γ) μπορεί να αναδείξει αν η διαδειγματική (between-samples) διακύμανση (άθροισμα διακύμανσης δειγματοληψίας και της διακύμανσης μέτρησης) είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη ενδοδειγματική (within-samples) διακύμανση (διακύμανση μέτρησης).

Ο Youden έδειξε ότι στην περίπτωση που η αβεβαιότητα της μέτρησης μειωθεί στο 1/3 ή και λιγότερο της αβεβαιότητας της δειγματοληψίας (δηλαδή $s_m < s_s/3$), κάθε προσπάθεια βελτίωσης της αβεβαιότητας της μέτρησης δεν έχει νόημα.² Συνεπώς, αν η αβεβαιότητα της δειγματοληψίας είναι μεγάλη και δεν μπορεί να βελτιωθεί, είναι προτιμότερο να επιλέξουμε μια αναλυτική μέθοδο με μικρότερη επαναληψιμότητα αλλά ταχύτερη, ώστε να μπορούν να αναλυθούν περισσότερα δείγματα σε δεδομένο χρόνο, αφού η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής μειώνεται κατά \sqrt{N} .

² W. J. Youden, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1981**, *50*, 1007.

► Εάν $s_m < s_s/3$, δεν έχει νόημα να προσπαθήσουμε να βελτιώσουμε περαιτέρω την επαναληψιμότητα της μέτρησης. Η Εξίσωση 8-1 δείχνει ότι στις συνθήκες αυτές, η s_0 καθορίζεται κυρίως από την αβεβαιότητα της δειγματοληψίας.

8B-3 Το χονδρικό δείγμα

Στην πραγματικότητα, το χονδρικό δείγμα (gross sample) είναι μια μικρογραφία του συνολικού δείγματος του οποίου ζητείται η ανάλυση. Αυτό πρέπει να αντιστοιχεί στην αρχική ολική μάζα τόσο ως προς τη χημική σύσταση, όσο και ως προς τη σύσταση των σωματιδίων που το αποτελούν, αν αυτά υπάρχουν, αλλά και ως προς την κατανομή του μεγέθους τους.

Μέγεθος του χονδρικού δείγματος

Από άποψη ευκολίας διαχείρισης και οικονομίας, το χονδρικό δείγμα πρέπει να μην έχει βάρος μεγαλύτερο από το απολύτως απαραίτητο. Βασικά, το βάρος του χονδρικού δείγματος καθορίζεται από (1) την αβεβαιότητα του χονδρικού δείγματος ανάλογα με τη σύστασή του και την αβεβαιότητα του συνόλου, (2) τον βαθμό της ανομοιογένειας του συνόλου και (3) το επίπεδο του μεγέθους των σωματιδίων, κάτω από το οποίο αρχίζει η ανομοιογένεια.³

Το τελευταίο σημείο απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Ένα καλά αναμιγμένο, ομοιογενές διάλυμα ενός αερίου ή υγρού είναι ετερογενές πλέον μόνο σε μοριακή κλίμακα και το βάρος των ίδιων των μορίων του καθορίζει το ελάχιστο βάρος του χονδρικού δείγματος. Ένα στερεό που αποτελείται από σωματίδια, όπως ένα ορυκτό ή ένα δείγμα εδάφους, αντιπροσωπεύει την αντίθετη κατάσταση. Σε ουσίες αυτού του είδους, τα επιμέρους τμήματα του στερεού διαφέρουν μεταξύ τους στη σύσταση. Εδώ, η ετερογένεια υπάρχει σε σωματίδια τα οποία μπορεί να ζυγίζουν ακόμη και μερικά γραμμάρια. Ενδιάμεσα, μεταξύ αυτών των δύο ακραίων καταστάσεων βρίσκονται οι κολλοειδείς ουσίες και τα στερεοποιημένα μέταλλα. Στα τελευταία, η ετερογένεια εμφανίζεται μόνο στην περιοχή του 10^{-5} cm ή και λιγότερο. Σε ένα κράμα, η ετερογένεια εμφανίζεται στους κρυσταλλικούς κόκκους.

Για να φτάσουμε σε ένα πραγματικά αντιπροσωπευτικό χονδρικό δείγμα, πρέπει να πάρουμε έναν ορισμένο αριθμό N σωματιδίων. Το μέγεθος αυτού του αριθμού εξαρτάται από την αβεβαιότητα που επιτρέπεται και από την ετερογένεια της ουσίας. Ο αριθμός αυτός μπορεί να κινείται μεταξύ μερικών έως και 10^{12} σωματίδια. Η ανάγκη για μεγάλους αριθμούς σωματιδίων δεν αποτελεί ιδιαίτερο πρόβλημα για ανομοιογενή αέρια και υγρά διότι η σωματιδιακή ανομοιογένεια συναντάται μόνο σε μοριακό επίπεδο. Έτσι, ακόμη και μικρό βάρος του δείγματος θα περιέχει περισσότερα από τον απαιτούμενο αριθμό σωματιδίων. Τα μεμονωμένα σωματίδια ενός συγκεκριμένου στερεού μπορεί να ζυγίζουν περισσότερο και από ένα γραμμάριο. Ωστόσο, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε χονδρικά δείγματα μερικών τόνων. Η δειγματοληψία τέτοιων ουσιών είναι δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία. Για να μειώσουμε το κόστος, είναι αναγκαίο να προσδιορίσουμε το ελάχιστο βάρος της απαιτούμενης ουσίας για να δώσουμε την επιθυμητή πληροφορία.

► Ο αριθμός των σωματιδίων που απαιτούνται για ένα χονδρικό δείγμα κυμαίνεται από μερικά έως και 10^{12} σωματίδια.

Οι νόμοι των πιθανοτήτων καθορίζουν τη σύσταση του χονδρικού δείγματος που θα παραλάβουμε τυχαία από την αρχική ουσία. Για τον λόγο αυτό, είναι δυνατό να προβλέψουμε την πιθανότητα, να είναι ένα επιλεγμένο κλάσμα όμοιο με το όλο. Ας εξετάσουμε μια υποθετική περίπτωση μίγματος δύο συστατικών ως πρώτο παράδειγμα. Ένα φαρμακευτικό μίγμα που περιέχει μόνο δύο τύπους σωματιδίων. Τα σωματίδια τύπου Α, που περιέχουν το δραστικό συστατικό και τα σωματίδια τύπου Β που περιέχουν μόνο το έκδοχο. Όλα τα σωματίδια είναι του ίδιου μεγέθους. Θέλουμε να συλλέξουμε ένα χονδρικό δείγμα, που θα μας επιτρέψει να προσδιορίσουμε το % ποσοστό που περιέχουν μόνο τη δραστική ουσία στην αρχική ουσία.

³ Για ένα δημοσίευμα πάνω στα βάρη των δειγμάτων ως συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων, βλέπε: G. H. Fricke, P. G. Mischler, F. P. Staffieri, and C. L. Housmayer, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1213.

Ας υποθέσουμε ακόμη ότι η πιθανότητα να παραλάβουμε τυχαίως σωματίδια τύπου Α είναι p , οπότε για τον τύπο Β η πιθανότητα θα είναι $(1-p)$. Εάν παραλάβουμε συνολικώς N σωματίδια του μίγματος, ο πιθανότερος αριθμός σωματιδίων τύπου Α θα είναι pN , ενώ αυτών του τύπου Β θα είναι $(1-p)N$. Για έναν δυαδικό πληθυσμό αυτού του είδους, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Bernoulli⁴ για τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης σ_A , του αριθμού των σωματιδίων Α που παραλάβαμε.

$$\sigma_A = \sqrt{Np(1-p)} \quad (8-2)$$

Η σχετική τυπική απόκλιση σ_r για τη λήψη σωματιδίων τύπου Α είναι σ_A/Np .⁵

$$\sigma_r = \frac{\sigma_A}{Np} = \sqrt{\frac{1-p}{Np}} \quad (8-3)$$

► Χρησιμοποιούμε το σύμβολο σ_r για την σχετική τυπική απόκλιση σύμφωνα με τις υποδείξεις της Διεθνούς Ένωσης Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) (βλέπε υποσημείωση 5). Πρέπει να έχετε πάντοτε υπόψη ότι το σ_r είναι ένας λόγος.

Από την Εξίσωση 8-3, μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό των σωματιδίων που απαιτούνται για να επιτύχουμε μια δεδομένη σχετική τυπική απόκλιση, με βάση την Εξίσωση 8-4.

$$N = \frac{1-p}{p\sigma_r^2} \quad (8-4)$$

Έτσι, αν π.χ. 80% των σωματιδίων είναι τύπου Α ($p = 0,8$) και επιθυμούμε σχετική τυπική απόκλιση 1% ($\sigma_r = 0,01$), ο αριθμός των σωματιδίων για την παρασκευή του χονδρικού δείγματος πρέπει να είναι

$$N = \frac{1-0,8}{0,8(0,01)^2} = 2500$$

Μια σχετική τυπική απόκλιση 0,01% θα απαιτήσει 250.000 σωματίδια. Ένας τόσο μεγάλος αριθμός σωματιδίων, φυσικά θα λαμβανόταν με ζύγιση και όχι με απαρίθμηση.

Ας κάνουμε το πρόβλημα τώρα ρεαλιστικότερο και ας υποθέσουμε ότι και τα δύο συστατικά στο μίγμα περιέχουν την ενεργό ουσία (τον αναλύτη), αλλά σε διαφορετικές εκατοστιαίες περιεκτικότητες. Τα σωματίδια τύπου Α έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα του αναλύτη, P_A , και τα τύπου Β μικρότερη, P_B . Επιπλέον, η μέση πυκνότητα d των σωματιδίων διαφέρει από τις πυκνότητες d_A και d_B αυτών των συστατικών. Για να αποφασίσουμε τώρα για τον αριθμό των σωματιδίων και επομένως το βάρος του δείγματος που χρειαζόμαστε για να εξασφαλίσουμε ένα δείγμα με συνολική μέση εκατοστιαία περιεκτικότητα της ενεργού ουσίας P και με μέση σχετική απόκλιση δειγματοληψίας σ_r , η Εξίσωση 8-4 μπορεί να επεκταθεί και να περιλάβει όλους αυτούς τους όρους:

$$N = p(1-p) \left(\frac{d_A d_B}{d^2} \right)^2 \left(\frac{P_A - P_B}{\sigma_r P} \right)^2 \quad (8-5)$$

Από την εξίσωση αυτή βλέπουμε ότι οι απαιτήσεις για την επίτευξη επαναληψιμότητας στοιχίζουν, όσον αφορά το απαιτούμενο μέγεθος του δείγματος, λόγω της αντίστροφης τετραγωνικής σχέσης μεταξύ της επιτρεπόμενης τυπικής απόκλισης και του αριθμού των σωματιδίων που πρέπει να λάβουμε. Επίσης, μπορούμε να δούμε ότι, όσο η μέση εκατοστιαία περιεκτικότητα P της ενεργού ουσίας μικραίνει, τόσο μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων πρέπει να λάβουμε.

⁴ 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.

⁵ Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules, 1997. International Union of Pure and Applied Chemistry, by J. Inczedy, T. Lngyel, and A. M. Ure, pp. 7-8, Malden, MA: Blackwell Science, 1998.

Ο βαθμός ετερογένειας, μέτρο της οποίας είναι η διαφορά $P_A - P_B$, επηρεάζει τον αριθμό των απαιτούμενων σωματιδίων, διότι ο N είναι ανάλογος του τετραγώνου της διαφοράς της περιεκτικότητας σε ενεργό ουσία των δύο συστατικών στο μίγμα.

Μπορούμε να ανακατατάξουμε την Εξίσωση 8-5 και να υπολογίσουμε τη σχετική τυπική απόκλιση της δειγματοληψίας, σ_r .

$$\sigma_r = \frac{|P_A - P_B|}{P} \times \frac{d_A d_B}{d^2} \sqrt{\frac{p(1-p)}{N}} \quad (8-6)$$

Εάν υποθέσουμε ότι η μάζα του δείγματος m είναι ανάλογη του αριθμού των σωματιδίων και ότι οι άλλες ποσότητες της Εξίσωσης 8-6 παραμένουν σταθερές, το γινόμενο των m και σ_r^2 παραμένει επίσης σταθερό. Αυτή η σταθερά K_s καλείται **σταθερά δειγματοληψίας Ingamells**⁶. Έτσι λοιπόν είναι,

$$K_s = m \times (\sigma_r \times 100\%)^2 \quad (8-7)$$

Όπου ο παράγοντας 100% μετατρέπει το σ_r σε επί τοις εκατό σχετική τυπική απόκλιση. Οπότε, όταν το $\sigma_r = 0,01$, το $\sigma_r \times 100\% = 1\%$ και το K_s γίνεται ίσο με m . Επομένως μπορούμε να ερμηνεύσουμε τη σταθερά K_s , ως την ελάχιστη απαιτούμενη μάζα του δείγματος (σε g) για την επίτευξη αβεβαιότητας δειγματοληψίας ίση προς 1%.

► Για να απλοποιήσουμε το πρόβλημα προσδιορισμού του βάρους του χονδρικού δείγματος, ενός μίγματος πολλών συστατικών, υποθέτουμε ότι το δείγμα είναι δύο συστατικών.

Το πρόβλημα του υπολογισμού του βάρους του χονδρικού δείγματος μιας στερεάς ουσίας συνήθως είναι δυσκολότερο απ' όση φαίνεται στο προηγούμενο παράδειγμα, επειδή τα περισσότερα υλικά περιέχουν όχι μόνο περισσότερα των δύο συστατικών, αλλά επίσης συνίστανται από σωματίδια διαφορετικών μεγεθών. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα πρώτα από αυτά τα προβλήματα αντιμετωπίζονται θεωρώντας το δείγμα ως ένα υποθετικό σύστημα δύο συστατικών. Έτσι, σε ένα πραγματικό σύνθετο μίγμα διάφορων συστατικών, το ένα συστατικό θα θεωρηθεί ότι αποτελείται από τα σωματίδια που περιέχουν τον αναλύτη και το άλλο όλα τα υπόλοιπα συστατικά που περιέχουν λίγο ή καθόλου αναλύτη. Μετά τον καθορισμό των μέσων πυκνοτήτων και των εκατοστιαίων περιεκτικότητων σε κάθε είδος σωματιδίου, το σύστημα αντιμετωπίζεται σαν να αποτελείται μόνο από δύο συστατικά.

Το πρόβλημα της ποικιλότητας μεγεθών των σωματιδίων μπορεί να αντιμετωπιστεί με υπολογισμό του απαιτούμενου αριθμού των σωματιδίων, αν το δείγμα περιείχε μόνο ένα μέγεθος σωματιδίων. Το βάρος του χονδρικού δείγματος μπορεί τότε να υπολογιστεί λαμβάνοντας υπόψη την κατανομή μεγεθών των σωματιδίων. Μια προσέγγιση είναι να υπολογίσουμε το απαιτούμενο βάρος, υποθέτοντας ότι όλα τα σωματίδια έχουν το μέγεθος των μεγαλύτερων. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία δεν αποδίδει, διότι συνήθως απαιτεί την απομάκρυνση μεγαλύτερου βάρους ουσίας απ' όση θα έπρεπε. Ο Benedetti-Pichler υποδεικνύει εναλλακτικές μεθόδους για τον υπολογισμό του βάρους του χονδρικού δείγματος που πρέπει να επιλεγεί.⁷

Ένα ενδιαφέρον συμπέρασμα από την Εξίσωση 8-5 είναι ότι ο αριθμός των σωματιδίων στο χονδρικό δείγμα είναι ανεξάρτητος από το μέγεθος των σωματιδίων. Φυσικά, το βάρος του δείγματος αυξάνει ανάλογα με τον όγκο (ή με τον κύβο της διαμέτρου του σωματιδίου), που σημαίνει ότι μείωση του μεγέθους των σωματιδίων μιας ουσίας, επηρεάζει το απαιτούμενο βάρος του χονδρικού δείγματος.

Σαφώς, πρέπει να υπάρχουν αρκετές πληροφορίες για μια ουσία, προκειμένου να γίνει χρήση της Εξίσωσης 8-5. Ευτυχώς, μπορούν να γίνουν λογικές εκτιμήσεις των διάφορων παραμέτρων της εξίσωσης. Οι εκτιμήσεις αυτές μπορούν να βασιστούν σε προηγούμενη ποιοτική ανάλυση της ουσίας, οπτική εξέταση, καθώς και σε βιβλιογραφικές πληροφορίες για ουσίες όμοιας προέλευσης. Ίσως απαιτηθούν και πρόχειρες μετρήσεις της πυκνότητας της ουσίας.

⁶ C. O. Ingamells and P. Switzer, *Talanta*, **1973**, *20*, 547-568

⁷ A. A. Benedetti-Pichler στο *Physical Methods of Chemical Analysis*, W. G. Bert, Ed. Vol. 3, p. 192, New York: Academic Press, 1956.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8-1

Ένα υλικό πλήρωσης στήλης χρωματογραφίας είναι μίγμα σωματιδίων δύο διαφορετικών τύπων. Ας υποθέσουμε ότι τα σωματίδια στην παρτίδα, που χρησιμοποιήθηκε για δειγματοληψία, είναι σφαιρικά ακτίνας περίπου 0,5 mm. Περίπου 20% των σωματιδίων είναι ρόδινα και είναι γνωστό ότι εμπεριέχουν περίπου 30% κατά βάρος, μια πολυμερή στατική φάση (αναλύτης). Τα ρόδινα σωματίδια έχουν πυκνότητα 0,48 g/cm³. Τα υπόλοιπα σωματίδια έχουν πυκνότητα περίπου 0,24 g/cm³ περιέχουν ελάχιστη ως καθόλου πολυμερή στατική φάση. Ποια μάζα του υλικού πρέπει να έχει το χονδρικό δείγμα αν θέλουμε να κρατήσουμε την σχετική αβεβαιότητα δειγματοληψίας κάτω του 0,5% ;

Πρώτα υπολογίζουμε τιμές για τη μέση πυκνότητα και την επί τοις εκατό περιεκτικότητα σε πολυμερές:

$$d = 0,20 \times 0,48 + 0,80 \times 0,24 = 0,288 \text{ g/cm}^3$$

$$P = \frac{(0,20 \times 0,48 \times 0,30) \text{ g πολυμερούς/cm}^3}{0,288 \text{ g δείγματος/cm}^3} \times 100\% = 10\%$$

Αντικατάσταση στην Εξίσωση 8-5 δίνει

$$N = 0,20(1 - 0,20) \left[\frac{0,48 \times 0,24}{(0,288)^2} \right]^2 \left(\frac{30 - 0}{0,005 \times 10,0} \right)^2 = 1,11 \times 10^5 \text{ σωματίδια}$$

$$\text{Βάρος του δείγματος} = 1,11 \times 10^5 \cancel{\text{ σωματίδια}} \times \frac{4}{3} \pi (0,05)^3 \frac{\text{cm}^3}{\cancel{\text{ σωματίδιο}}} \times \frac{0,288 \text{ g}}{\text{cm}^3} = 5,3 \text{ g}$$

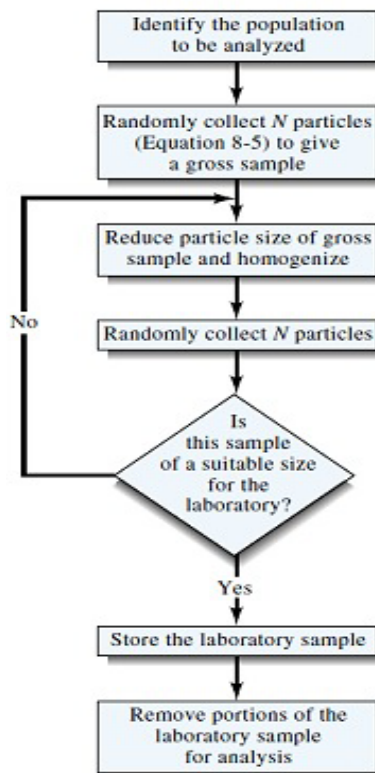
Δειγματοληψία ομοιογενών διαλυμάτων υγρών και αερίων

Για διαλύματα υγρών ή αερίων, το χονδρικό δείγμα μπορεί να είναι σχετικά μικρό σε μέγεθος, δεδομένου ότι η ανομοιογένεια εμφανίζεται συνήθως μόνο σε μοριακό επίπεδο και επομένως ακόμη και ελάχιστοι όγκοι του δείγματος θα περιέχουν πολύ περισσότερα σωματίδια από αυτά που υπεισέρχονται στην Εξίσωση 8-5. Όπου είναι δυνατό, τα υγρά ή αέρια, που πρόκειται να αναλυθούν, πρέπει να αναδεύονται, ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιογένεια του χονδρικού δείγματος. Για μεγάλους όγκους διαλυμάτων, πιθανώς η ανάμιξη να μην είναι δυνατή. Για τον λόγο αυτό, η δειγματοληψία καλύτερα είναι να γίνεται με λήψη πολλών μικρών όγκων από το δοχείο, με έναν «δειγματοκλέπτη» (sample thief), μια φιάλη που μπορεί να ανοίγει και να γεμίζει σε κάθε επιθυμητή περιοχή του διαλύματος. Ο τρόπος δειγματοληψίας είναι σημαντικός, όταν π.χ. πρόκειται να προσδιορίσουμε συστατικά σε υγρά που είναι εκτιθεμένα στην ατμόσφαιρα. Έτσι, η συγκέντρωση του διαλυτού οξυγόνου στα νερά μιας λίμνης μπορεί να ποικίλει κατά 1000 φορές ή και περισσότερο, σε διαφορές βάθους μερικών μέτρων.

Τα τελευταία χρόνια, με την εμφάνιση των φορητών αισθητήρων, έγινε δυνατό να μεταφέρουμε το εργαστήριο στο δείγμα αντί να φέρουμε το δείγμα στο εργαστήριο. Ωστόσο, οι περισσότεροι αισθητήρες μετρούν τοπικές συγκεντρώσεις και δεν παρέχουν μέσες τιμές ή δεν αποκρίνονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Κατά τον έλεγχο βιομηχανικών διεργασιών, όπως και σε άλλες εφαρμογές, η συλλογή δειγμάτων υγρών γίνεται σε κατάσταση ροής. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να προσέχουμε, ώστε το δείγμα που συλλέγεται να αποτελεί σταθερό κλάσμα της συνολικής ροής και να λαμβάνουμε δείγματα από όλα τα τμήματα της ρέουσας μάζας.

Η δειγματοληψία στα αέρια μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαφορετικούς τρόπους. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται ένας σάκος δειγματοληψίας, ο οποίος απλά ανοιγοκλείνει και γεμίζει με αέριο. Σε άλλες περιπτώσεις, τα αέρια παγιδεύονται σε ένα υγρό ή προσροφούνται στην επιφάνεια ενός στερεού.



Σχήμα 8-6 Βήματα για τη δειγματοληψία αιωρούμενων στερεών σωματιδίων.

Δειγματοληψία αιωρούμενων σωματιδίων στερεών

Συχνά είναι δύσκολο να λάβουμε ένα τυχαίο δείγμα από αιωρούμενα σωματίδια σε μια ογκώδη αέρια μάζα. Τυχαία δειγματοληψία μπορεί να πραγματοποιηθεί καλύτερα καθώς το υλικό μετακινείται. Έχουν αναπτυχθεί διατάξεις που επιτρέπουν τον χειρισμό πολλών τύπων αιωρούμενων σωματιδίων. Λεπτομέρειες ως προς τη δειγματοληψία τέτοιων υλικών είναι έξω από τους στόχους αυτού του βιβλίου.

Δειγματοληψία μετάλλων και κραμάτων

Δείγματα μετάλλων και κραμάτων λαμβάνονται με πριονισμό, διάτρηση, ή απόξεση του υλικού. Γενικά, δεν είναι ασφαλές να υποθέτουμε ότι ρινίσματα που απομακρύνονται από την επιφάνεια ενός μετάλλου είναι αντιπροσωπευτικά του όλου υλικού και για τον λόγο αυτό πρέπει να λαμβάνεται στερεό δείγμα και από το εσωτερικό του υλικού. Για μερικές ουσίες, αντιπροσωπευτικά δείγματα μπορούν να λαμβάνονται με πριονισμό σε διάφορα σημεία κατά τυχαίο τρόπο και συλλογή των ρινισμάτων. Εναλλακτικά, η ουσία μπορεί να διατηρηθεί, σε διάφορα πάλι σημεία και τα παραγόμενα ρινίσματα και ξέσματα («γρέζια») αποτελούν το δείγμα. Η διάτρηση πρέπει να γίνει σε βάθος, όσο είναι τουλάχιστον το μισό πάχος του υλικού ή και διαμπερώς. Τα ρινίσματα αναμειγνύονται ή συντήκονται σε ειδικό χωνευτήριο από γραφίτη. Μετά την απόχωση του τήγματος σε απεσταγμένο ύδωρ παράγονται σφαιρίδια.

8B-4 Παρασκευή εργαστηριακού δείγματος

Για ανομοιογενή στερεά, το χονδρικό δείγμα μπορεί να ζυγίζει από μερικές εκατοντάδες γραμμάρια μέχρι μερικά χιλιόγραμμα ή και περισσότερο. Για τον λόγο αυτό είναι ανάγκη να μειωθεί σε ένα τελικό ομοιογενές εργαστηριακό δείγμα, που να μη ζυγίζει περισσότερο από μερικές εκατοντάδες γραμμάρια. Όπως δείχνεται στο Σχήμα 8-6, η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει κύκλους ενεργειών που περιλαμβάνουν θραύση και άλεση, κοσκίνισμα, ανάμιξη και υποδιαίρεση του δείγματος (σε μισά), ώστε να μειωθεί το βάρος του. Σε κάθε διαίρεση, στο βάρος του δείγματος πρέπει να εξασφαλίζεται ότι περιέχει τον αριθμό των σωματιδίων που προβλέπεται από την Εξίσωση 8-5.

► Το εργαστηριακό δείγμα πρέπει να περιέχει τον ίδιο αριθμό σωματιδίων με το χονδρικό δείγμα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8-2

Από ένα βαγόνι με ορυκτό μολύβδου, που περιέχει γαληνίτη ($\approx 70\%$ Pb) και άλλα σωματίδια με ελάχιστο ή καθόλου μόλυβδο, πρόκειται να ληφθεί δείγμα για ανάλυση. Από τις γνωστές πυκνότητες (γαληνίτης = $7,6 \text{ g/cm}^3$, άλλα σωματίδια = $3,5 \text{ g/cm}^3$, μέση πυκνότητα $3,7 \text{ g/cm}^3$) και την κατά προσέγγιση εκατοστιαία περιεκτικότητα του ορυκτού σε Pb, η Εξίσωση 8-5 δείχνει ότι απαιτούνται $8,45 \times 10^5$ σωματίδια για να κρατήσουμε το σχετικό σφάλμα δειγματοληψίας κάτω από $0,5\%$. Τα σωματίδια φαίνονται σφαιρικά με ακτίνα 5 mm . Υπολογισμός του απαιτούμενου βάρους με την Εξίσωση 8-1, δείχνει ότι το χονδρικό δείγμα πρέπει να ζυγίζει περίπου $1,6 \times 10^6 \text{ g}$ ($1,6$ τόννους). Θέλουμε να μειώσουμε αυτό το χονδρικό δείγμα σε δείγμα εργαστηριακού επιπέδου, βάρους 100 g . Πώς μπορεί να γίνει αυτό;

Το εργαστηριακό δείγμα πρέπει να περιέχει τον ίδιο αριθμό σωματιδίων με το χονδρικό δείγμα, ή $8,45 \times 10^5$. Για κάθε σωματίδιο ισχύει,

$$\text{Μέσο βάρος σωματιδίου} = \frac{100 \text{ g}}{8,45 \times 10^5 \text{ σωματίδια}} = 1,18 \times 10^{-4} \text{ g/σωματίδιο}$$

Το μέσο βάρος του σωματιδίου σχετίζεται με την ακτίνα του με την εξίσωση

$$\text{Μέσο βάρος σωματιδίου} = \frac{4}{3} \pi [r(\text{cm})]^3 \times \frac{3,7 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$

Εάν εξισώσουμε τις δύο αυτές σχέσεις και λύσουμε ως προς r , θα έχουμε

$$r = \left(1,18 \times 10^{-4} \text{ g} \times \frac{3}{4\pi} \times \frac{\text{cm}^3}{3,7 \text{ g}} \right)^{1/3} = 1,97 \times 10^{-2} \text{ cm} \text{ ή } 0,2 \text{ mm}$$

Έτσι το δείγμα πρέπει να υποστεί άλεση πολλές φορές, να αναμιχθεί και να διαιρεθεί, μέχρις ότου η διάμετρος των σωματιδίων γίνει περίπου $0,2 \text{ mm}$.

Συμπληρωματικές πληροφορίες και λεπτομέρειες για την παρασκευή εργαστηριακών δειγμάτων μπορούν να βρεθούν στο Κεφάλαιο 35 και στη βιβλιογραφία.⁸

8B-5 Αριθμός εργαστηριακών δειγμάτων

Μετά την παρασκευή των εργαστηριακών δειγμάτων, παραμένει το ερώτημα πόσα δείγματα είναι απαραίτητα για την ανάλυση. Εάν θέλουμε να μειώσουμε την αβεβαιότητα της μέτρησης στο ένα τρίτο της αβεβαιότητας δειγματοληψίας, η τελευταία καθορίζει την επαναληψιμότητα της ανάλυσης. Ο αριθμός, φυσικά, θα εξαρτηθεί από το **διάστημα εμπιστοσύνης** (confidence interval, CI), που θέλουμε να επιτύχουμε για τη μέση τιμή και τη σχετική τυπική απόκλιση της μεθόδου. Εάν είναι γνωστή η τυπική απόκλιση δειγματοληψίας σ_s από προηγούμενη εμπειρία, μπορούμε με χρήση τιμών z από πίνακες να καθορίσουμε το διάστημα εμπιστοσύνης.

$$\text{CI του } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma_s}{\sqrt{N}}$$

⁸ *Standard Methods of Chemical Analysis*, F. J. Welcher, Ed. Vol. 2, Part A, pp. 21-55, Princeton, NJ; Van Nostrand, 1963. Μια εκτενής βιβλιογραφία σε θέματα δειγματοληψίας έχει συλλεχθεί από τον C. A. Bicking, στο *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., 2nd ed., Vol. I, p. 299, New York: Wiley, 1978.

Πολύ συχνά, χρησιμοποιούμε μια κατά προσέγγιση τιμή του σ_s και έτσι πρέπει να χρησιμοποιούμε πίνακες τιμών t (βλέπε Τμήμα 7Α)

$$\text{CI του } \mu = \bar{x} \pm \frac{t\sigma_s}{\sqrt{N}}$$

Ο τελευταίος όρος στην εξίσωση αυτή εκπροσωπεί την απόλυτη αβεβαιότητα που είναι ανεκτή για ένα συγκεκριμένο επίπεδο αξιοπιστίας. Εάν διαιρέσουμε τον όρο αυτό με τη μέση τιμή \bar{x} , μπορούμε να υπολογίσουμε τη σχετική αβεβαιότητα σ_r , η οποία είναι ανεκτή για δεδομένο επίπεδο αξιοπιστίας.

$$\sigma_r = \frac{t\sigma_s}{\bar{x}\sqrt{N}} \quad (8-8)$$

Εάν λύσουμε την Εξίσωση 8-8 ως προς τον αριθμό των δειγμάτων N , λαμβάνουμε,

$$N = \frac{t^2 s_s^2}{\bar{x}^2 \sigma_r^2} \quad (8-9)$$

Η χρήση του t αντί z , στην Εξίσωση 8-9, οδηγεί σε μια περιπλοκή, επειδή η τιμή του t εξαρτάται η ίδια από το N . Ωστόσο, μπορούμε να λύσουμε την εξίσωση με επαναληπτική μέθοδο, όπως δείχνεται στο Παράδειγμα 8-3 και να υπολογίσουμε τον επιθυμητό αριθμό δειγμάτων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8-3

Ο προσδιορισμός του χαλκού σε δείγμα θαλάσσιου ύδατος έδωσε μια μέση τιμή 77,81 $\mu\text{g/L}$ και τυπική απόκλιση s_s 1,74 $\mu\text{g/L}$. (Σημείωση: Τα σημαντικά ψηφία διατηρήθηκαν εδώ επειδή αυτά τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται αργότερα σε έναν υπολογισμό). Πόσα δείγματα πρέπει να αναλυθούν για να έχουμε σχετική τυπική απόκλιση 1,7% στο αποτέλεσμα για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%;

Αρχίζουμε υποθέτοντας άπειρο αριθμό δειγμάτων, που δίνει τιμή $t = 1,96$ για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Με $\sigma_r = 0,017$, $s_s = 1,74$, και $\bar{x} = 77,81$, η Εξίσωση 8-9 δίνει

$$N = \frac{(1,96)^2 \times (1,74)^2}{(0,017)^2 \times (77,81)^2} = 6,65$$

Εάν στρογγυλοποιήσουμε το αποτέλεσμα αυτό στα επτά δείγματα, βρίσκουμε την τιμή $t = 2,45$ για 6 βαθμούς ελευθερίας. Υπολογίζουμε τώρα μια δεύτερη τιμή του N χρησιμοποιώντας αυτή την τιμή του t και έχουμε $N = 10,38$. Εάν χρησιμοποιήσουμε 9 βαθμούς ελευθερίας και $t = 2,26$, η επόμενη τιμή θα είναι $N = 8,84$. Η προσεγγιστική διαδικασία δίνει τιμή σύγκλισης για το N περίπου 9. Σημειώστε ότι καλή στρατηγική θα ήταν να μειώσουμε την αβεβαιότητα δειγματοληψίας έτσι, ώστε να χρειαστούν λιγότερα δείγματα.