

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

# ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 3: Δειγματοληψία

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

*Αναπληρωτής Καθηγητής*



© 2019 - 2020

# 1. Μέγεθος δείγματος

Όπως φαίνεται στον διπλανό πίνακα, ο όρος «μακροανάλυση» χρησιμοποιείται για δείγματα, οι μάζες των οποίων είναι  $> 0.1$  g. Η «ημι-μικροανάλυση» πραγματοποιείται σε δείγματα του εύρους 0.01 έως 0.1 g, και δείγματα για «μικροανάλυση» είναι του εύρους  $10^{-4}$  to  $10^{-2}$  g.

Για δείγματα με μάζα  $< 10^{-4}$  g, χρησιμοποιείται μερικές φορές ο όρος «υπερ-μικροανάλυση».

Από αυτήν την κατάταξη συμπεραίνεται ότι η ανάλυση 1 g δείγματος εδάφους για μια ουσία λέγεται μακροανάλυση, ενώ αυτή με δείγμα 5 mg σκόνης για την ανίχνευση ναρκωτικής ουσίας είναι μικροανάλυση.

Sample Size	Type of Analysis
$> 0.1$ g	Macro
0.01 to 0.1 g	Semimicro
0.0001 to 0.01 g	Micro
$< 10^{-4}$ g	Ultramicro

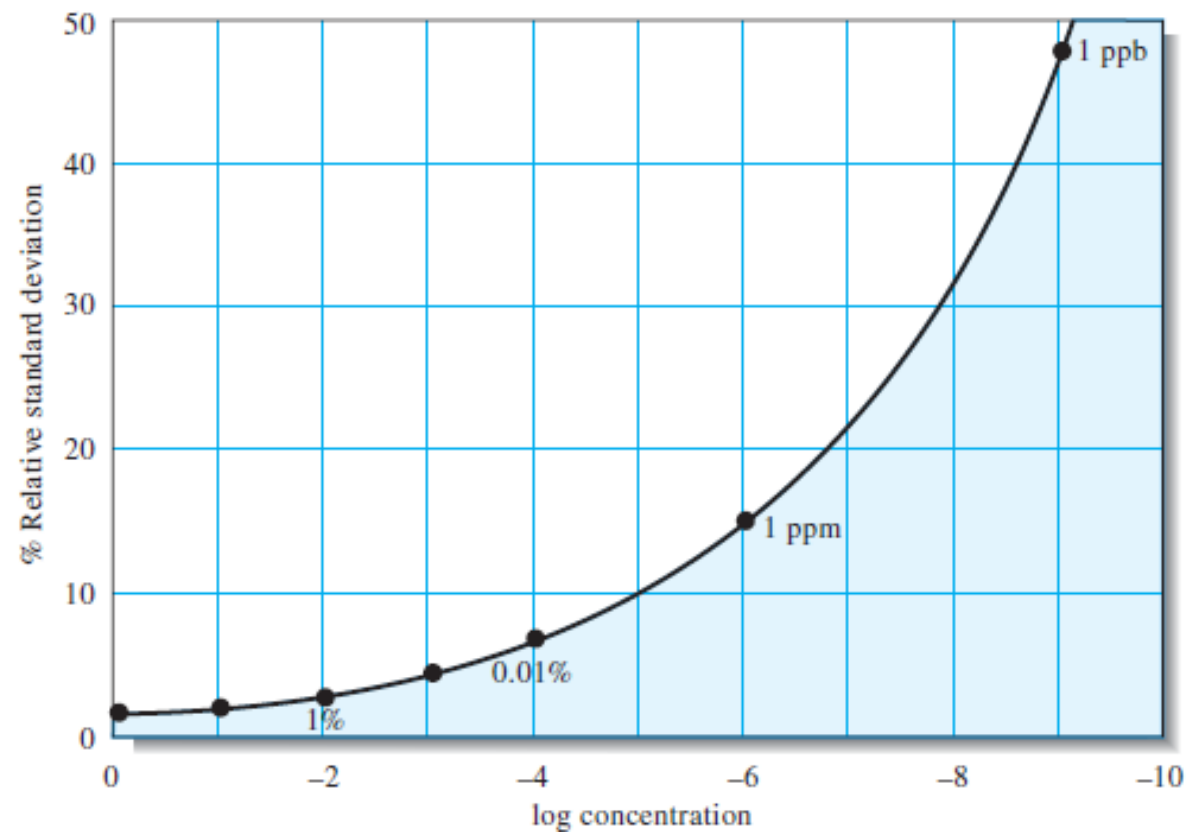
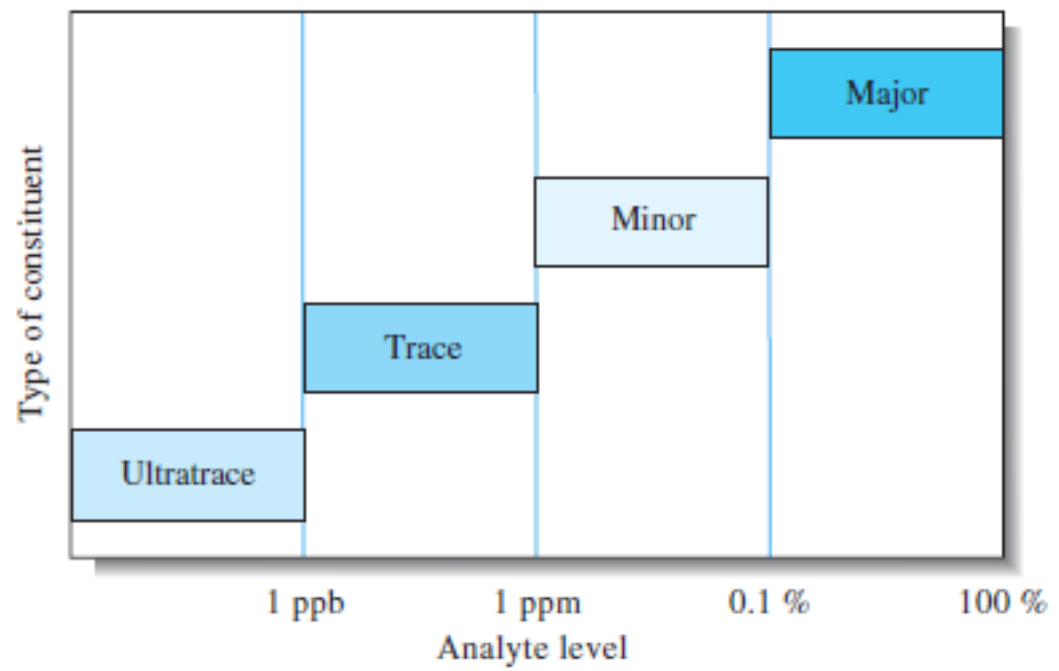
## 2. Τύποι συστατικών

Τα συστατικά που προσδιορίζονται σε μια αναλυτική διεργασία καλύπτουν ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων. Σε μερικές περιπτώσεις, οι αναλυτικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό μείζονων συστατικών, όπως αυτά που βρίσκονται σε περιεκτικότητα από 1 έως 100% (β/β).

Οι ουσίες που υπάρχουν σε εύρος 0.01 έως 1% συνήθως ονομάζονται ήσσονα συστατικά, ενώ αυτές που υπάρχουν μεταξύ 100 ppm (0.01%) και 1 ppb ονομάζονται ίχνη. Οι ουσίες που υπάρχουν σε αναλογία < 1 ppb θεωρούνται υπερ-ίχνη.

Οι προσδιορισμοί ιχνών και υπερ-ιχνών είναι ιδιαίτερα απαιτητικοί, εξαιτίας ενδεχόμενων παρεμβολών και επιμολύνσεων. Ένα γενικό πρόβλημα στον προσδιορισμών ιχνών είναι ότι η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων συνήθως μειώνεται δραματικά όταν μειώνονται τα επίπεδα του αναλύτη.

Σε επίπεδα υπερ-ίχνους της τάξης των 1 ppb, το διεργαστηριακό σφάλμα (interlaboratory error - %RSD) είναι κοντά στο 50%. Σε χαμηλότερα επίπεδα, αγγίζει το 100%.



### 3. Δειγματοληψία

Μια χημική ανάλυση συχνά διεξάγεται σε μια μικρή ποσότητα του υπό εξέταση υλικού. Για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται μερικά mL νερού από μια ρυπασμένη λίμνη. Η σύσταση αυτού του κλάσματος πρέπει να αντικατοπτρίζει, όσο το δυνατόν περισσότερο, την μέση σύσταση του υλικού, έτσι ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα.

Η διαδικασία μέσω της οποίας λαμβάνεται αντιπροσωπευτικό κλάσμα ονομάζεται **δειγματοληψία**. Συχνά, η δειγματοληψία είναι το πιο δύσκολο βήμα στην όλη αναλυτική διαδικασία, και το βήμα που περιορίζει την ακρίβεια της διεργασίας. Αυτό ισχύει ακόμα περισσότερο, αν το προς ανάλυση υλικό είναι μεγάλη και ανομοιογενής ποσότητα υγρού, όπως π.χ. μια λίμνη, ή ανομοιογενές στερεό, όπως έδαφος ή ζωικός ιστός.

Η δειγματοληψία για μια χημική ανάλυση απαιτεί αναγκαστικά την χρήση στατιστικής, διότι τα συμπεράσματα θα εξαχθούν για πολύ μεγαλύτερη ποσότητα απ' ότι για ένα μικρό εργαστηριακό δείγμα. Από την εξέταση του δείγματος, χρησιμοποιείται στατιστική (π.χ. μέσος όρος, τυπική απόκλιση) για την εξαγωγή συμπερασμάτων για το σύνολο.

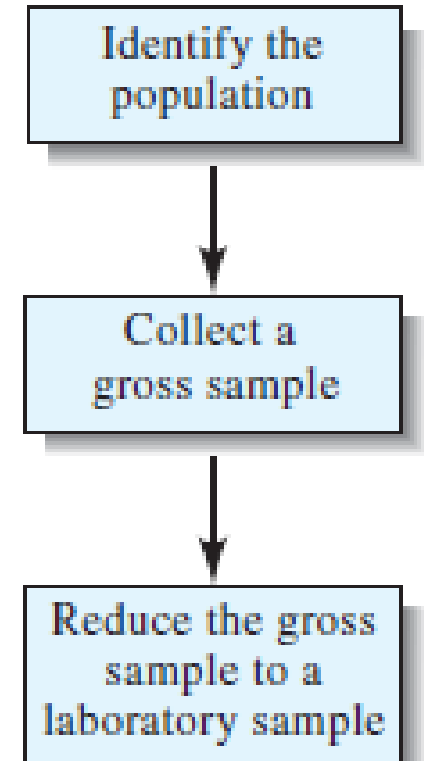
## 4. Λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος

Η δειγματοληψία πρέπει να εξασφαλίζει ότι τα επιλεγμένα δείγματα είναι αντιπροσωπευτικά του συνόλου του υλικού ή του πληθυσμού. Τα δείγματα προς ανάλυση συχνά ονομάζονται **μονάδες δειγματοληψίας** (sampling units) ή **δόσεις δειγματοληψίας** (sampling increments).

Για παράδειγμα, ο πληθυσμός μπορεί να είναι 100 νομίσματα, και θέλουμε να ξέρουμε την μέση συγκέντρωση μολύβδου στην συλλογή νομισμάτων. Το δείγμα θ' αποτελείται από 5 νομίσματα και το κάθε νόμισμα είναι μονάδα ή δόση δειγματοληψίας.

Από άποψη στατιστικής, το δείγμα αντιστοιχεί σε πολλά μικρά μέρη που ελήφθησαν από διαφορετικά σημεία του υλικού. Προς αποφυγή σύγχυσης, η συλλογή των μονάδων δειγματοληψίας συνήθως ονομάζεται **μεικτό δείγμα** (gross sample). Για εργαστηριακή ανάλυση, το μεικτό δείγμα συνήθως μειώνεται σε μέγεθος και ομογενοποιείται, προς δημιουργία εργαστηριακού δείγματος.

Σε μερικές περιπτώσεις, όπως οι σκόρες, τα υγρά και τα αέρια, δεν υπάρχουν προφανή διακριτά δείγματα. Αυτά τα υλικά μπορεί να μην είναι ομοιογενή, επειδή αποτελούνται από μικροσκοπικά σωματίδια διαφορετικής σύστασης ή, στην περίπτωση ρευστών, ζώνες με διαφορετική συγκέντρωση αναλύτη. Μ' αυτά τα υλικά, η προετοιμασία αντιπροσωπευτικού δείγματος γίνεται με μονάδες δειγματοληψίας από διαφορετικές περιοχές του υλικού.



## 4. Λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος

Στατιστικώς, οι στόχοι της δειγματοληψίας είναι:

1. Η λήψη μιας μέσης συγκέντρωσης αναλύτη που είναι μια μη-εσφαλμένη εκτίμηση του μέσου όρου του πληθυσμού. Αυτός ο στόχος μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο αν όλα τα μέλη του πληθυσμού έχουν ίσες πιθανότητες να συμπεριληφθούν στο δείγμα.
2. Η λήψη μιας διακύμανσης στην μετρούμενη συγκέντρωση αναλύτη, που είναι μη-εσφαλμένη εκτίμηση της διακύμανσης στον πληθυσμό, έτσι ώστε να μπορούν να βρεθούν αξιόπιστα όρια σημαντικότητας για τον μέσο όρο και να μπορούν να εφαρμοστούν διάφοροι έλεγχοι στατιστικών υποθέσεων (hypothesis tests). Μια στατιστική υπόθεση είναι μια υπόθεση που μπορεί να ελεγχθεί με βάση τα παρατηρούμενα δεδομένα ως μοντέλο των πραγματικών τιμών που λαμβάνονται από μια συλλογή τυχαίων δειγμάτων. Αυτός ο στόχος μπορεί να επιτευχθεί μόνο αν κάθε πιθανό δείγμα έχει ίδιες πιθανότητες επιλογής.

## 5. Αβεβαιότητα δειγματοληψίας

Για τυχαίες και ανεξάρτητες αβεβαιότητες, η συνολική σταθερά απόκλιση ( $S_o$ ) για μια αναλυτική μέτρηση σχετίζεται με την σταθερά απόκλιση της δειγματοληψίας ( $S_s$ ) και την σταθερά απόκλιση της μεθόδου ( $S_m$ ) με την έκφραση:

$$s_o^2 = s_s^2 + s_m^2$$

Σε πολλές περιπτώσεις, η διακύμανση της μεθόδου θα είναι γνωστή από τις επαναληπτικές μετρήσεις ενός εργαστηριακού δείγματος. Υπό αυτήν την συνθήκη, η  $S_s$  μπορεί να υπολογιστεί από τις μετρήσεις της  $S_o$  για μια σειρά από εργαστηριακά δείγματα, καθένα από τα οποία λαμβάνεται από αρκετά μεικτά δείγματα. Μια ανάλυση διακύμανσης (analysis of variance – ANOVA) μπορεί ν' αποκαλύψει εάν η διακύμανση δειγματοληψίας + μετρήσεων είναι σημαντικά μεγαλύτερη απ' ό,τι η διακύμανση μετρήσεων.

Έχει δειχθεί ότι αν η αβεβαιότητα μέτρησης μειωθεί στο 1/3 ή λιγότερο της αβεβαιότητας δειγματοληψίας (δηλαδή  $S_m \leq S_s/3$ ), επιπλέον βελτίωση στην αβεβαιότητα μέτρησης είναι ανώφελη. Αυτό το αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι, αν η αβεβαιότητα της δειγματοληψίας είναι μεγάλη και δεν μπορεί να βελτιωθεί, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί μια λιγότερο ακριβής αλλά ταχύτερη μέθοδος ανάλυσης, έτσι ώστε ν' αναλυθούν περισσότερα δείγματα.



## Βιβλιογραφία

Skoog D.A., West D.M., Holler F.J, Crouch S.R., **2013**. Fundamentals of Analytical Chemistry, 9<sup>th</sup> Edition, Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, CA, U.S.A.