

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ - ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

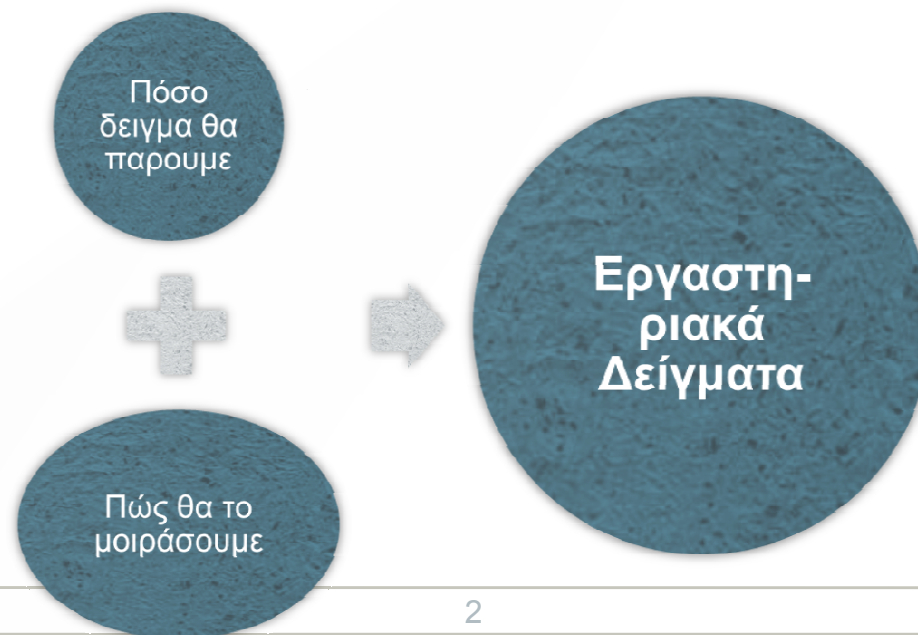
ΕΡΗ ΜΠΙΖΑΝΗ
4^{ΟΣ} ΟΡΟΦΟΣ, ΓΡΑΦΕΙΟ 2
eribizani@chem.uoa.gr
2107274573

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- **ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ**

Μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες στη χημική ανάλυση

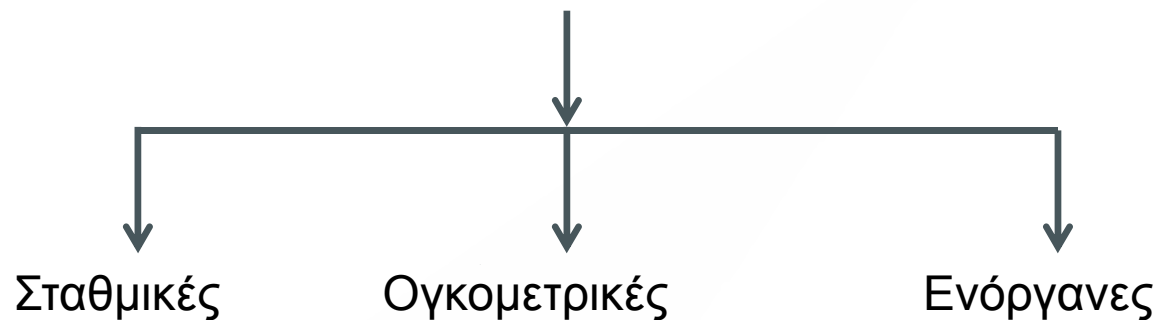
- Χρησιμοποιούμε ένα κλάσμα μόνο του δείγματος που έχουμε στη διάθεσή μας
- Τα κλάσματα αυτά πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικά της κύριας μάζας των υλικών



ΤΥΠΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΩΝ

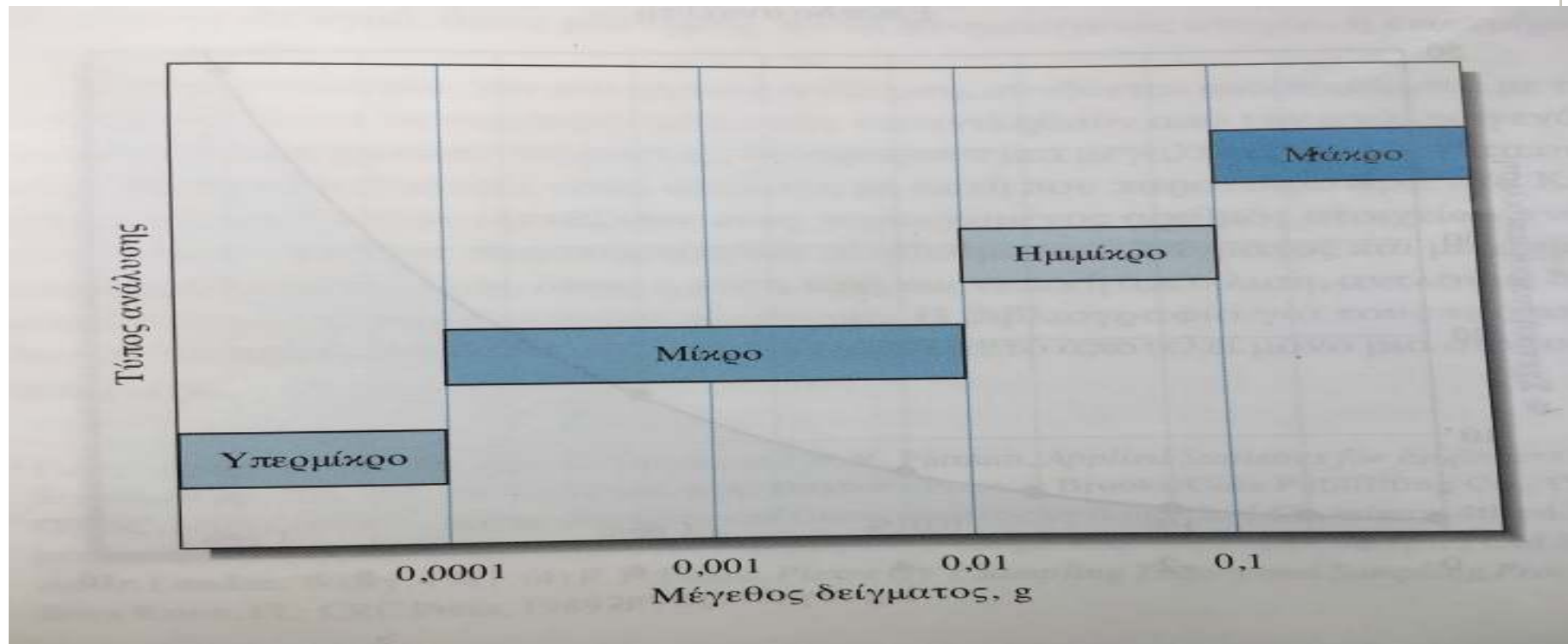
- Η κατηγοριοποίηση με διάφορα κριτήρια:

Π.χ. Ποιοτικές – Ποσοτικές μέθοδοι



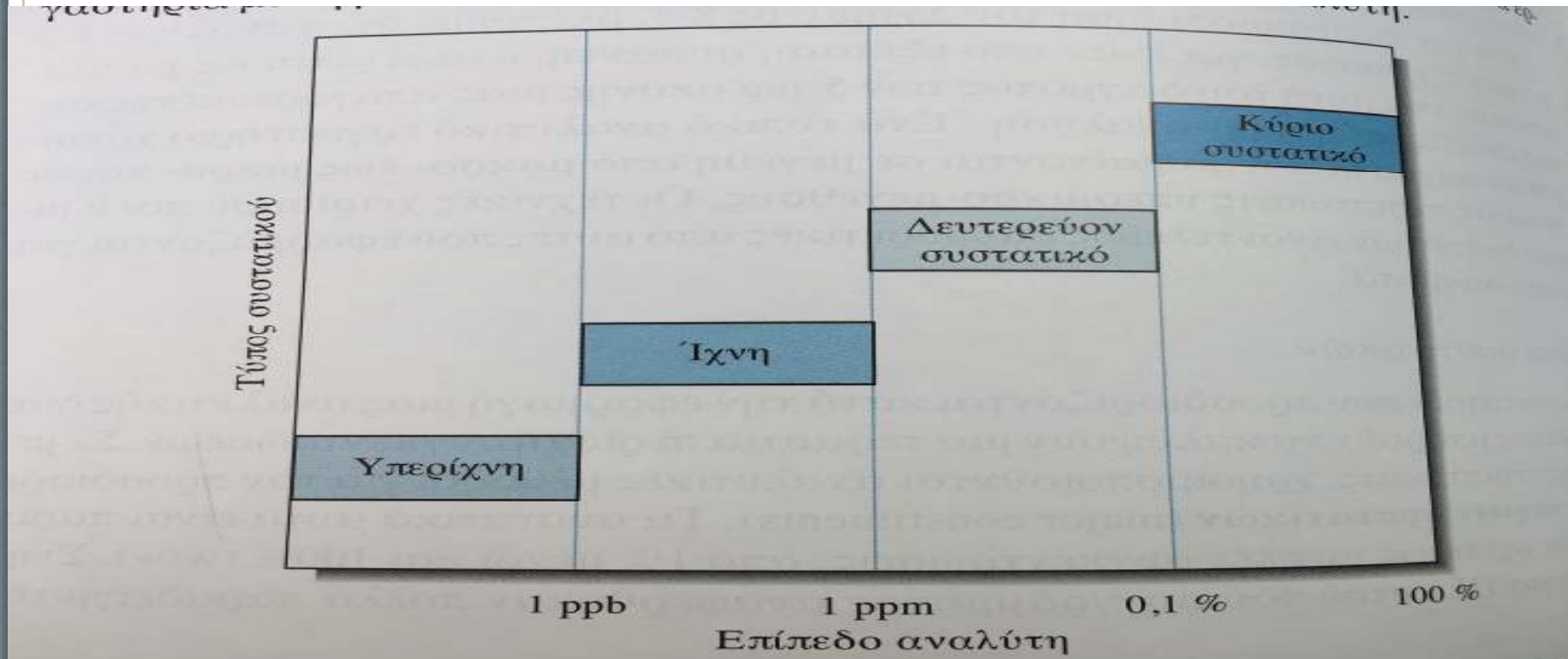
- Άλλος τρόπος διάκρισης βασίζεται στο **μέγεθος του δείγματος** και στο **επίπεδο συγκέντρωσης** των προσδιοριζόμενων συστατικών

ΜΕΓΕΘΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ



Οι τεχνικές χειρισμού πολύ μικρών δειγμάτων είναι τελείως διαφορετικές για αυτές που εφαρμόζονται για μάκρο-δείγματα

ΤΥΠΟΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ



Στις αναλύσεις ιχνοστοιχείων η αξιοπιστία μειώνεται δραστικά με τη μείωση του επιπέδου συγκέντρωσης του αναλύτη.

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ (sampling)

- ❑ Τα δείγματα αναλύονται (analyzed) αλλά οι ουσίες ή οι συγκεντρώσεις τους προσδιορίζονται (determined).

πχ. Προσδιορισμός γλυκόζης στον ορό του αίματος ή ανάλυση του ορού του αίματος για γλυκόζη.

- ❑ Η ανάλυση πραγματοποιείται σε κλάσμο της ουσίας.
Δειγματοληψία λέγεται η διαδικασία με την οποία μειώνεται σε μέγεθος ο πληθυσμός ενός δείγματος, ώστε να λαμβάνεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα, δηλ. ένα κλάσμα του οποίου η σύσταση είναι παρόμοια με τη σύσταση της συνολικής ουσίας.
- ❑ Η δειγματοληψία συνδέεται αναπόσπαστα με τη στατιστική

ΛΗΨΗ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

- Τα τμήματα που επιλέγονται για την ανάλυση ονομάζονται **μονάδες δειγματοληψίες** (sampling units) ή **βαθμίδες δειγματοληψίας** (sampling steps)
- Όλη η συλλογή των μονάδων δειγματοληψίας είναι το **χονδρικό δείγμα** (gross sample).
- Για την ανάλυση στο εργαστήριο, το χονδρικό δείγμα μειώνεται σε μέγεθος και ομογενοποιείται, ώστε να καταστεί **εργαστηριακό δείγμα** (laboratory sample)
- Η σύσταση του χονδρικού και εργαστηριακού δείγματος πρέπει να βρίσκονται κοντά στη μέση τιμή της σύστασης της όλης μάζας προς ανάλυση
- Απαιτείται η λήψη τυχαίου δείγματος (random sample). Δεν σημαίνει ότι τα δείγματα επιλέγονται με άτακτο τρόπο αλλά αντίθετα εφαρμόζεται συγκεκριμένη διαδικασία τυχαίας επιλογής.

ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

- Τα σφάλματα που οφείλονται σε μη έγκυρη δειγματοληψία δεν μπορούν να εξαλειφθούν με τυφλά πειράματα, χρήση προτύπων ή προσεκτικό έλεγχο των μεταβλητών του πειράματος.

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

s_o ολική τυπική απόκλιση, s_s τυπική απόκλιση διαδικασίας δειγματοληψίας, s_m τυπική απόκλιση μεθόδου

- Στην περίπτωση που η αβεβαιότητα της μεθόδου μειωθεί στο 1/3 της αβεβαιότητας της δειγματοληψίας, δεν έχει νόημα κάθε προσπάθεια βελτίωσης της αβεβαιότητας της μέτρησης. Προτιμότερη μια μέθοδος με μικρότερη επαναληψιμότητα αλλά ταχύτερη, ώστε να μπορούν να αναλυθούν περισσότερα δείγματα σε δεδομένο χρόνο

ΧΟΝΔΡΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ

Για απλοποίηση θεωρείται πως κάθε δείγμα αποτελείται από δυο συστατικά, το ένα που περιέχει τον αναλύτη (A) και το άλλο που περιέχει λίγο ως καθόλου αναλύτη (B)

$$N = (1 - p) / (p \sigma_r^2)$$

N αριθμός σωματιδίων δείγματος, p πιθανότητα να παραλάβουμε τυχαία σωματίδιο τύπου A, σ_r επιθυμητή σχετική τυπική αποκλιση

Στην πραγματικότητα λαμβάνεται υπόψη και η πυκνότητα, ώστε να προσδιοριστεί το βάρος.

ΧΟΝΔΡΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΜΗΤΡΩΝ (1)

➤ Ομοιογενή διαλύματα και αέρια:

Μπορεί να είναι σχετικά μικρό, γιατί ανομοιογένεια μόνο σε μοριακό επίπεδο.

Πολυ καλή ανάδευση.

Για μεγάλους όγκους που η ανάδευση δεν είναι εφικτή, δειγματοληψία με “δειγματοκλέφτη” από διαφορετικές περιοχές του δείγματος.

Για έλεγχο βιομηχανικών διεργασιών η συλλογή δειγμάτων υγρών γίνεται σε κατάσταση ροής.

Για τα αέρια είτε χρησιμοποιείται σάκος δειγματοληψίας, είτε παγιδεύονται σε ένα υγρό ή προσροφούνται στην επιφάνεια ενός στερεού.

ΧΟΝΔΡΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΜΗΤΡΩΝ (2)

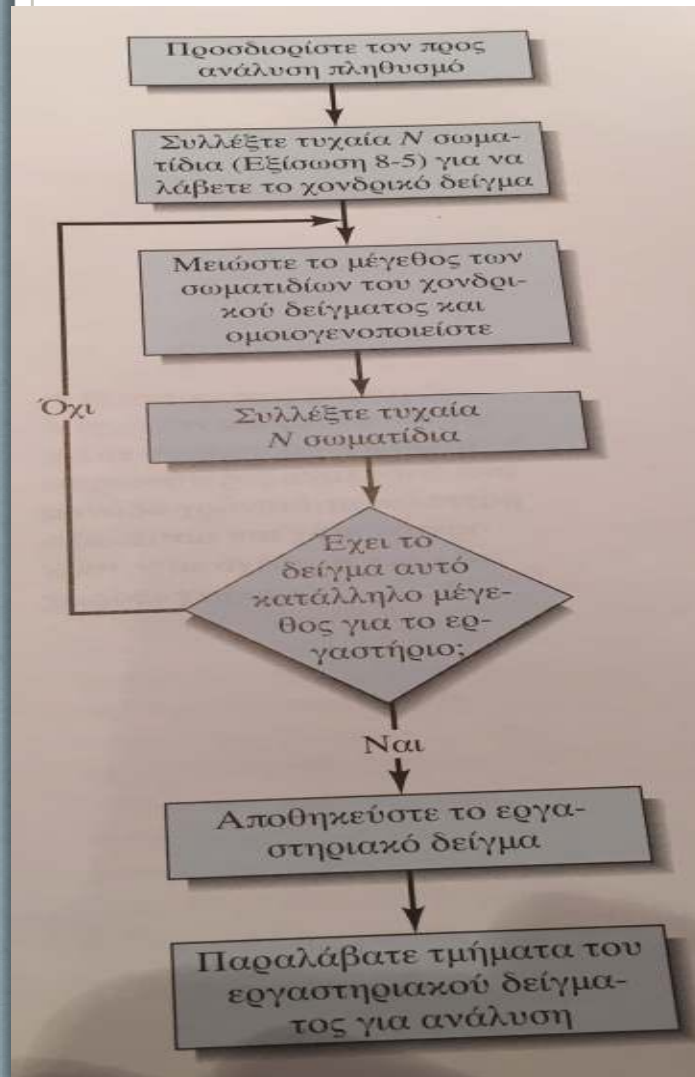
➤ **Αιωρούμενα σωματίδια:**

Η δειγματοληψία πραγματοποιείται καλύτερα κατά τη μεταφορά. Έχουν αναπτυχθεί κατάλληλες διατάξεις.

➤ **Μέταλλα και κράματα:**

Με πριονισμό, διάτρηση ή ξέση του υλικού. Τα ρινίσματα από την επιφάνεια δεν είναι αντιπροσωπευτικά του συνολικού υλικού. Πρέπει να λαμβάνεται στερεό δείγμα και από το εσωτερικό. Τα ρινίσματα αναμιγνύονται, συντήκονται σε χωνευτήριο και με απόχυση του τήγματος σε απεσταγμένο νερό παράγονται σφαιρίδια.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΔΕΙΓΜΑ



Το εργαστηριακό δείγμα λαμβάνεται με θράυση και άλεση, κοσκίνισμα, ανάμιξη και υποδιαίρεση του δείγματος, ώστε να μειωθεί το βάρος του

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

Ο αριθμός των εργαστηριακών δειγμάτων που πρέπει να αναλυθούν εξαρτάται από την τυπική απόκλιση και το διάστημα εμπιστοσύνης

ΑΥΤΟΜΑΤΟΣ ΧΕΙΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

- Ο αυτόματος χειρισμός δειγμάτων μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερη απόδοση (περισσότερες αναλύσεις ανά μονάδα χρόνου), μεγαλύτερη αξιοπιστία και χαμηλότερο κόστος σε σχέση με το χειρισμό δια χειρός.
- Δυο διαφορετικές μέθοδοι αυτόματου χειρισμού:
 - **Προσέγγιση εφάπαξ ή κατά διακριτές παρτίδες** (batch or discrete approach) και
 - **Προσέγγιση συνεχούς ροής** (continuous flow approach)

ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΚΡΙΤΩΝ ΠΑΡΤΙΔΩΝ

Μιμούνται λειτουργίες που μπορεί να γίνουν με το χέρι

Χρήση εργαστηριακών ρομποτικών συστημάτων

Για την κατεργασία δειγμάτων που περιέχουν επικίνδυνες για τον άνθρωπο ουσίες.

Χρησιμοποιούνται για αραίωση, διήθηση, κατανομή, άλεση, φυγοκέντριση, ομογενοποίηση, εκχύλιση και κατεργασία του δείγματος με διάφορα αντιδραστήρια. Επίσης για θέρμανση, ανακίνηση, προσθήκη γνωστών όγκων υγρών, εισαγωγή δειγμάτων σε χρωματογραφικές στήλες.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΟΗΣ

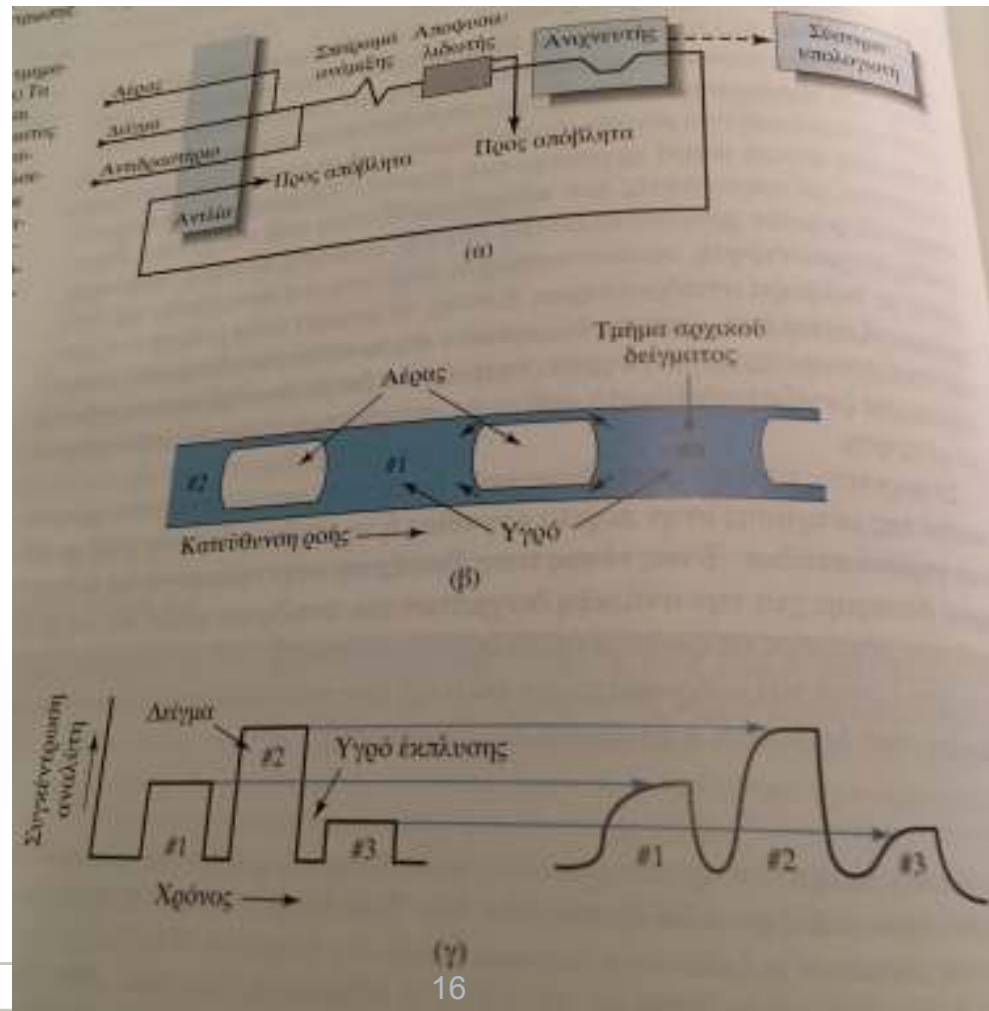
Υπάρχουν δυο τύποι αναλυτών συνεχούς ροής:

- Αναλυτές τμηματικής ροής (segmented flow)
- Αναλυτές έγχυσης σε ροή (flow injection)

Διασπορά (dispersion) ονομάζεται το άπλωμα της ζώνης ή το φαινόμενο που είναι αποτέλεσμα της σύζευξης ροής του υγρού και μοριακής διάχυσης. Διάχυση (diffusion) είναι η μεταφορά μάζας που οφείλεται στη βαθμίδωση συγκέντρωσης

ΑΝΑΛΥΤΕΣ ΤΜΗΜΑΤΙΚΗΣ ΡΟΗΣ

Διακριτά τμήματα που διαχωρίζονται με φυσαλίδες αερίου, οι οποίες εμποδίζουν τη διαδικασία διασποράς



ΑΝΑΛΥΤΕΣ ΕΓΧΥΣΗΣ ΣΕ ΡΟΗ

Τα δείγματα εγχέονται από ένα βρόχο δείγματος (sample loop) σε ρεύμα υγρού (φορέας) που περιέχει ένα ή περισσότερα αντιδραστήρια

