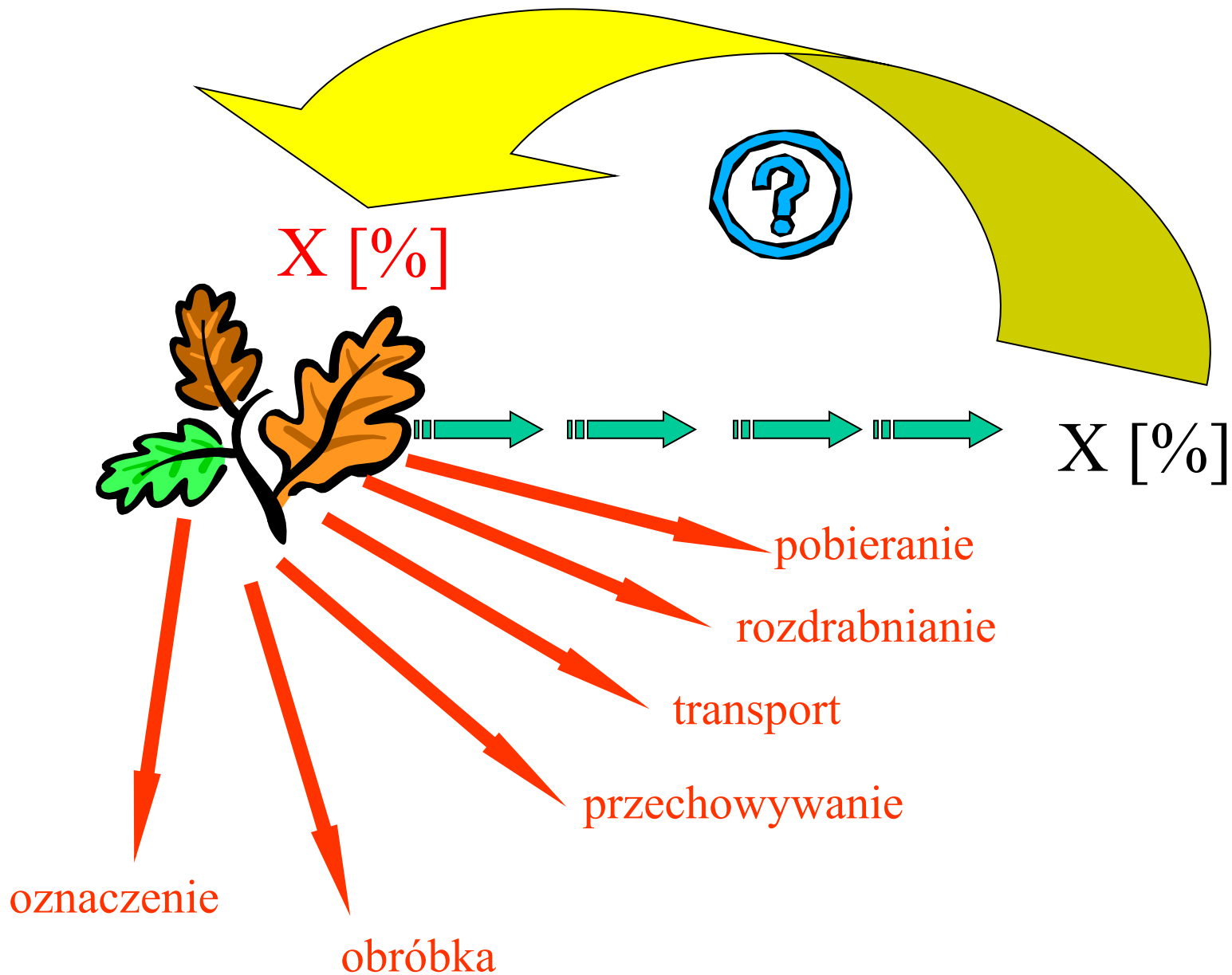


Walidacja, weryfikacja i ocena niepewności procesu pobierania próbek

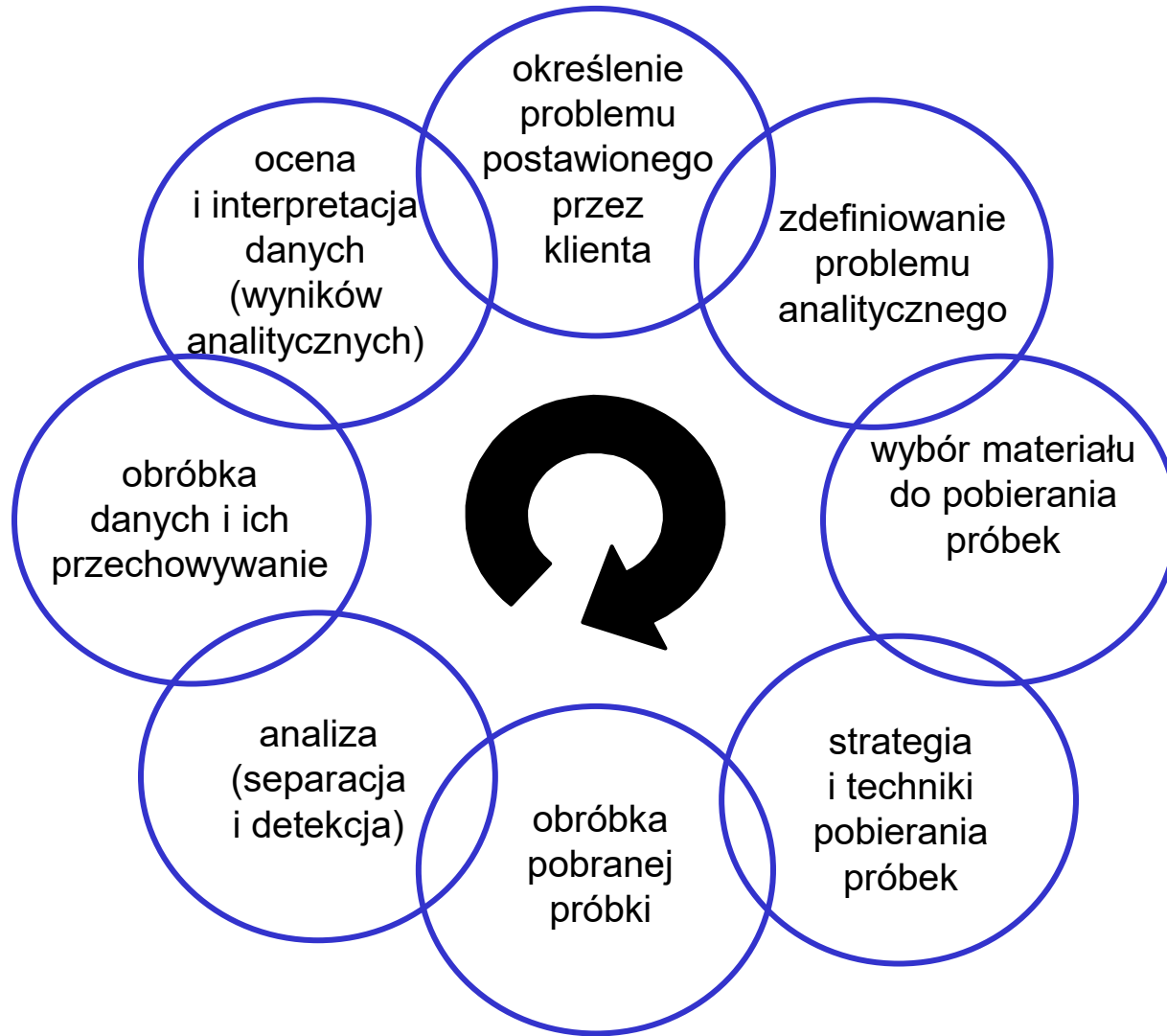
Piotr Konieczka

Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

piotr.konieczka@pg.edu.pl



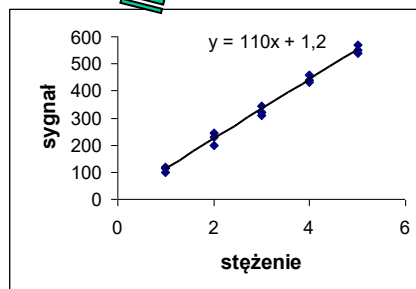
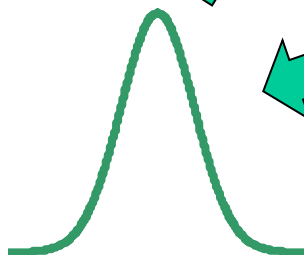
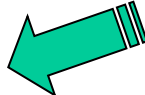
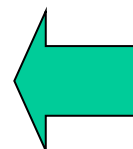
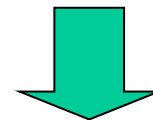
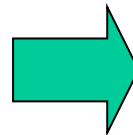
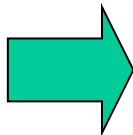
Etapy procedury analitycznej



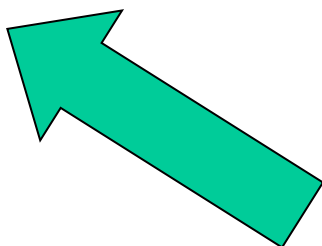
RELACJE „ZLECENIODAWCA–ANALITYK”

Konieczność współpracy

Etapy procedury analitycznej	RELACJA	Przykłady działań
Ogólne określenie problemu	Z	Zanieczyszczenie wody powierzchniowej (jezioro) przez trwałe związki organiczne (TZO)
Określenie analitycznych aspektów problemu	Z → A	Ustalenie strategii pobierania próbek
Wybór procedury analitycznej	A → Z	Technika chromatografii gazowej (do oznaczania analitów z grupy TZO w ekstraktach)
Pobieranie próbek	Z + A	Pobranie reprezentatywnych próbek
Przygotowanie próbek do badań	A	Filtracja, konserwacja, ekstrakcja
Pomiar	A	Analiza chromatograficzna próbek ekstraktów
Obróbka wyników pomiarów	A	Kalibracja, analiza statystyczna zbiorów danych pomiarowych
Obliczenie wyniku końcowego	A	Oszacowanie niepewności
Sprawozdanie	A → Z	Zalecenia odnośnie dalszych działań



? !



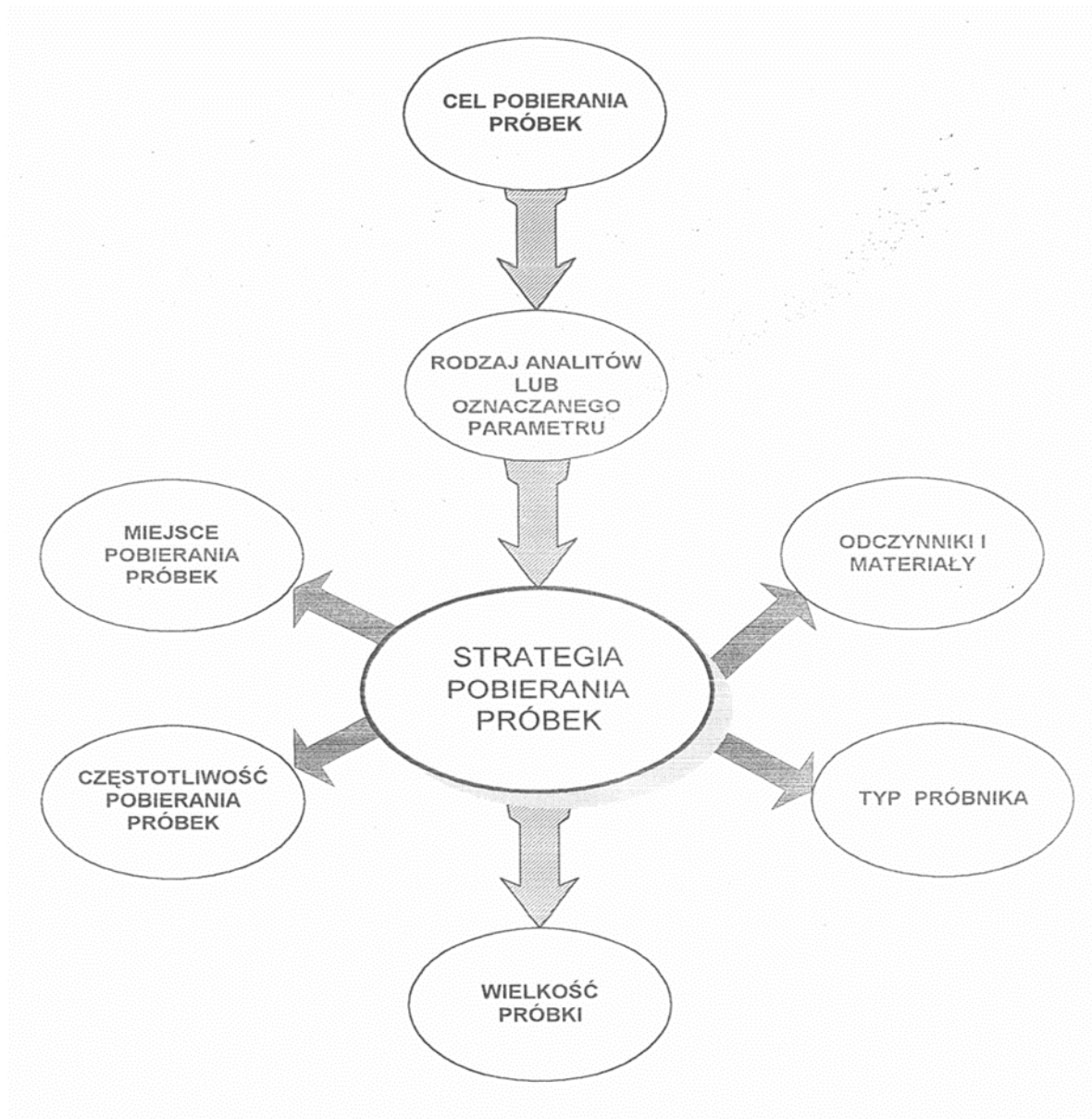
ZAPOTRZEBOWANIE NA INFORMACJE ANALITYCZNE

Wyniki analizy reprezentatywnych próbek powinny być źródłem informacji niezbędnych do:

- określenia stanu (jakości) badanego obiektu materialnego,
- potwierdzenia postawionej hipotezy badawczej,
- podjęcia właściwej decyzji (administracyjnej, gospodarczej i prawnej),
- podniesienia poziomu świadomości społeczeństwa.

Wynik oznaczenia końcowego nie powinien być jedynie określeniem poziomu zawartości analitu w próbce znajdującej się w danej chwili w laboratorium, a odnosić się do jego zawartości w próbce w miejscu i w momencie jej pobrania.

ELEMENTY STRATEGII POBIERANIA PRÓBEK DO ANALIZY



POBIERANIE PRÓBEK

strategia pobierania próbek

- ilość próbek
- masa próbki
- miejsce pobierania - losowość wyboru miejsc

POBIERANIE PRÓBEK

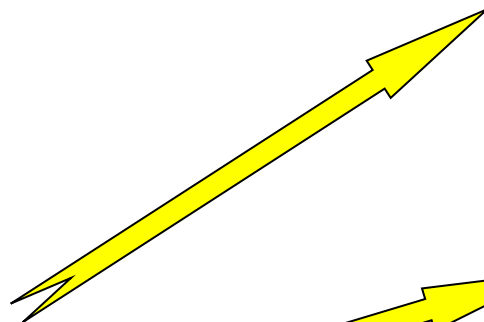
sposób pobierania próbki

- narzędzia (naczynia)
- konserwacja
- transport

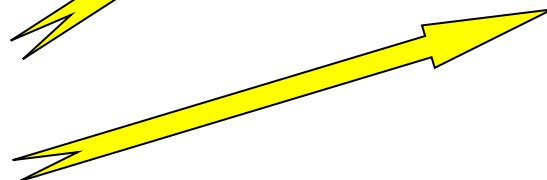
ZMIANA SKŁADU PRÓBK



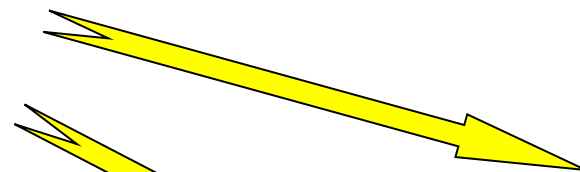
KONSERWACJA PRÓBKI



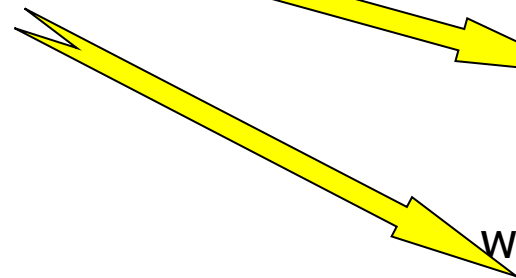
oddzielenie substancji
przeszkadzających



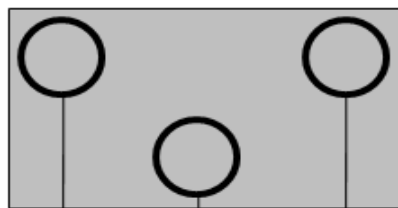
obróbka termiczna



dodatek substancji
chemicznych, konserwantów



wyizolowanie analitu, zmiana
matrycy



BADANY OBIEKT



**PIERWOTNA PRÓBKA
PRZYPADKOWA**



**PRÓBKA ZMIESZANA
ZŁOŻONA**



PRÓBKA WTÓRNA



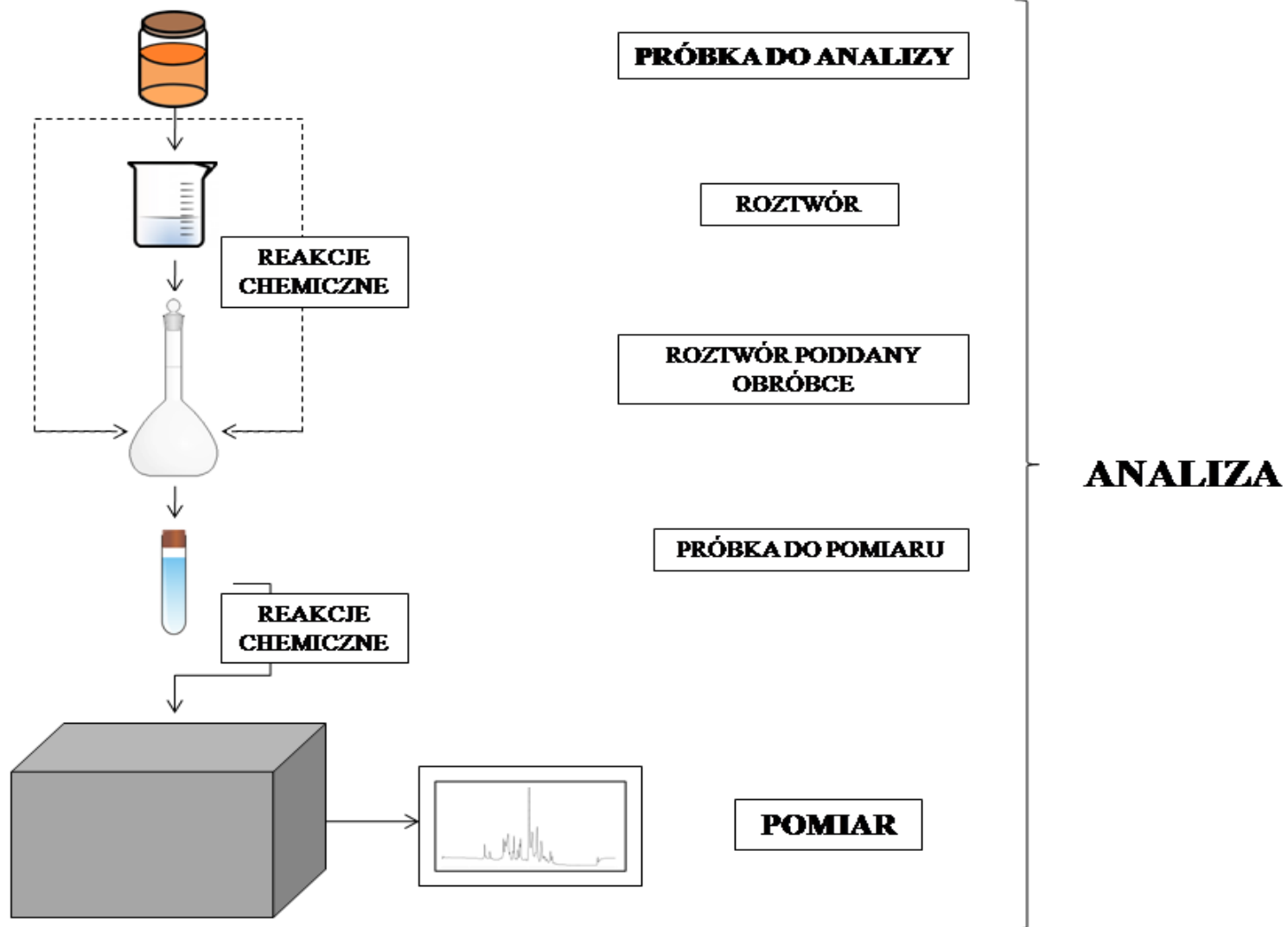
PRÓBKA LABORATORYJNA

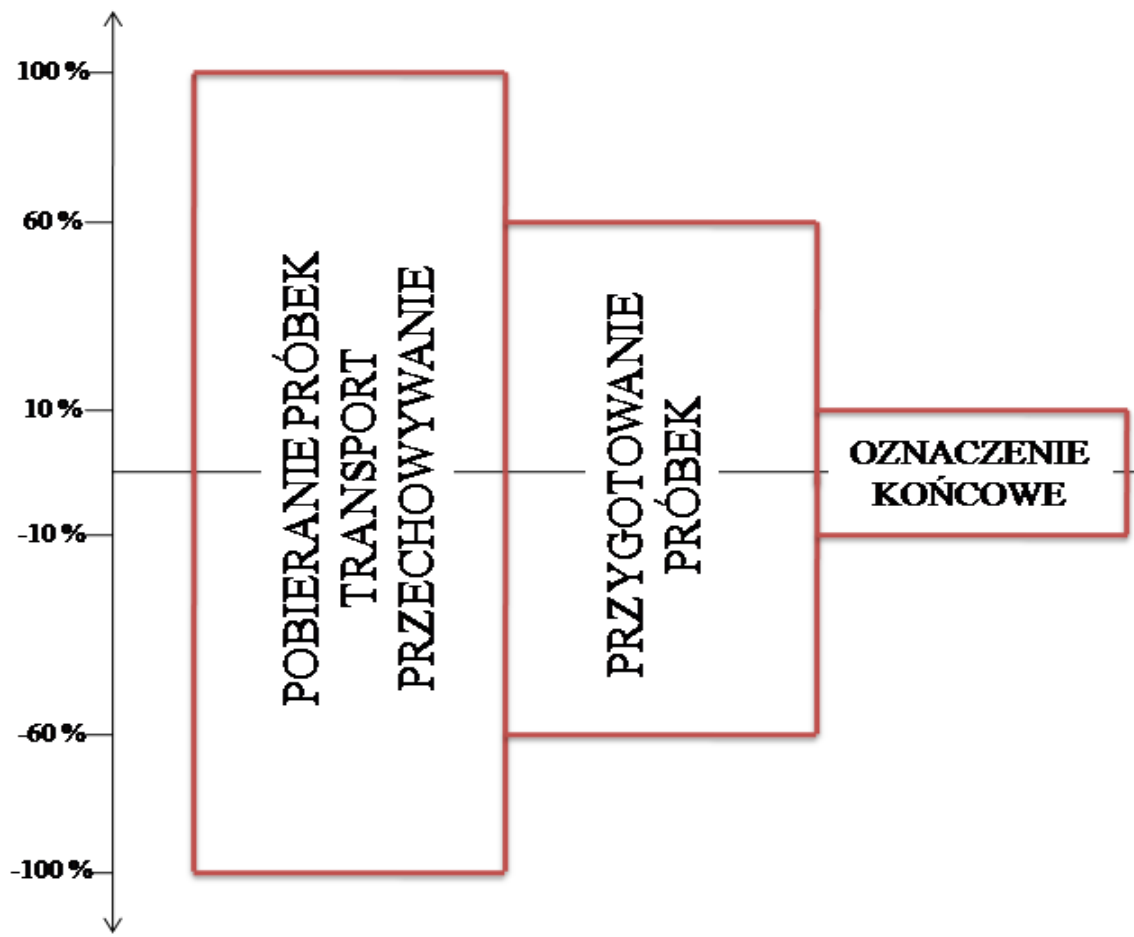


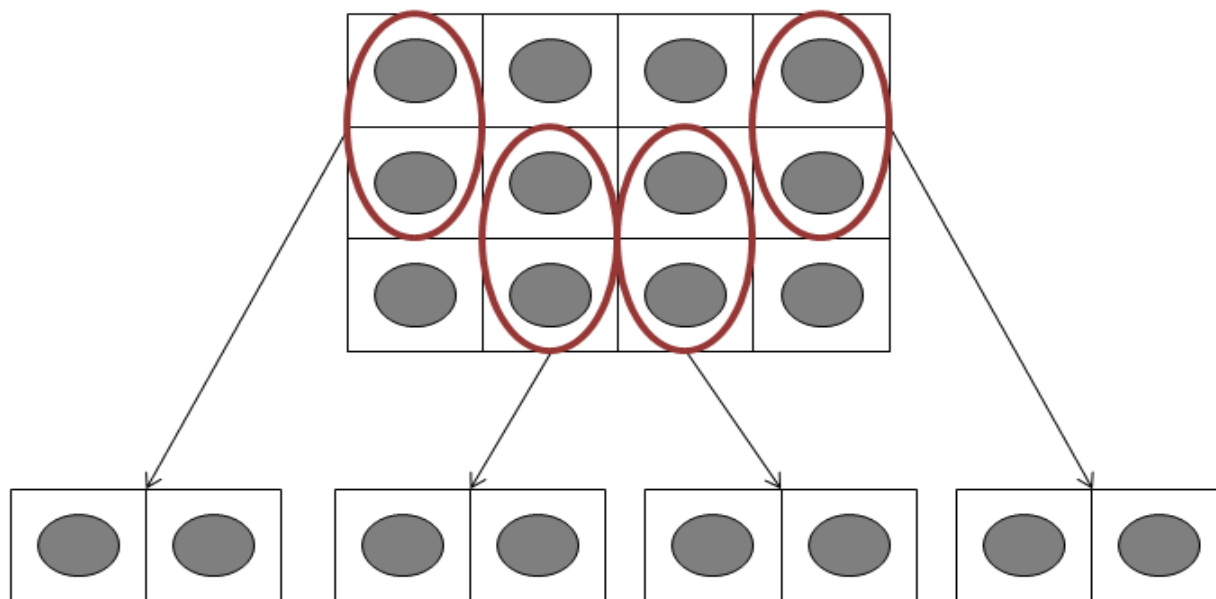
PRÓBKA DOANALIZY

**POBIERANIE
PRÓBKI**

**FIZYCZNE
PRZYGOTOWANIE
PRÓBKI**







**PRÓBK
LABORATORYJNE**

x_1

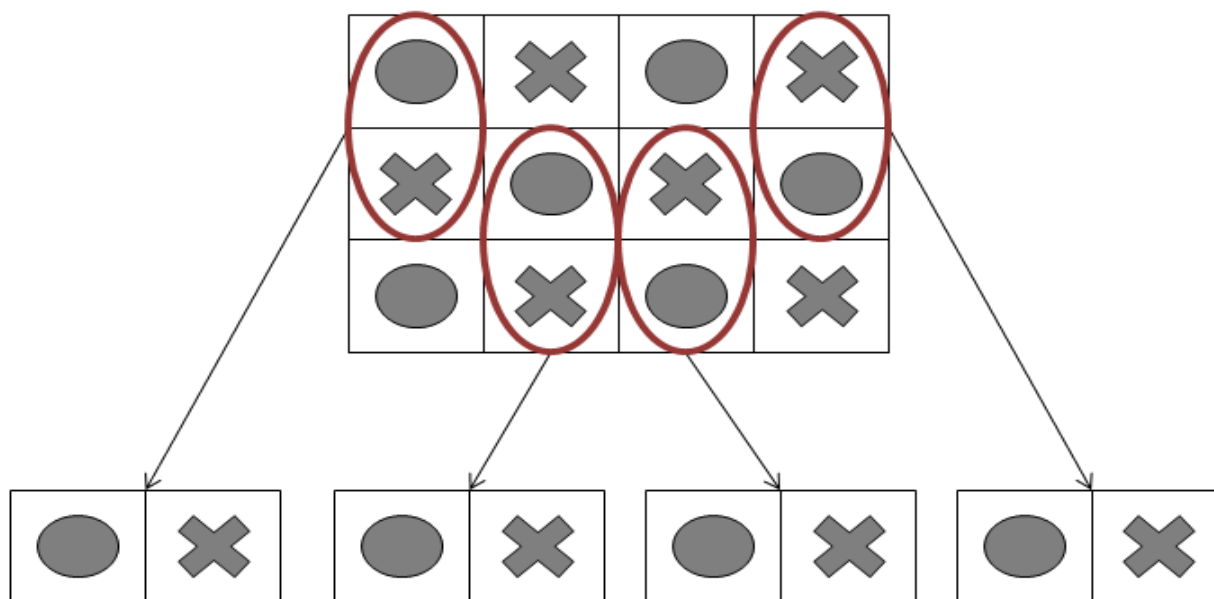
x_2

x_3

x_4

**WYNIKI
POMIARÓW**

ODCHYLENIE STANDARDOWE



**PRÓBK
LABORATORYJNE**

x_1

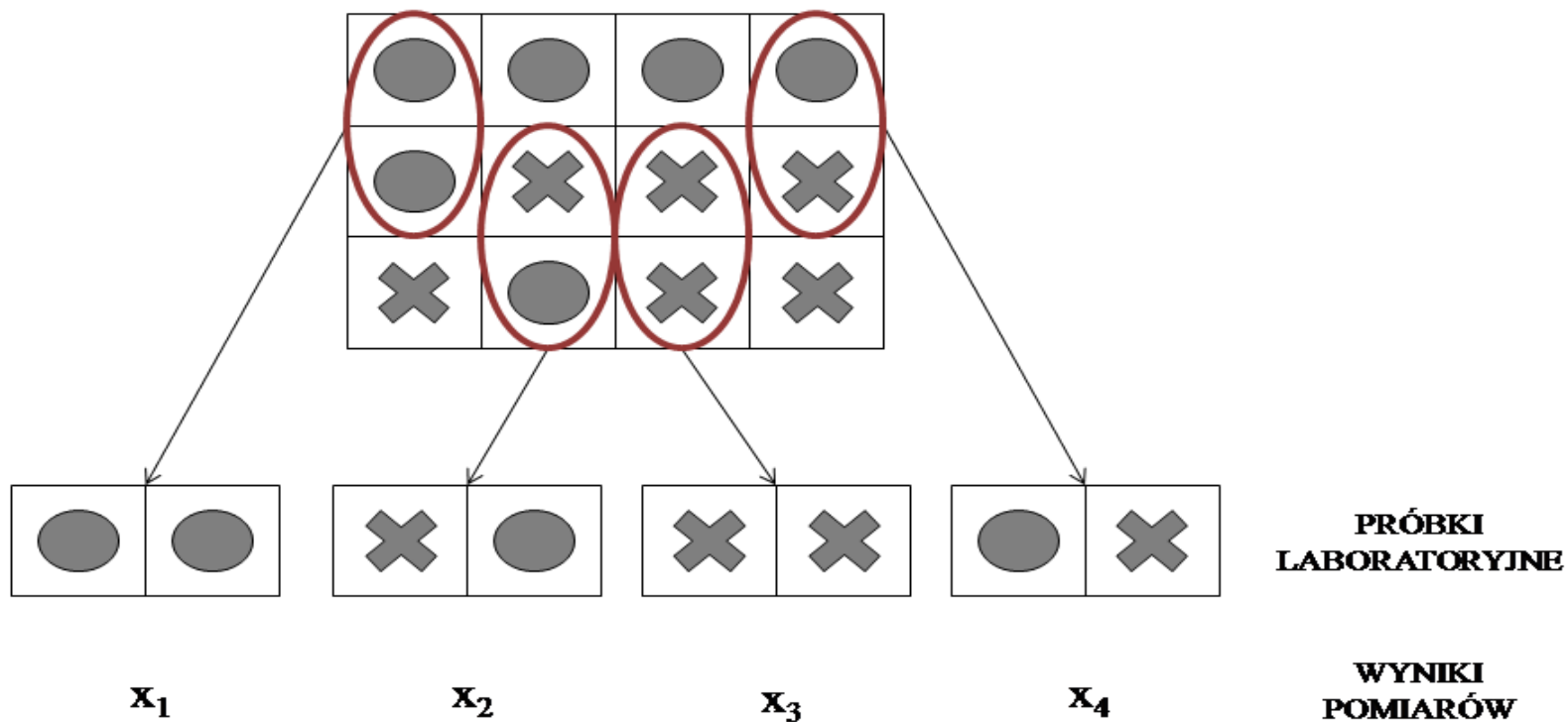
x_2

x_3

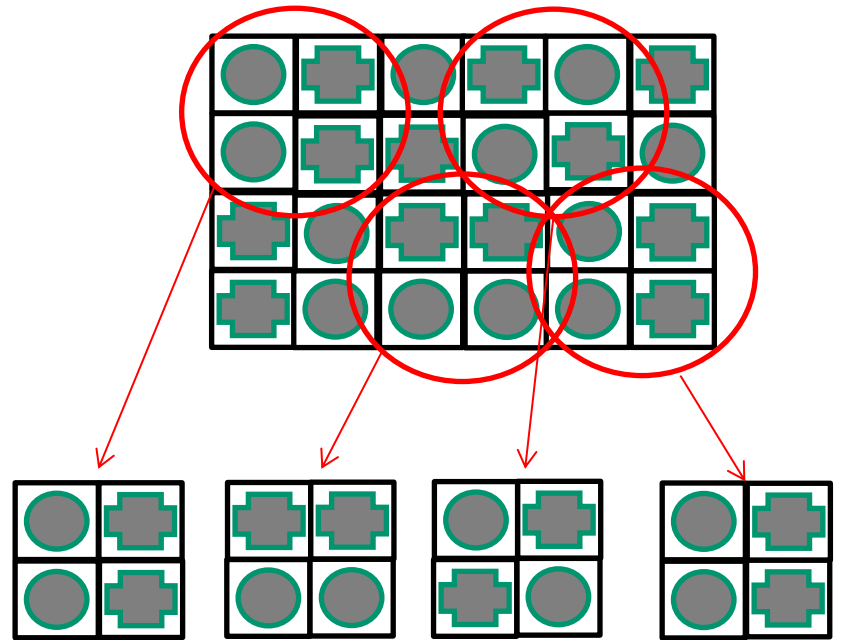
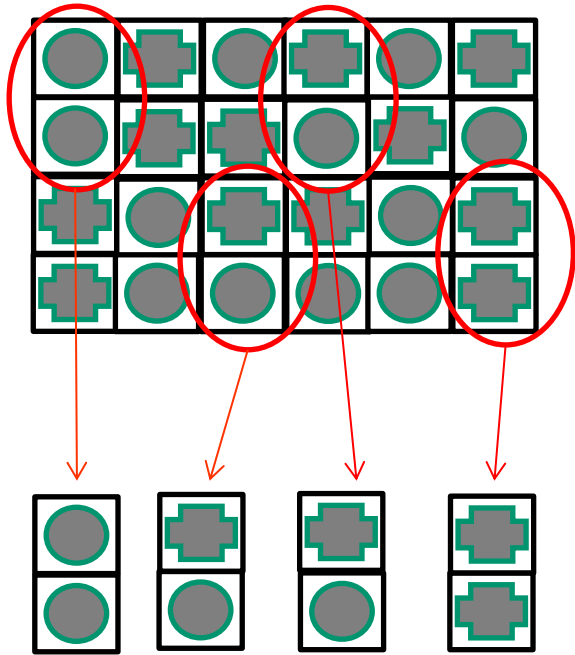
x_4

**WYNIKI
POMIARÓW**

ODCHYLENIE STANDARDOWE



NIEPEWNOŚĆ ZŁOŻONA
(pobieranie próbek, niejednorodność)



PODSTAWOWE SKŁADOWE DOKUMENTACJI POBIERANIA PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

Charakterystyka etapu pobierania próbek

- Matryca próbki
- Techniki pobierania próbek
- Sekwencja pobierania próbek
- Rodzaj używanych próbników
- Numery identyfikacyjne
- Rodzaj stosowanego konserwanta
- Parametry oznaczane w trakcie analizy
- Parametry próbki określone w trakcie pobierania próbki:
temperatura, pH,
przewodnictwo elektryczne, etc.
- Dane o sposobie kalibracji przyrządów używanych w terenie
- Przewoźnik i sposób dostarczenia próbki do laboratorium
- Wewnętrzna temperatura chłodzonych pojemników (*na etapie pobierania i transportu*)

PRZYGOTOWANIE NACZYŃ SZKLANYCH PRZEZNACZONYCH DO PRZECHOWYWANIA PRÓBEK WODY (PRZED ETAPEM OZNACZANIA ŚLADOWYCH ILOŚCI METALI)

- odtłuszczenie naczynia za pomocą wodnego roztworu mydła (24 h) i przemycie wodą dużej czystości;
- wymoczenie naczynia w acetonie;
- usunięcie acetonu, wysuszenie naczynia za pomocą strumienia suchego powietrza i ponowne przemycie wodą dużej czystości;
- wymoczenie naczynia w stężonym kwasie solnym (1 h) i przemycie go (*po usunięciu kwasu*) czystą wodą;
- wymoczenie naczynia w stężonym kwasie azotowym (1 h) i przemycie go (*po usunięciu kwasu*) czystą wodą;
- wymoczenie naczynia w kwasie azotowym (o stężeniu 6 mol/dm³) przez 72 godziny, przemycie go (*po usunięciu kwasu*) czystą wodą;
- wymoczenie naczynia w gorącym (temp. 40-50°C) kwasie azotowym (o stężeniu 2 mol/dm³) przez 72 godziny i przemycie go (*po usunięciu kwasu*) czystą wodą;
- przemycie naczynia za pomocą rozcieńczonego (1%) roztworu kwasu azotowego i bardzo czystej wody destylowanej.

Tak przygotowane naczynia, do czasu użycia, należy przechowywać w czystym pojemniku wykonanym z twardego polietylenu (HDPE)

PRÓBKI GAZOWE

1. odpylanie

filtry

2. osuszanie

chemiczne środki ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, K_2CO_3)

adsorbenty (żele SiO_2 , sita molekularne, Al_2O_3)

wykrapianie i wymrażanie (pułapki kriogeniczne)

osuszalniki permeacyjne

3. usuwanie interferentów

selektywne lub specyficzne utlenianie katalityczne

selektywna adsorpcja lub absorpcja

PRÓBKI GAZOWE *c.d.*

4. odtlenianie chemiczne lub katalityczne

5. izolacja i/lub wzbogacanie analitów

adsorpcja fizyczna na powierzchni stałych sorbentów

chemisorpcja

absorpcja w roztworze

wymrażanie w pułapkach kriogenicznych

filtry

6. przechowywanie próbek

obniżona temperatura

PRÓBKI GAZOWE *c.d.*

7. uwalnianie zatrzymanych analitów

ekstrakcja rozpuszczalnikiem

desorpcja termiczna

ekstrakcja płynami w stanie nadkrytycznym

8. wzbogacanie ekstraktów

odparowanie nadmiaru rozpuszczalnika

PRÓBKIE CIEKŁE

1. usuwanie zawiesiny

filtracja, odwirowanie

2. konserwacja

obniżenie pH próbki (zakwaszenie)

dodanie bakteriocydów

derywatyzacja analitów

naświetlanie UV

przechowywanie próbki w temp. 4°C

PRÓBKIE CIEKŁE *c.d.*

3. izolacja i/lub wzbogacanie analitów
 - ekstrakcja rozpuszczalnikiem
 - ekstrakcja płynami w stanie nadkrytycznym
 - ekstrakcja do fazy stałej
 - ekstrakcja do fazy gazowej
 - procesy membranowe
 - procesy osmozy i ultrafiltracji
 - wymrażanie i liofilizacja
4. wzbogacanie ekstraktów
5. oczyszczanie ekstraktów
 - chromatografia cieczowa i żelowa
6. suszenie ekstraktów
 - dodatek soli (np. Na_2SO_4)

Konserwacja próbek wody

1. chłodzenie próbki, przechowywanie w 4°C

analiza w krótkim czasie

2. konserwacja chemiczna

biocydy np. chloroform

zakwaszanie próbki

dodatek specyficznych konserwantów

PRÓBKİ STAŁE

1. suszenie

usuwanie wilgoci

2. rozdrabnianie

łamanie i kruszenie

mielenie w moździerzu lub w młynie

3. zmniejszanie masy próbki

ćwiartkowanie i wykorzystywanie urządzeń do dzielenia próbki

4. przygotowanie próbki o odpowiedniej granulacji

analiza sitowa

PRÓBKI STAŁE *c.d.*

5. mineralizacja

roztwarzanie w stężonych kwasach

roztwarzanie w wodorotlenkach metali alkalicznych

roztwarzanie w odczynnikach kompleksujących

rozkład przez stapianie z topnikami

spopielanie

mineralizacja mikrofalowa

PRÓBKI STAŁE *c.d.*

6. izolacja i/lub wzbogacanie analitów

ekstrakcja rozpuszczalnikiem

w aparacie Soxhleta

ASE

ekstrakcja płynami w stanie nadkrytycznym

sonikacja (działanie ultradźwiękami)

ekstrakcja za pomocą strumienia gazu płuczącego

desorpcja termiczna

7. wzbogacanie ekstraktu

8. oczyszczanie ekstraktu

ŹRÓDŁA NIEPEWNOŚCI

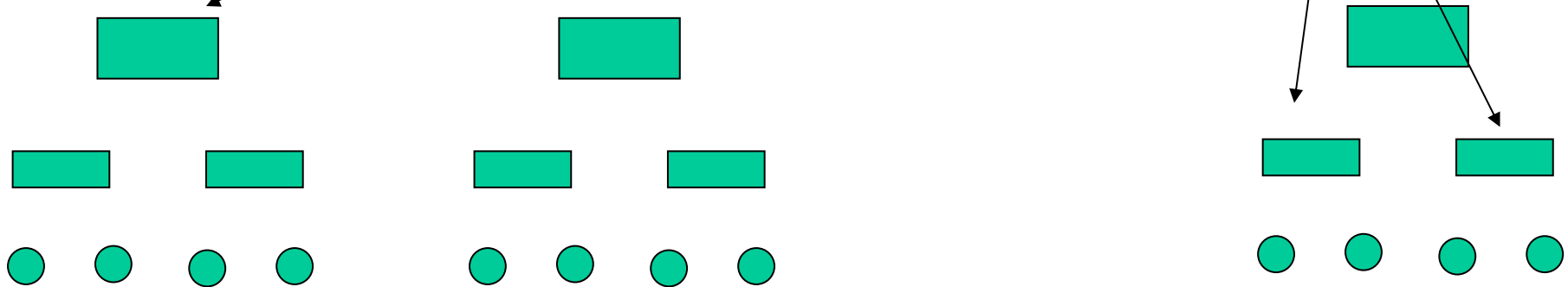
- niejednorodność
- nietrwałość (zmiennosc w czasie) badanego obiektu
- strategia pobierania próbek (losowość, proporcjonalność)
- stratyfikacja składników
- stan skupienia
- wpływ temperatury i ciśnienia
- wpływ etapu pobierania próbki (np. różnice w adsorpcji składników)
- transport i konserwacja

Wariancja, V to w statystyce klasyczna miara zmienności. Jest iloczynem sumy kwadratów odchyleń (różnic) poszczególnych wartości cechy od wartości oczekiwanej i liczby stopni swobody.

Liczba stopni swobody, f (ang. degrees of freedom) – liczba niezależnych wyników obserwacji pomniejszona o liczbę związków, które łączą te wyniki ze sobą.

METODY SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI ETAPU POBIERANIA PRÓBEK

1. Próbkę podwójną – kilka miejsc (10% całości co najmniej 8 próbek), jedna osoba pobierająca próbki, po dwie próbki z miejsca



Nie można wyeliminować błędu systematycznego

METODY SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI ETAPU POBIERANIA PRÓBEK

2. Różne sposoby pobierania próbek przez tę samą osobę

Niepewność etapu pobierania próbki – wariancją między wynikami pomiarów pobieranymi różnymi sposobami

METODY SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI ETAPU POBIERANIA PRÓBEK

3. Jeden sposób pobierania próbek przez różne osoby

Niepewność etapu pobierania próbki – wariancją między wynikami pomiarów pobieranymi przez różne osoby

METODY SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI ETAPU POBIERANIA PRÓBEK

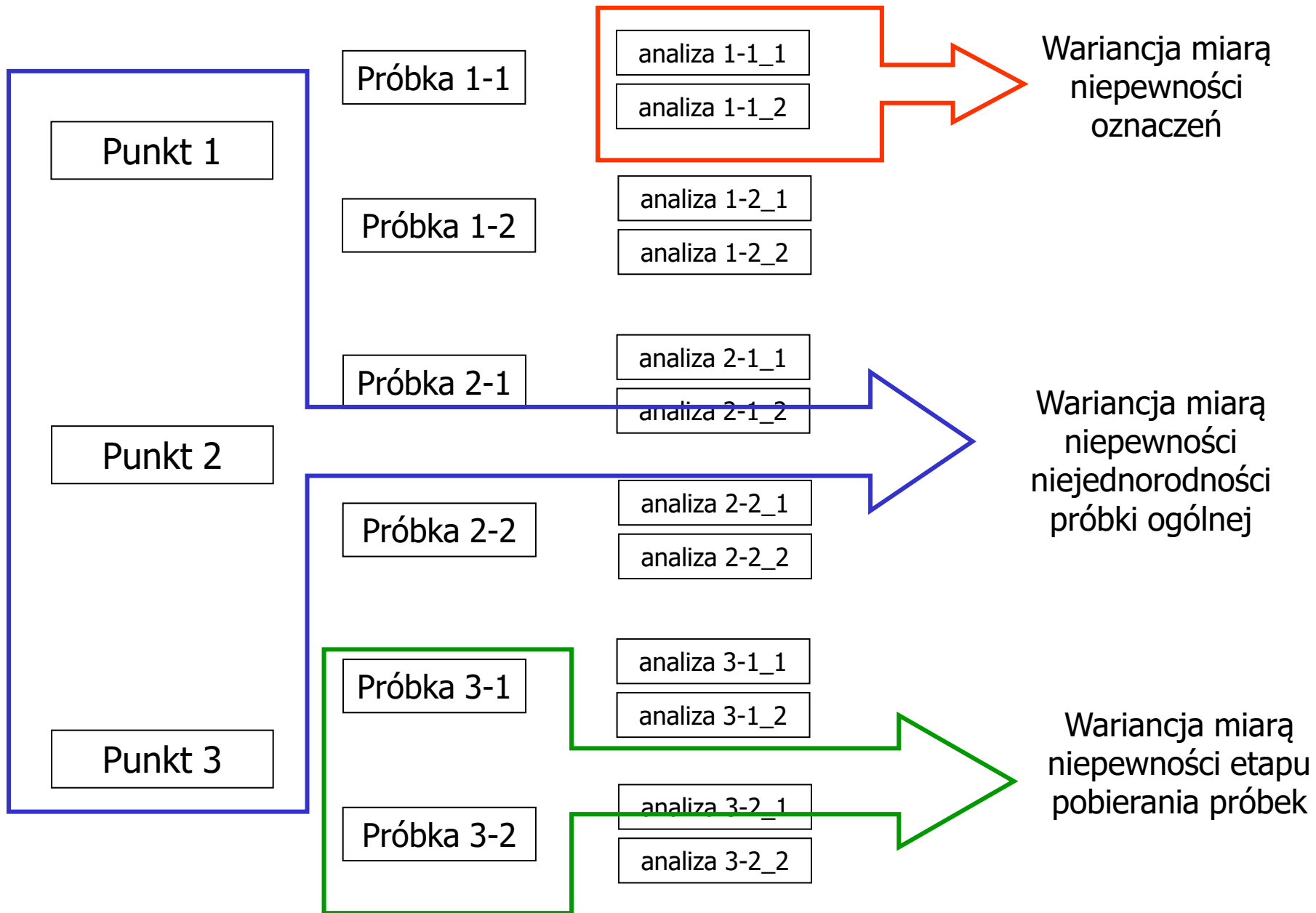
4. Różne sposoby pobierania próbek przez różne osoby

Niepewność etapu pobierania próbki – wariancją między wynikami pomiarów pobieranymi różnymi sposobami i przez różne osoby

Niepewność etapu pobierania próbki – szacowana ZAWSZE
w oparciu o wyniki analiz

Niepewność oznaczeń prawie ZAWSZE mniejsza od
niepewności etapu pobierania próbek

UMOŻLIWIA TO WNIOSKOWANIE O NIEPEWNOŚCI ETAPU
POBIERANIA PRÓBEK



„Measurement uncertainty arising from sampling,
A guide to methods and approaches”
EURACHEM/CITAC Guide, 2007

„Niepewność pomiaru związana z pobieraniem
próbek, Przewodnik metodyczny” EURACHEM/CITAC
Guide, 2007,
Biuletyn Informacyjny Klubu POLLAB 1/52/2009