

Näytteenoton epävarmuus

Paavo Perämäki

Näytteenottosuunnitelma

Näytteenottotapoja:

Valikoiva

Satunnainen

Systemaattinen

Huomioitavia seikkoja (monia)

- Haluttu informaatio
 - Keskimääräinen pitoisuus
 - Aineiden jakautuminen, ...
- Näytteiden lukumäärä
 - Kustannukset
 - Johtopäätösten luotettavuus, ...
- Ajankohta
- Välineet
- ...

Näytteenoton käsitteitä

Osanäyte (havaintoyksikkö; engl. *increment, sample unit*)

- Koko populaatiosta yhdellä toimenpiteellä (tiettynä ajankohtana) erotettu osa, kuten
 - Kairanpisto pilaantuneelta maa-alueelta
 - Hihnalta otettu tablettipurkki (näyteyksikkö selkeästi erotettavissa)

Kokoomanäyte (engl. *composite sample, gross sample*)

- Osanäytteet voidaan yhdistää kokoomanäytteeksi
- Keskiarvoistaminen, kustannusten vähentäminen

Primäärinäyte

- Kohtiosta alun perin kerätyt näytteet:
 1. Erilliset osanäytteet
 2. Yhdistetyt osanäytteet

Näytekoon pienentäminen

Näytteenotto ja näytemäärän pienennys tapahtuu sekä kentällä, että laboratoriossa

1. **Otetaan osanäytteitä** (*increments*), jotka yhdistetään; esim.

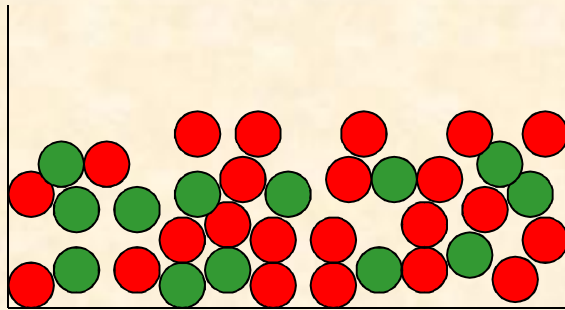
- Kairalla tapahtuva näytteenotto pilaantuneeksi epäillyltä maa-alueelta
- Näytteiden otto kuljettimen hihnalta
- Näytteenotto järvestä vesinoutimella

2. **Jakamalla**, jos koko erä voidaan käsitellä

- Jakaminen ei vielä ole näytteenottoa; jatkokäsittelyyn otettava erä voidaan valita **satunnaisesti tai systemaattisesti**

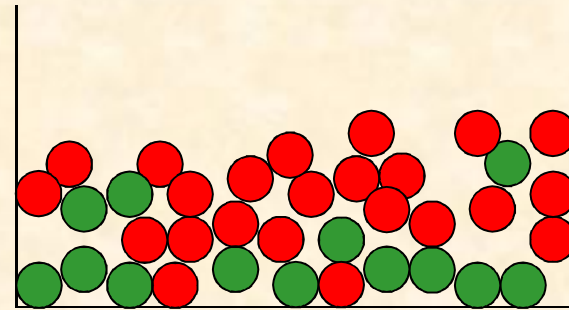
Näytteenoton virhelähteitä

Heterogeenisyys koostumuksessa



Heterogeenisyys jakautumisessa

➤ Ryhmittymis- ja lajittumisvirhe



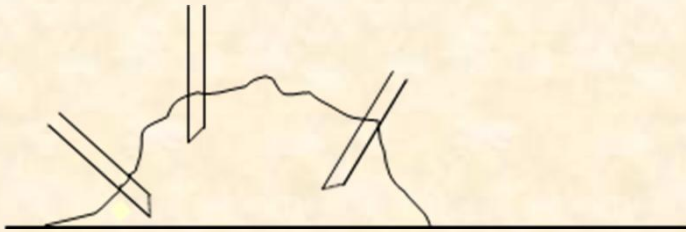
➤ Syynä usein lajittuminen tiheyden ja hiukkaskoon mukaan

Osanäytteiden otto

- Ryhmittymisen ja lajittumisen takia luotettava näytteenotto bulk-materiaalista on **vaikeaa/mahdotonta**

- 3-dimensionaalinen näytteenotto

- Huono tapa: lapionpisto kasaan ("*grab sampling*")



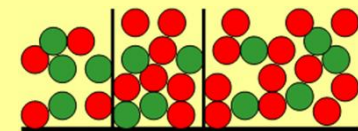
- Vähennetään näytteenoton dimensioita

- Täydellinen sekoitus (0 dimensioita): mahdoton suurilla näytemäärillä

- **Purku kuljettimella (1-dimensionaalinen näytteenotto)**



Täydellinen poikkileikkaus:



Näytteenjako

Primäärinäyte ⇒

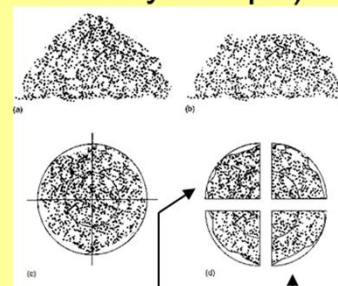
Karkea murskaus ⇒ Jakaminen ⇒

Hienomurskaus ⇒ Jakaminen ⇒

Jauhaminen ⇒ Jakaminen

⇒ **Laboratorionäyte**

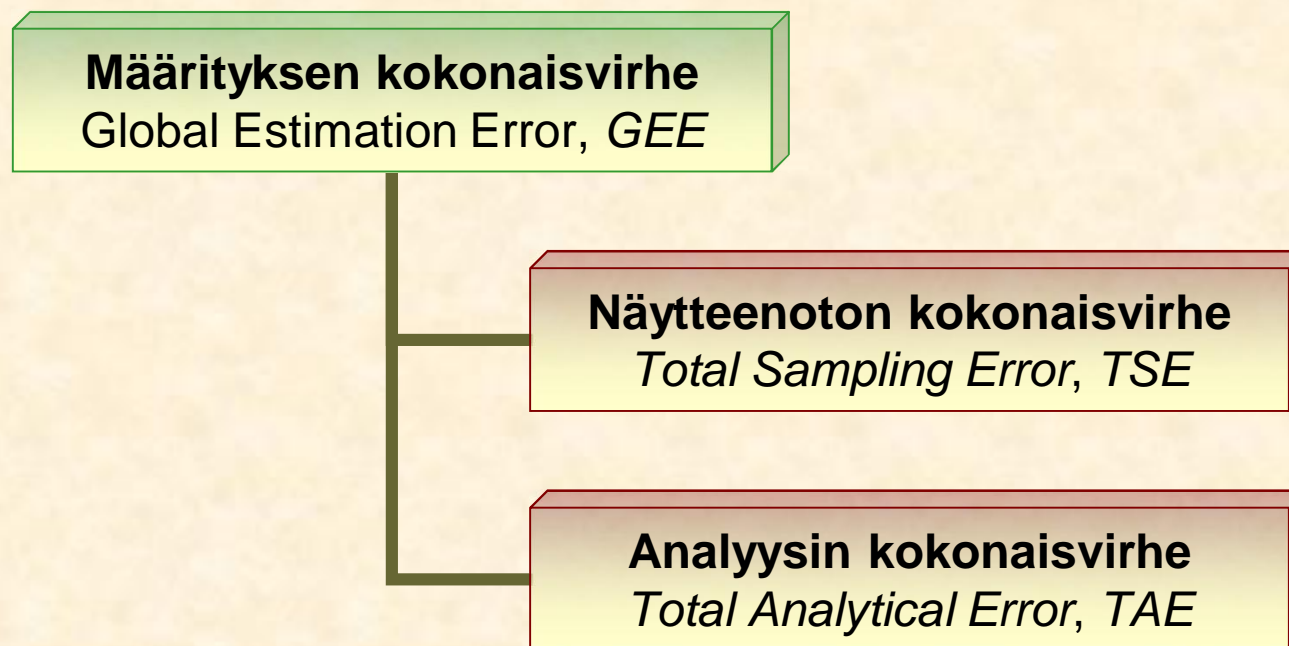
Jakaminen neliöimällä
(ei kovin hyvä tapa)



Heitetään pois (satunnainen valinta!)

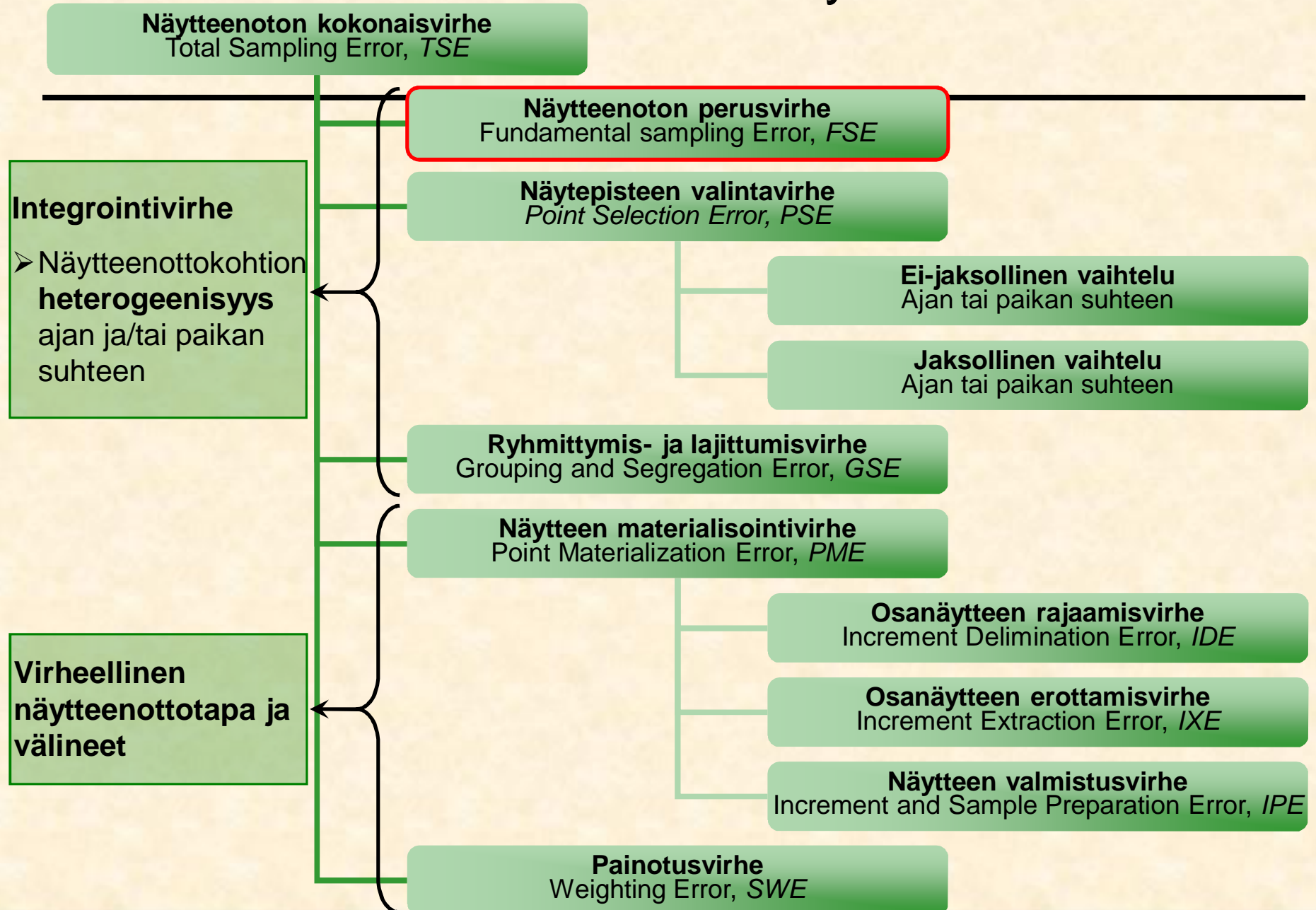


Näytteenoton virheet (Pierre Gy)



- Useimmat näytteenoton virheet (paitsi näytteen valmistusvirhe) aiheutuvat näytteen heterogeenisyydestä
 1. Heterogeenisyys **koostumuksessa**
 2. Heterogeenisyys **jakautumisessa**

Näytteenoton virheet



Näytteenoton perusvirheen (FSE) tarkastelu

Lähtökohdat

1. Klassinen näytteenoton teoria

- Teoreettinen tarkastelu binomijakauman tai Poisson-jakauman avulla
- Näytteenottovakion K_s kokeellinen määrittäminen

2. Pierre Gyn näytteenottoteoria

- Näytteenoton perusvirhe FSE (heterogeenisen materiaalin ominaisuus)
- Muut virhelähteet (väärä näytteenotto)

Binomijakauma näytteenoton perusvirheen arvioinnissa

- Tarkastellaan kahden aineen A ja B seosta
- Kummallakin on sama hiukkaskoko, mutta hiukkasten laatu vaihtelee

A: Mineraalihiukkanen, jossa on hyödynnettävää metallia

B: Sivukivihiukkanen

n_1 = hiukkasten A lukumäärä

n_2 = hiukkasten B lukumäärä

Todennäköisyys sille, että valitaan hiukkanen A:

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Todennäköisyys sille, että valitaan hiukkanen B:

$$p_2 = 1 - p_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

- p_1 ja p_2 ovat kummankin hiukkaslajin suhteelliset osuudet niiden lukumäärän perusteella ($p_1 + p_2 = 1$)

Kahden aineen seos

- Otetaan **satunnaisesti** näytteeksi **n kappaletta hiukkasia** seoksesta, jossa hiukkasten kulumäärä on äärettömän suuri
- Tällöin odotusarvot hiukkasten lukumäärille ovat
 $n_1 = p_1 n$ ja $n_2 = p_2 n$
- Edelleen hiukkasten A ja B lukumäärän vaihtelua odotusarvojen $p_1 n$ ja $p_2 n$ ympärillä kuvaa **keskihajonta σ_n** (binomijakauma):

$$\sigma_n = \sqrt{np_1 p_2}$$

Kahden aineen seos

- Osanäytteen **suhteellinen keskihajonta** (%):

➤ Aine A (hiukkaset 1):

$$RSD_A (\%) = 100 \times \frac{\sigma_n}{n_1} = 100 \times \frac{\sigma_n}{np_1} = 100 \times \sqrt{\frac{np_1 p_2}{n^2 p_1^2}} = 100 \times \sqrt{\frac{p_2}{np_1}}$$

➤ Aine B (hiukkaset 2):

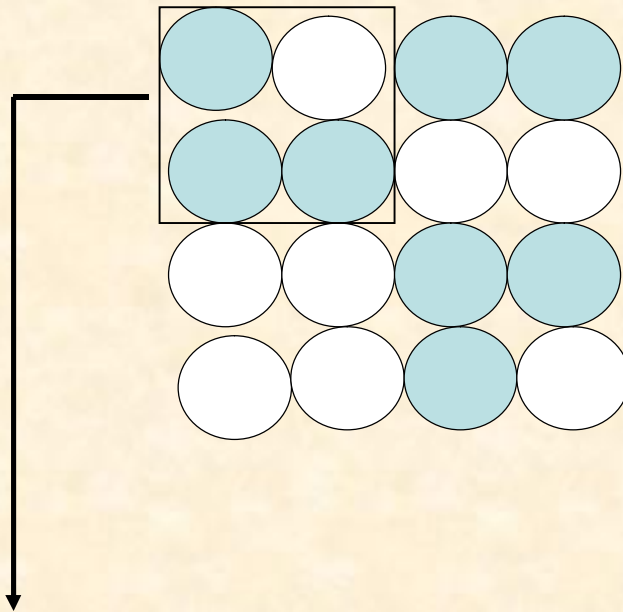
$$RSD_B (\%) = 100 \times \sqrt{\frac{p_1}{np_2}}$$

- Minimimäärä hiukkasia, jotta saavutetaan edustava näytteenotto (tarpeeksi alhainen *RSD*-arvo):

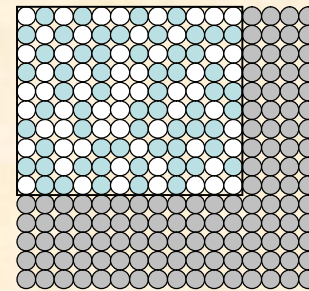
$$RSD_{\text{näytt.}} (\%) = 100 \times \sqrt{\frac{p_2}{np_1}} \Rightarrow n_{\text{min}} > \frac{p_2}{RSD_{\text{näytt.}}^2 \times p_1} \times 10^4$$

Näytteen hiukkaskoon vaikutus

Hiukkasten suhde alkuperäisessä näytteessä 1:1



Näytteenottovirhe (suhde 1:3)



$$RDS_{\text{näytt.}} (\%) = 100 \times \sqrt{\frac{p_2}{np_1}}$$

Näytteen **hienontaminen** (n kasvaa):
Pienelläkin näytemäärällä saadaan
edustava näyte!

Kahden aineen seos

- Toisen aineen osuus välillä 0.01 % ... 99.9 %:



- Mikäli toista ainetta on erittäin vähän, kasvaa tarvittavien hiukkasten lukumäärä äärettömän suureksi, jotta näytteenoton virhe olisi pieni
 - ➡ Näytteen jauhaminen pieneen hiukkaskokoon!

Tarvittava osanäytteen massa

Kuinka paljon näytettä tutkittavasta materiaalista on otettava, jotta saavutetaan haluttu näytteenoton varianssi?

- Tutkitaan näytteenoton hajontaa näytemassan funktiona \Rightarrow **näytteenottovakio K_s**
- Suhteellinen varianssi binomijakauman perusteella

$$\text{Suhteellinen varianssi} = RSD^2 = \left(\frac{\sigma_n}{n} \right)^2 = \left(\frac{\sqrt{np_1p_2}}{n} \right)^2 = \frac{p_1p_2}{n}$$

Osanäytteen massa m on \propto hiukkasten lukumäärään n

$$\Rightarrow \text{Kirjoitetaan : } m \times RSD^2 = K_s$$

RSD = suhteellinen standardipoikkeama (%)

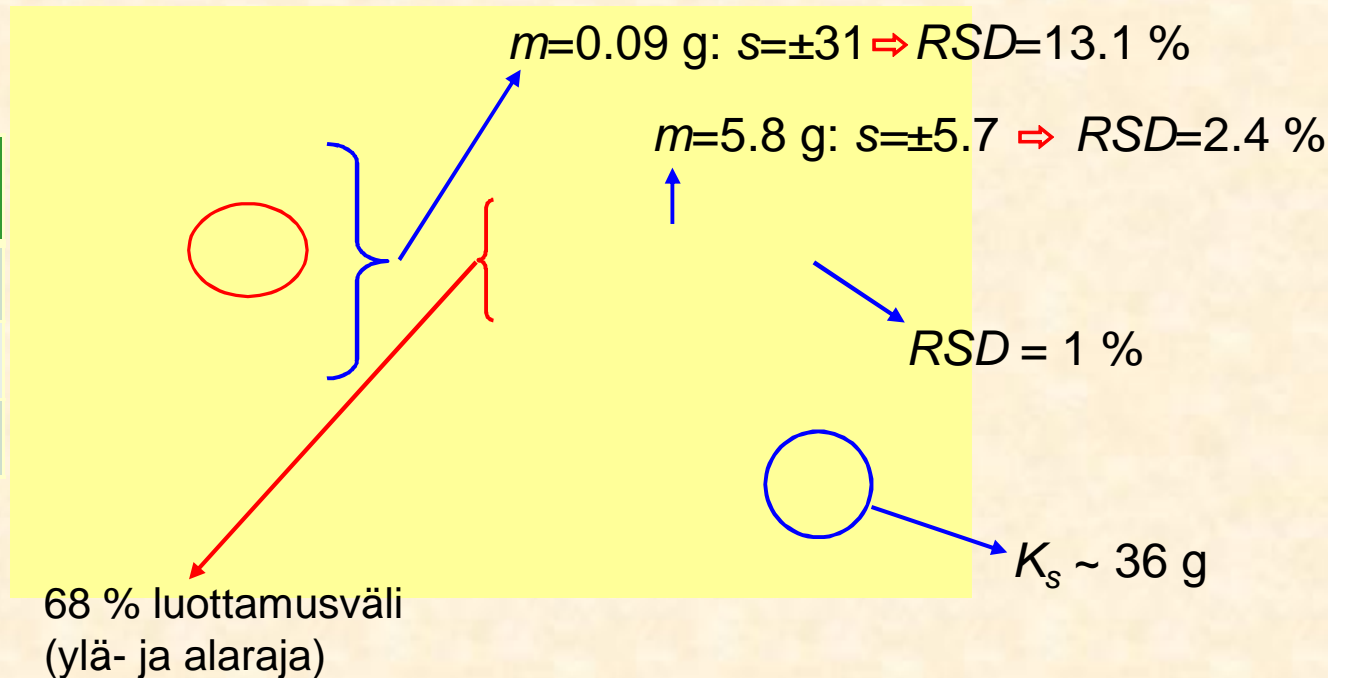
K_s = vaadittava näytteen massa, jotta $RSD = 1\%$

Tarvittava osanäytteen massa

Esimerkki näytteenotosta: ^{24}Na -isotoopin määrittäminen homogenisoidusta maksanäytteestä

- Koko näytteelle aktiivisuus 237 pulssia s^{-1}/g
- Otetaan osanäytteitä (massat vaihtelevat) ja mitataan aktiivisuus

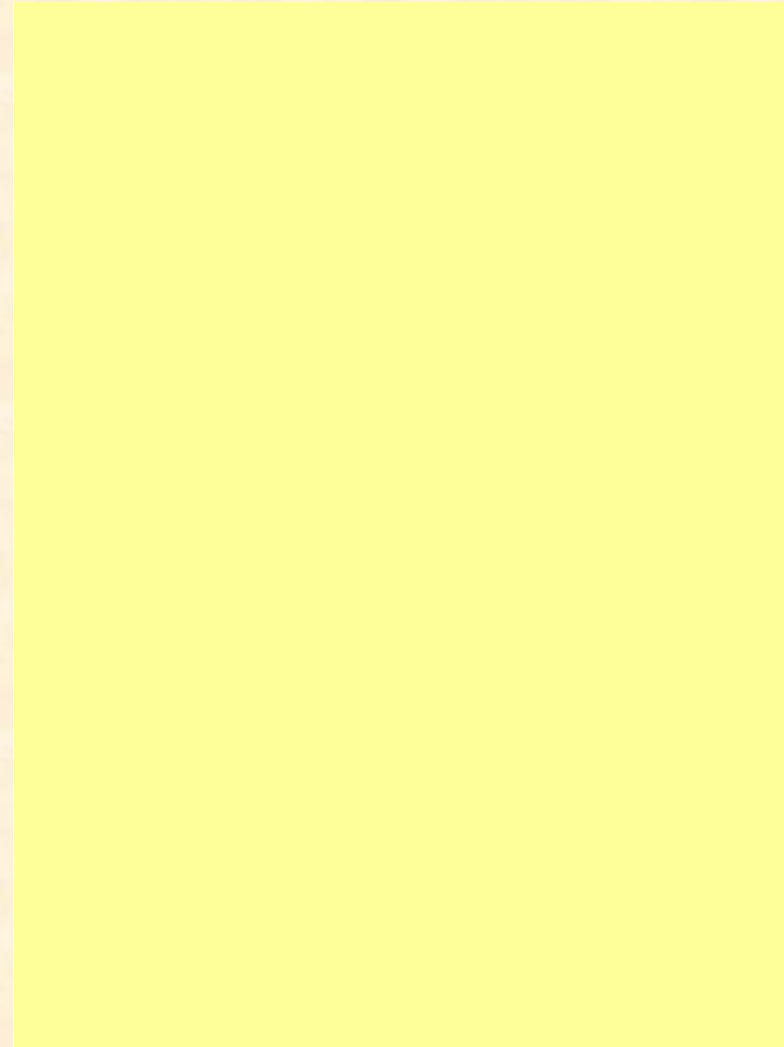
Näytteen massa/g	RSD/%	$m(\text{RSD})^2/\text{g}$
0.09	13.1	15.4
1.3	5.5	39.3
5.8	2.4	33.4



Esimerkki: Referenssimateriaalin IAEA-393 (levä) homogeenisuus

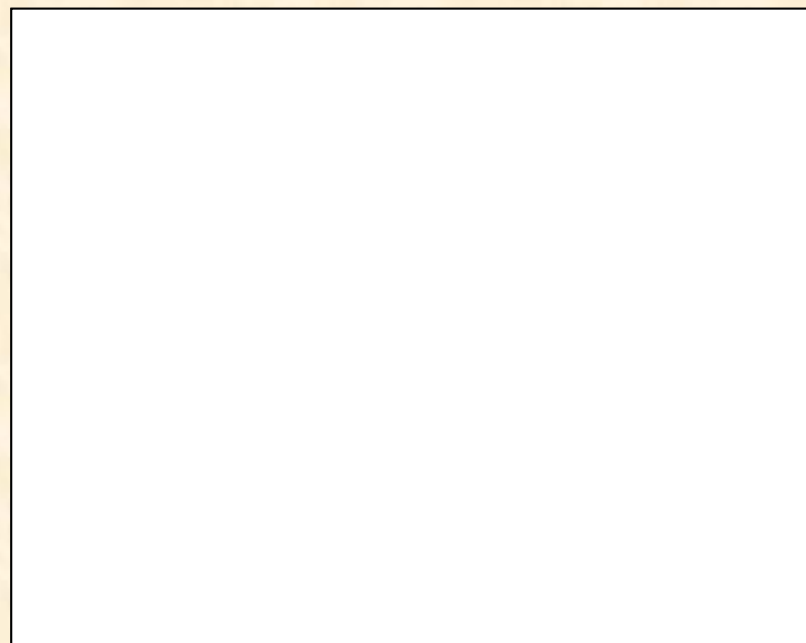


- GFAAS, suora kiinteän näytteen atomisointi
- Materiaalin hiukkaskoko hyvin pieni ja jakauma kapea
- Materiaali "homogeenista", jos osanäytteen massa muutamia milligrammoja



Näytteenoton perusvirhe (P. Gy)

- Näytteenottoon sisältyy aina tietty perusvirhe (engl. *Fundamental sampling error, FSE*)
- Näytteen partikkelikoko vaihtelee ja tutkittava aine on liittyneenä tiettyyn partikkelilajiin (varjostetut)



➡ Näytemassan kasvattaminen tai partikkelikoon pienentäminen!

Näytteenoton perusvirhe

- Syynä näytteen heterogeenisyys
 - Näytteen hiukkaset ovat fysikaaliselta ja/tai kemialliselta koostumukseltaan erilaisia
 - Materiaalin eri kohdista otetuilla osanäytteillä on erilainen koostumus
- Materiaalin ominaisuus:
 - ➔ **Täydellinen sekoittaminenkaan (homogenisointi, 0-dimensionaalinen näyte) ei poista virhettä!**
- Perusvirheen suhteellinen varianssi σ_r^2 :

$$\sigma_r^2 = Cd^3 \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L} \right)$$

Aineesta riippuva näytevakio

Näytteen massa

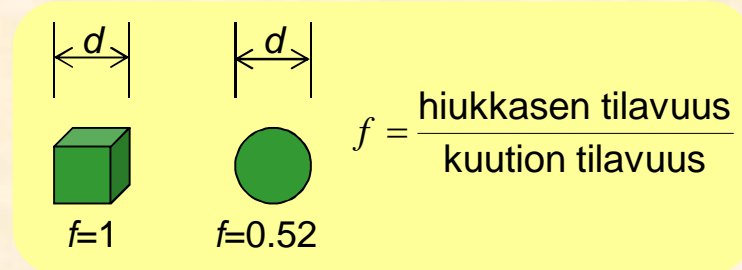
Erän massa, josta näyte otetaan

Hiukkaskoko (~seulakoko, jota pienempää 95 % näytteestä)

Näytteenoton perusvirhe (FSE)

- Näytevakio C

$$C = fg\beta c$$



- f = raemuototekijä (~ 0.5 jauhetuille pyöreille hiukkasille)
- g = raekokojakaumatekijä
- β = puhtaaksijauhautumistekijä (=1, jos matriisi ja määritettävän aineen sisältämät partikkelit erillisiä)
- c = koostumustekijä

$$\sigma_r^2 = Cd^3 \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L} \right)$$

$$Cd^3 \cong 10^4 \times K_s$$

Tavallisesti $M_L \gg M_S$

Virhe pienenee, kun näytteen määrä kasvaa ja näytettä hienonnetaan ennen näytteenottoa

Suurin sallittu hiukkaskoko näytteenotossa ja jaossa

- Oikea reitti: **A** ⇒ **B** ⇒ **C** ⇒ **D**
 - Asianmukainen näytteen hienontaminen ja jakaminen
 - Ei lusikkanäytteenottoa!



Vaadittava osanäytteiden lukumäärä

- ”Oikean” pitoisuuden luottamusväli

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t s_s}{\sqrt{n}} \Leftrightarrow \bar{x} - \frac{t_{n-1;p} s_s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + \frac{t_{n-1;p} s_s}{\sqrt{n}}$$

Näytteenoton hajonta (virhe)

- Tarvittava osanäytteiden lukumäärä (iteratiivinen ratkaisu)

$$n = \frac{t^2 s_s^2}{\Delta^2}$$

Δ = valitulla luottamustasolla sallittu ero näytteen todelliseen pitoisuuteen nähden (Δ ja s_s absoluuttisina tai suhteellisina arvoina)

- Käytännössä: $s_{\text{Tot}}^2 = s_{\text{Näytteenoto}}^2 + s_{\text{Määrittys}}^2$

↑
Sisältää useita vaiheita ja virhelähteitä

Näytteenotto epähomogeenisesta materiaalista

- Näytteenoton tarkoituksena on pienentää alkuperäisen näytteen massaa/määrää siten, että jäljelle jäävän osan ominaisuudet (esim. tietyn alkuaineen pitoisuus) eivät merkittävästi poikkea alkuperäisestä kohtiosta

Yleinen periaate näytteenotossa: **vaadittava näytteen massa kasvaa**, kun

- ❖ Näytteen hiukkaskoko kasvaa
- ❖ Näytteen heterogeenisyys lisääntyy (hiukkasten koko ja koostumus vaihtelevat)
- ❖ Kun määritettävän aineen pitoisuus laskee
- ❖ Kun halutaan pienentää analyysituloksen epävarmuutta

Aiheesta lisää:

- Kratochvil, B., Taylor, J.K., Anal. Chem. **53** (1981) 924A
- Sonntag, T-M., Rossbach, M., Analyst **122** (1997) 27-31
- Keith, L.H. (toim.): Principles of Environmental Sampling, 2. painos, American Chemical Society