

**Základní techniky analytického vzorkování a
jejich provedení v reálném prostředí**

Martin Člupek, Vadym Prokopec, Antonín Kaňa, Nikola
Ladislavová



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**

2020

**Pracovní text pro Podzemní výukové středisko Josef
Meziuniverzitní laboratoř pro *in situ* výuku transportních procesů**

Slouží jako zdroj informací během laboratorní úlohy, která je součástí předmětů „Laboratoře analytické chemie II“ (B402006) bakalářského studia a „Semestrální práce - analytická chemie a jakostní inženýrství II“ (M402047) navazujícího magisterského programu Analytická chemie VŠCHT Praha.

Podpořeno v rámci projektu PIGA C1_VSCHT_2019_044

„Inovace *in situ* výuky v reálném prostředí: vzorkovací techniky a jejich správné provedení“

Pro rozbor vzorku v analytických laboratořích často nelze analyzovat celek, jehož kvalitativní a kvantitativní vlastnosti chceme zjistit. Získání reprezentativního vzorku z analyzovaného celku je základní podmínkou objektivního hodnocení jakosti vstupních materiálů, meziproduktů a výrobků. V opačném případě i při použití velmi přesných analytických metod budou výsledky zkreslené a zatížené strannými odhady. Důraz musí být kladen především na minimalizaci rizik kontaminace a udržení průkazného řetězce (označení vzorku, dokumentace, manipulace a zásady správného uchování).

Správné vzorkování (tj. celkový proces, v jehož průběhu získáme reprezentativní vzorek splňující předem definované požadavky) je základní podmínkou pro úspěšné provedení všech potřebných zkoušek, kterým má být tento materiál podroben, i pro získání spolehlivých výsledků.

Následující terminologie a pracovní postupy se vztahují k základním principům práce se vzorky, jejich zajišťování a sbírání, uchovávání a přípravě k analýze.

1. Základní pojmy

Vzorek se rozumí jako vybraná část celku, který chceme analyzovat. Základními požadavky při odběru vzorku je jeho **reprezentativnost, velikost a stabilita**. **Reprezentativní vzorek** je taková část základního souboru, která má stejný podíl zastoupení jednotlivých složek s pravděpodobností rozdělení hodnot odpovídající poměrovému zastoupení složek. Pro lepší představu mějme haldu barevných kuliček – modrých, červených, zelených a žlutých v poměrech 1:2:1:1. Ideální reprezentativní vzorek z této haldy by tedy měl obsahovat barevné kuličky ve stejném poměru, v jakém jsou namíchány v barevné haldě.

Velikost vzorku je definována množstvím materiálu v něm obsaženým. V praxi dochází ke zmenšování vzorku. Prvotní odběr nazýváme **primárním vzorkem**, který se velikostně redukuje až na **laboratorní vzorek** (v řádech kilogramů s vyšší zrnitostí materiálu). Tato frakce základního souboru je výsledkem **metod vzorkování**, kterým se věnuje Kapitola 2. Laboratorní vzorek je v laboratoři dále upraven (Kapitola 3 – Úprava vzorku) na **analytický vzorek** (v řádech desetin až jednotek gramů, často nutná homogenizace vzorku).

Odebíraný vzorek může mít různou **stabilitu**, respektive stálost v čase, teplotní stálost, citlivost na UV záření apod. Základním požadavkem pro úspěšnou a spolehlivou analýzu je zajistit při sbírání, přepravě a přípravě vzorku takové podmínky, aby nedocházelo k degradaci vzorku či jeho součástí.

Existují dva typy vzorkovaných materiálů. **Homogenní typ** má ve všech částech stejné složení, tedy v ideálním případě. V praxi je vždy stanovená odchylka, kdy je ještě vzorek považován za homogenní. Mezi homogenní vzorkovací materiály patří nejčastěji plyny a některé kapaliny. U **heterogenního vzorku** se průměrná hodnota sledovaného znaku liší v různých částech základního souboru. Může se jednat o hrubost zrn, vlhkost apod.

2. Odběr vzorku

Způsob odběru vzorku se odvíjí od typu vzorku (homogenní/heterogenní), **kinetiky vzorkovaného materiálu**, vzorkovacího vybavení a vzorkovaném materiálu. Průvodním dokumentem o původu a způsobu odběru vzorku je **protokol**, který je nedílnou součástí procesu odběru vzorku. Musí obsahovat údaje jak o vzorku (označení vzorku, popis vzorkovaného celku, přesné datum odběru, hmotnost, velikost, účel a taktéž odchylky od normy při postupu vzorkování a další zvláštní okolnosti), tak jméno vzorkaře s podpisem a příslušná fotodokumentace.

2.1. Kinetika vzorkovaného materiálu

Statické vzorkování probíhá nejčastěji formou odběru dílčích vzorků. Jako příklad lze uvést již zmíněnou haldu barevných kuliček, nebo odběr vzorků uhlí z nákladních vagónů. Materiál se v tomto případě nikam nepřesouvá, je v klidu.

O **dynamickém vzorkování** lze hovořit v případě dílčích odběrů z toku vzorkovaného materiálu. Klasický případ je odběr vzorků z potrubí (kde vzorkovaný materiál proudí), nebo například z pásového dopravníku. V tomto případě je, jinými slovy, vzorkovaný materiál v pohybu.

2.2. Způsob odběru vzorků

Náhodné vzorkování předpokládá, že všechny části vzorkovaného celku mají stejnou distribuci, tedy že mají stejnou pravděpodobnost dostat se do výběru. Pro vzorkování se používá Tabulka náhodných čísel (ČSN 01 0220). Příklad s haldou barevných kuliček: pokud odebereme lopatou dílčí vzorky ze 4 míst, bude barevná distribuce kuliček odpovídat původnímu poměru (tedy 1:2:1:1).

Systematické vzorkování se využívá hlavně u dynamických vzorkovacích procesů. Začátek odběru vychází z náhodného vzorkování. Další dílčí vzorky jsou odebírány systematicky, tedy ve stálých časových intervalech, nebo prostorových odstupech.

Stratifikované vzorkování se vzorek rozdělí na jednotlivé vrstvy, ze kterých se odebírají dílčí vzorky. Počet odebraných dílčích vzorků se odvíjí od heterogenity vrstev. Čím je vrstva více heterogenní, tím více dílčích vzorků je potřeba.

2.3. Chyby při vzorkování

Kromě **náhodné chyby** (normální rozdělení) do celkových výsledků analýz projevují i **systematické chyby** způsobené pravidelným trvalým vlivem, který vychyluje správnost výsledku. Systematická chyba je často způsobena nehomogenitou vzorku (kumulace menších částí na povrchu vzorkovaného materiálu, vliv proudění v trubici, tedy souhrnně **diskriminací při vzorkování**). Dále můžeme do systematické chyby zahrnout chybu způsobenou vzorkovacím zařízením (ulpění materiálu na stěnách, elektrostatický náboj apod.) a chybu způsobenou degradací vzorkovaného materiálu při přepravě (viz stabilita). Vlastní úprava vzorku a následná analýza je taktéž značným přispěvatelem k celkové sumě chyby.

3. Úprava vzorků

Proces úpravy vzorků zahrnuje kroky spojené s homogenizací a zmenšováním objemu/hmotnosti z primárního vzorku až k vzorku laboratornímu.

V průběhu celého procesu odběru vzorků a jejich transport je zásadní vyhnout se jakékoli kontaminaci ať u ž z vnějšího prostředí, nebo z prostředí odběrových kontejnerů či dělicích

3.1. Homogenizace vzorků

U **plynných směsí** je homogenizace poměrně snadná, nicméně může docházet například ke kondenzaci par na stěnách přepravních nebo odběrových nádob. Mezi hlavní opatření proti heterogenizaci směsi se nejčastěji používají temperované odběrové nádoby a popřípadě nádoby vybavené písty pro promíchání plynné směsi.

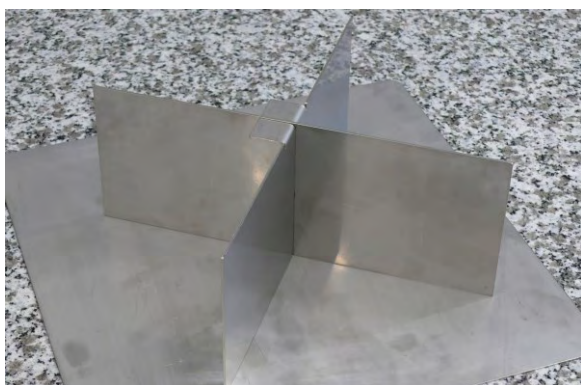
Pro úpravu **kapalných vzorků** se nejčastěji využívá třepání, probublávání inertním plynem, mechanické míchadlo či ultrazvuk.

Viskózní vzorky (tuky, pastovité hmoty) se nejčastěji homogenizují zahříváním. Tento postup lze samozřejmě použít jen tehdy, kdy je vzorek za zvýšené teploty stabilní a sledovaný znak vlivem tepla nedegraduje.

Úprava **pevných vzorků** je často spojena s problematikou hrubosti jednotlivých materiálů. Největší překážkou bývá často nehomogenita odebíraného materiálu. V případě, že rozdíl mezi velikostmi částic odebíraného vzorku je velká, je nutné vzorek rozdělit síťováním na jednotlivé frakce s částicemi o přibližně stejném průměru a postupně tyto frakce mechanicky rozdrtit tak, aby po smíchání všech frakcí byl průměr všech částic v ideálním případě stejný. Klasické metody využívané pro homogenizaci pevných vzorků jsou různé typy drtičů a mlýnů.

3.2. Zmenšování objemů a hmotností vzorků

Pro plynné vzorky se využívají **plynoměrné kyvety s regulačními ventily**. U kapalných vzorků lze objem redukovat například **pipetováním**. U pevných vzorků se využívají různé **mechanické děliče, kvartace vzorků** (Obr. 1,2), popřípadě **střídavé házení lopatou**.



Obr. 1 Kvartační kříž složený



Obr. 2 Kvartační kříž rozložený (transport)

4. Plán vzorkování

Vychází ze znalostí odebíraného materiálu a nároků požadovaných zadavatelem. Skládá se z několika kroků a jeho primární účel je zajistit správný postup při odběru vzorkovaného materiálu. Musí obsahovat praktický postup daného odběru a zdůvodnění jednotlivých kroků postupu spolu s jejich detailním popisem. Dle normy musí obsahovat: Schéma vzorkování, místo odběru a počet vzorkovacích míst, hmotnost/objem dílčích odběrů, popis nástrojů a kontejnerů použitých při odběru a přepravě, popis techniky odběru a přípravy vzorku, způsob označování vzorků a pokyny k přepravě a uchování vzorků.

5. Vzorkovací pomůcky a nástroje

5.1. Nástroje pro odběr kapalin

Povrchový vzorkovač (Andělova tyč)

Tento vzorkovač je určen pro odběr malého množství vody do hloubky 30 cm. Vzorkovač je určen pro odběr vody z bazénů, vodních nádrží, rybníků, jezer, přehrad, apod. Navržen byl hlavně pro hodnocení množství sinic v povrchových vodách (Obr. 3).

Parametry nástroje: \varnothing 44 mm, objem 0,5 l, výška 50 cm.



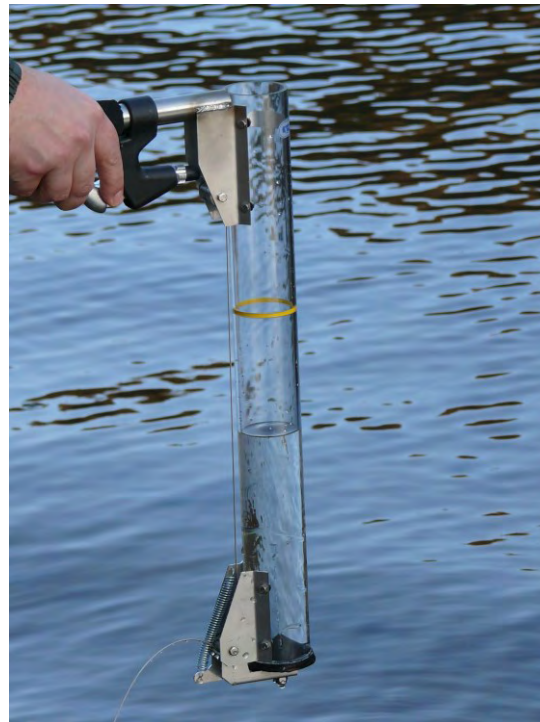
Obr. 3 Práce s Andělovou tyčí

Práce s povrchovým vzorkovačem

Povrchový vzorkovač se uchopí do jedné ruky a ponoří pod hladinu (Obr. 4). Stlačením ruční páčky se uzavře spodní poklop, čímž dojde k zadržení požadovaného množství vody uvnitř odběrného válce (Obr. 5).



Obr. 4 Ponoření vzorkovače pod hladinu



Obr. 5 Odběr vzorku vody

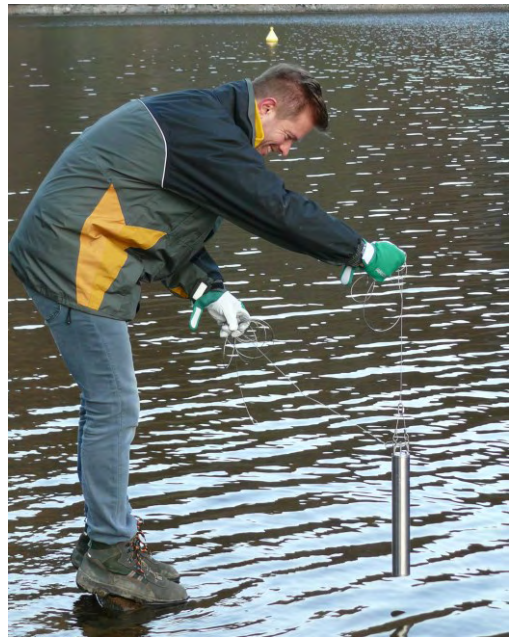
Sonda s horní zátkou se zátěží u dna

Vzorkovač je určen pro odběr kapalin z volitelných hloubek z cisteren, tanků a také z monitorovacích vrtů malých průměrů. K tomuto účelu je obvykle použito spouštěcí lanko. (Obr. 6).

Jedná se o odběr

- lokálního vzorku kapaliny z hloubky ponoru horní části sondy.
- i z nepřístupných míst, např. z mostů, z cisteren

Parametry nástroje: \varnothing 50 mm, objem 500 ml, materiál - nerez



Obr. 6 Práce se sondou

Práce se sondou a odběr vzorku

Nádoba se zátěží u dna je spouštěna do kapaliny na lanku, horní otvor je uzavřen zátkou, na níž je upevněno druhé lanko. Po dosažení potřebné hloubky se zatažením za druhé lanko se zátka vytáhne, nádoba se zaplní kapalinou (Obr. 7), poté je vytažena pomocí nosného lanka z kapaliny a odebraný vzorek se přelije do vzorkovnice (Obr. 8).



Obr. 7 Ponoření sondy pod hladinu a její naplnění



Obr. 8 Zajištění odebraného vzorku

Univerzální průtočný vzorkovač pro odběr kapalin

Alternativou k sondě s horní zátkou a zátěží u dna může být Univerzální průtočný vzorkovač. Vzorkovač je rovněž určen pro odběr kapalin z volitelných hloubek z nádrží či vrtů. Na rozdíl od sondy s horní ovládanou zátkou má průtočný vzorkovač pouze jedno manipulační ocelové lanko. (Obr. 9).

Jedná se o odběr

- průřezového vzorku kapaliny až do hloubky rovnající se délce sondy.
- i z nepřístupných míst, např. z mostů, z cisteren

Parametry nástroje: \varnothing 50 mm, objem 500 ml, materiál - nerez



Obr. 9 Průtočný vzorkovač

Práce se vzorkovačem a odběr vzorku

Nádoba je spouštěna do kapaliny na lanku. V důsledku hydrostatického tlaku se obě zátky otevřou a sonda klesá ke dnu za kontinuálního proudění kapaliny skrze vzorkovač. Po dosažení potřebné hloubky se tažením za manipulační lanko začne sonda pohybovat vzhůru. Působením tlaku sloupce kapaliny se zároveň obě zátky (Obr. 10,11) uzavřou a ve vzorkovači tak zůstane kapalina z nejhlubšího dosaženého místa. Po vytažení vzorkovače z kapaliny pomocí nosného lanka se odebraný vzorek přelije do vzorkovnice.



Obr. 10 Horní průtočná zátka (detail)



Obr. 11 Spodní průtočná zátka (detail)

Vakuová nasávací pumpička

Vakuová nasávací pumpička slouží pro odběr kapalin nižší viskozity do hloubky max. 4 metry. Používá se pro odběr vzorků z větší hloubky či špatně přístupných míst (nádoby s malým otvorem, cisterny, apod.). Nesmí být použita v prostředí s nebezpečím výbuchu (odběry benzínu, lihu apod.) – při pumpování může vzniknout statická elektřina!

Parametry nástroje: pumpička se závitem GL28 pro připojení vzorkovací lahve o objemu 500 ml, PE hadička, nerezové filtrační závaží



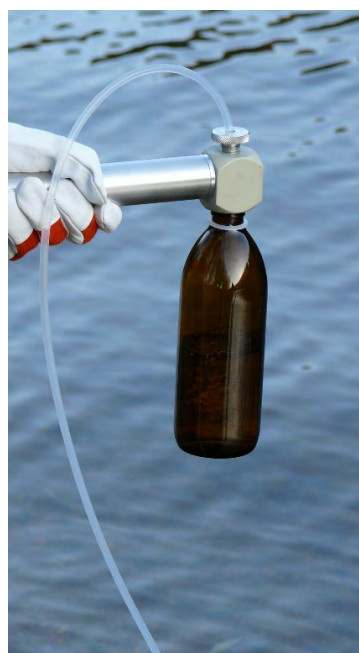
Obr. 12 Vakuová pumpička

Práce s vakuovou pumpičkou

Vakuová pumpička vytváří vakuum v našroubované vzorkovací lahvi, jež je spojena s hadičkou ponořenou do vzorkované kapaliny (Obr. 12). Na hadičce je pro snadnější odběr zavěšeno ocelové závaží s filtrem proti nasátí nečistot. Pomocí podtlaku je kapalina odsáta a láhev naplněna. Vzorek je odebrán přímo do vzorkovnice (Obr. 13,14). Vzorkovaná kapalina nepřichází do kontaktu s vakuovou pumpičkou. Vzorkem jsou kontaminovány pouze závaží, hadičky a vzorkovnice. Před odběrem jednotlivých vzorků se musí provést propláchnutí použitých hadiček, nebo se musí použít hadičky nové.



Obr. 13 Práce s vakuovou pumpičkou



Obr. 14 Vzorkovnice se vzorkem

Vzorkovací trubice se spodním uzávěrem

Vzorkovací trubice se spodním uzávěrem slouží k odběru kapalných vzorků, nebo pro odběr kapalných podílů z pastovitých materiálů. Při mírně pootevřeném uzávěru lze případně odebírat i kapalně podíly z kalů. Používá se pro odběr vzorků z dobře přístupných míst (nádrže, sudy, apod).

Parametry nástroje: délka 900 mm, \varnothing 50 mm, objem 1500 ml.

Práce s vzorkovací trubicí

Vzorkovací trubice je na spodním konci opatřena kuželovým uzávěrem ovládaným táhlem, které je řízeno pákou u rukojeti sondy. V závislosti na provedení odběru lze získat dva typy vzorků:

- trubice se ponoří otevřená a po dosažení dané hloubky se uzavře, tím získáme průřezový vzorek
- trubice se ponoří uzavřená, ve zvolené hloubce se otevře a po naplnění vzorkem opět uzavře, tím získáme lokální vzorek

Po uzavření se trubice vytáhne a vzorek se po otevření uzávěru vypustí do vzorkovnice. Vzorek je možno po uzavření vzorkovače také snadno přenášet.



Obr. 15 Vzorkovací trubice se spodním uzávěrem

5.2. Nástroje pro odběr sypkých a zrnitých vzorků

Zarážecí trubka s drážkou pro odběr půd

Vzorkovač je určen pro odběr půd do hloubky 1 m. (Obr. 16).

Příklady použití: Písčité, hlinito-písčité, případně jílovité půdy.

Parametry nástroje: \varnothing 50 mm, délka trubky 900 mm, materiál - nerez



Obr. 16 Zarážecí trubka

Práce se zarážecí trubkou a odběr vzorku

Při odběru půd se pomocí kladiva sonda S 12/5 o průměru 30mm zaráží úderem do horní části (Obr. 17). Po dosažení potřebné hloubky se do horního otvoru vloží rukojeť a kroucením a tahem se sonda vyjme (Obr. 18). Po vtažení sondy je drážkou dobře pozorovatelný půdní profil. Vzorek lze následně vyklopit na vodorovnou podložku a rozdělit na menší části.



Obr. 17 Zarážení trubky do půdy pomocí kladiva



Obr. 18 Vytažení trubky pomocí rukojetí

Trubice s drážkou pro odběr pastovitých materiálů

Trubice je určena především pro odběr průřezového vzorku pastovitých, případně mokrých sypkých látek. (Obr. 19).

Příklady použití: Písčité, hlinito-písčité, případně jílovité půdy.

Parametry nástroje: \varnothing 50 mm, délka trubky 900 mm, materiál - nerez



Obr. 19 Trubice s drážkou

Práce s trubicí a odběr vzorku

Trubice se zasune do vrstvy odebíraného materiálu a při pravotočivém otáčení vychýlený plech odkrajuje vrstvu materiálu, čímž dojde k vlastnímu odběru vzorku (Obr. 20). Po vytažení a demontáži se vzorek vysype, případně vytlačí pomocí dodaného pístu (Obr. 21). Po použití se vzorkovač mechanicky očistí, opláchne vodou a vysuší.



Obr. 20 Odběr vzorku pomocí trubice s drážkou



Obr. 21 Vytažení trubice se vzorkem

Spirálový vzorkovač

Spirálový vzorkovač slouží pro odběry vzorků hustých materiálů s vysokou viskozitou, typicky pastovitých látek (sedimenty, kaly, maziva, tmely, rostlinné či živočišné tuky, apod.)

Parametry nástroje: délka 700 mm, nerez ocel

Práce se spirálovým vzorkovačem

Spirálový vzorkovač se lehce vtlačí do vzorkovaného materiálu, poté otáčením a současným tlakem dojde k zašroubování vzorkovače do odebíraného pastovitého materiálu, což zajistí nabrání materiálu na spirálu vrtáku (Obr. 22). Vzorkovací nástroj se následně vytáhne a vzorek se setře stěrkou či škrabkou do vzorkovnice se širokým hrdlem. Po vyjmutí lze ze závitů získat také průřezový vzorek po délce vzorkovače. Z důvodu snadného čištění lze jednoduše demontovat spirálu (šnekovici) od středové trubky.



Obr. 22 Spirálový vzorkovač a manipulace s ním

Nášlapná sonda

Nášlapná sonda slouží pro odběry půdních vzorků.

Parametry nástroje: délka sondy 81 cm, vnitřní \varnothing 14 mm, výška odebíraného vzorku 30 cm.

Práce s nášlapnou sondou

Půdní sonda se vyvinutím tlaku na nášlapný stupeň vtlačí do vzorkované půdy. Po dosažení potřebné hloubky se kroucením a tahem sonda vyjme (Obr. 23). Takto lze získat průřezový vzorek až o délce 30 cm.



Obr. 23. Práce s nášlapnou sondou

6. Pracovní úkoly

1. V okolí štoly Josef podle pokynu vyučujícího vyhledejte vhodné místo pro odběr vzorků půdy (nejlépe v blízkosti lesního potoka, kde je půda jílovitá nebo písčítá).
2. Vyzkoušejte různé nástroje pro odběr sypkých a zrnitých materiálů, výsledky vybraných odběrů po dohodě s vyučujícím zaznamenejte do protokolu o odběru (Příloha 1). V rámci odběru pořídte fotodokumentaci (místo odběru, odebraný vzorek), jež bude součástí protokolu.
3. Dle pokynů vyučujícího vyhledejte na břehu přehrady vhodné místo pro odběr vzorků povrchové vody.
4. Vyzkoušejte různé nástroje pro odběr kapalin, výsledky vybraných odběrů po dohodě s vyučujícím zaznamenejte do protokolu o odběru. V rámci odběru pořídte fotodokumentaci (místo odběru, odebraný vzorek), jež bude součástí protokolu.
5. Zajistěte odebrané vzorky, řádně je označte a zaznamenejte příslušné údaje do protokolu.

Literatura

1. Vzorkování I, obecné zásady, V. Horálek a kol., 2 Theta, 2010
2. Pojmy (termíny) a definice z oblasti vzorkování, P. Beran, Chem. Listy 107, 510 (2013)
3. Vyhláška č. 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.
4. Metodický pokyn odboru ochrany vod Ministerstva životního prostředí k zabezpečení jakosti odběru vzorků vod.

Příloha 1: Protokol o odběru vzorku

Protokol o odběru vzorku půdy	
Číslo protokolu:	Číslo vzorku:
Zadavatel:	Adresa místa odběru:
Účel odběru:	
Údaje o odběru vzorku:	
Datum a čas odběru:	Popis místa odběru (lokalizace):
Metoda odběru vzorku:	Hloubka odběru:
Popis odebraného vzorku:	Úprava vzorku:
Počasí při odběru:	Poznámka (shrnutí povrchové vrstvy atd.):
Vzorkovací pomůcky:	Vzorkovnice:
Jméno osoby provádějící odběr:	Jména osob přítomných při odběru:
Způsob dopravy vzorku do laboratoře:	
Laboratoř: Název: Adresa: Telefon:	Potvrzení o převzetí vzorku laboratoří: datum, podpis: