

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA (I y II)

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

POBLACION (TODO)

- Conjunto que interesa estudiar.
- Puede ser finita e infinita.
- Puede tener límites conocidos o desconocidos.
- Se debe definir claramente la relación entre el objetivo y población a muestrear para un problema dado.

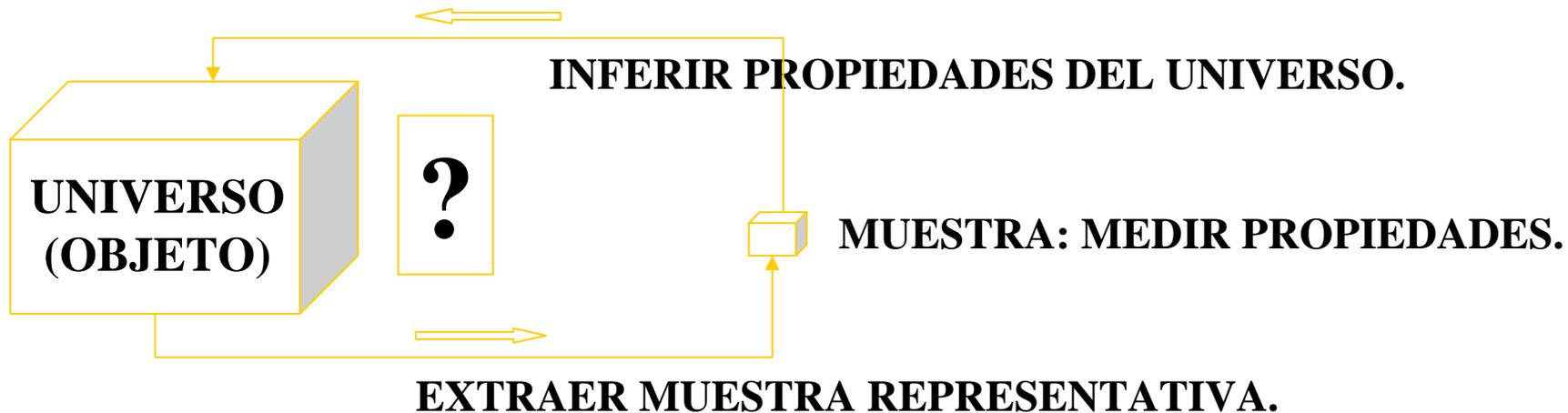
MUESTRA (UNA PARTE)

- parte representativa del objeto a ser analizada.
- parte del objeto seleccionada de forma tal que posea las propiedades deseadas del mismo.
- Debe tener las dimensiones adecuadas para análisis.
- Debe mantener las propiedades en el tiempo o cambiar en una forma predecible.

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

IMPORTANCIA DEL MUESTREO

El resultado analítico nunca es mejor que la muestra en la que se basa. Es necesario controlar el muestreo así como cualquier otra parte del trabajo analítico.



MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

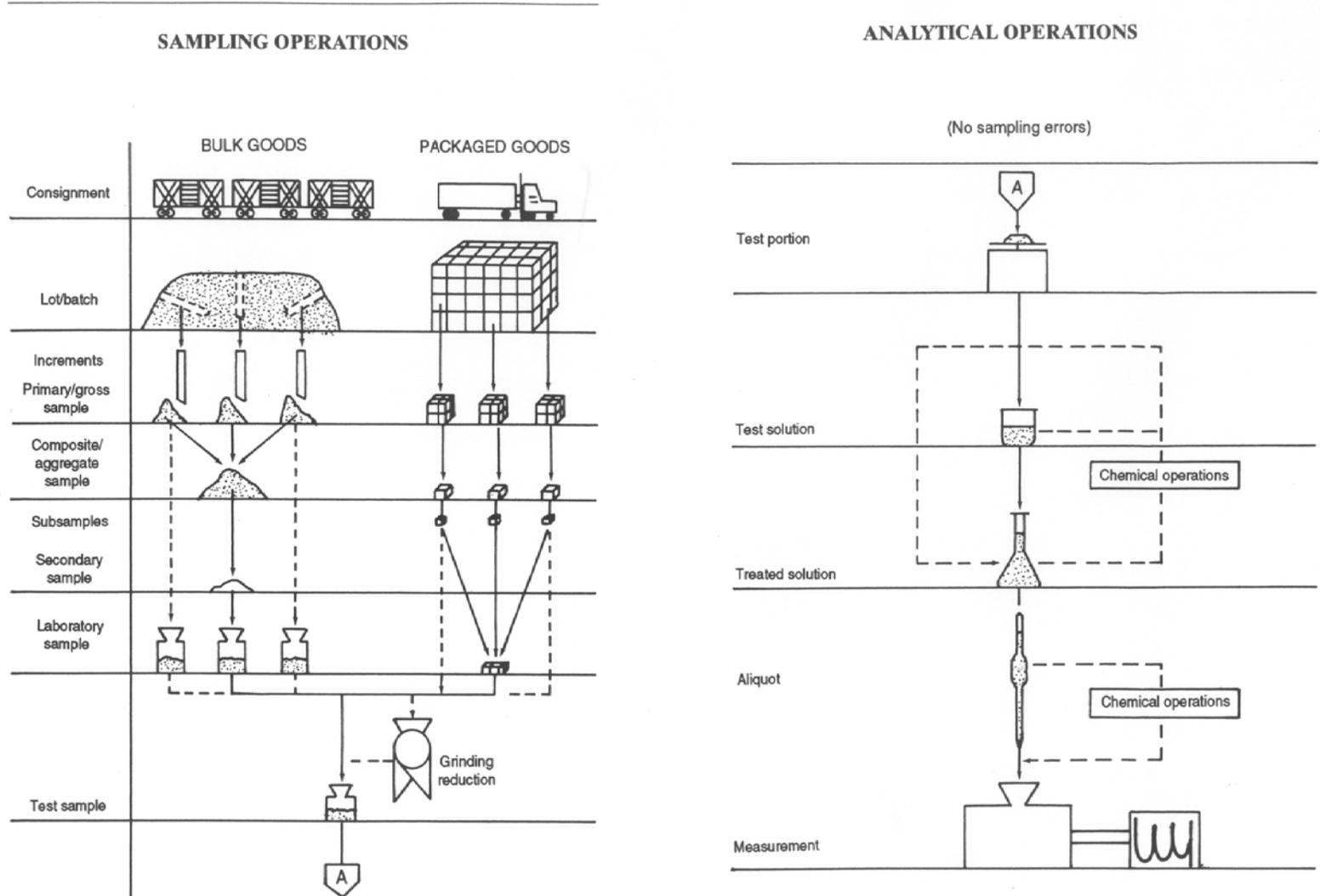


Fig. 2.1. Schematic sampling operations

Note: the lower A of the sampling operations continues with the upper A of the analytical operations

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

RESPONSABILIDAD DE LAS MUESTRAS

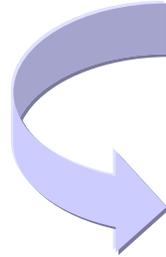
Muestra ➔ punto de partida para el trabajo analítico en el laboratorio

Envío ➔ correo, mensajero, propio individuo que la recoge....

Envase y condiciones ➔ bote, bolsa, paquete,....

liofilizada, congelada, refrigerada,...

acompañada o no de documentación en la que se indica: - por qué fue tomada
- qué análisis se desea
- condiciones en las que debe ser almacenada....



Debe documentarse en el momento de recibir la muestra ya que puede afectar a la **calidad** y significado de los resultados analíticos

El **trabajo de calidad** requiere que la muestra llegue en las condiciones adecuadas y acompañada de la documentación pertinente establecida por los protocolos del laboratorio



- TIPO DE MUESTRA
- TIPO DE ANÁLISIS

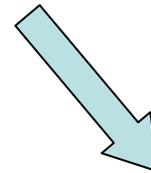
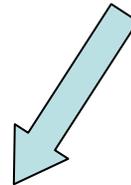
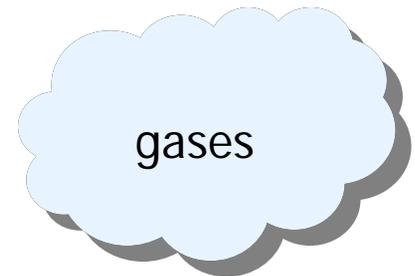
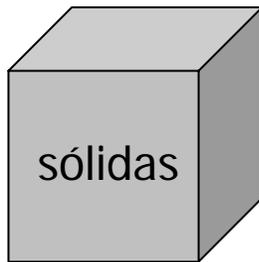
MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

TIPOS DE MUESTRAS

Según su estado físico



Homogéneas

Heterogéneas

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

TIPOS DE MUESTRAS

Según el plan de muestreo empleado

- Representativas
- Selectivas
- Al azar
- Compuestas

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

TIPOS DE MUESTRAS

Según el plan de muestreo empleado

- Representativas

Muestra representativa:

-Debe representar la población de la que procede basándose en unas determinadas propiedades de interés definidas con antelación.

-Es importante conocer el método de análisis que se va a emplear y el coeficiente de variación del mismo.

-Para obtener una muestra representativa adecuada, debe tenerse en cuenta el estado original del material sometido al muestreo ➡ 4 TIPOS:

- Homogéneo
- Heterogéneo
- Estático
- Dinámico

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

TIPOS DE MUESTRAS

Según el plan de muestreo empleado

- Representativas

- Selectivas

Muestra selectiva:

Muestra elegida deliberadamente empleando un plan de muestreo que rechaza material de determinadas características eligiendo otro de características más relevantes ➔ **MUESTREO DIRECTO O FOCALIZADO**

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

TIPOS DE MUESTRAS

Según el plan de muestreo empleado

- Representativas
- Selectivas
- Al azar

Muestra al azar:

La muestra es elegida al azar para eliminar cualquier tipo de sesgo en la selección proporcionando así una base para el análisis estadístico de los datos. Cualquier parte del total tiene la posibilidad de ser elegida.

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

TIPOS DE MUESTRAS

Según el plan de muestreo empleado

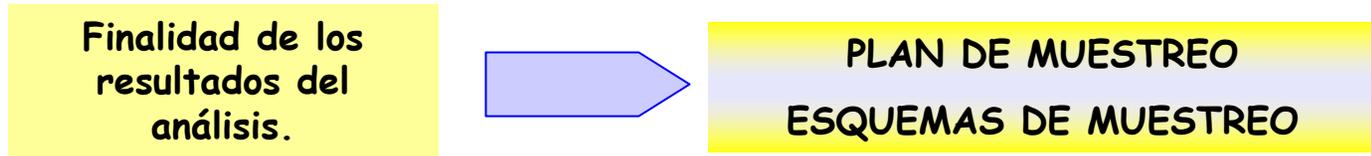
- Representativas
- Selectivas
- Al azar
- Compuestas

Muestra compuesta:

Consiste en dos o más partes del material objeto de estudio (recogidas al mismo tiempo) seleccionadas para representarlo. Los componentes de la muestra compuesta se toman proporcionalmente a la cantidad de material que representa.

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

RECOLECCIÓN DE MUESTRAS Y PLAN DE MUESTREO



PLAN DE MUESTREO:

- Proporciona un modelo uniforme para guiar a las personas que realizan el muestreo ➡ sirve como punto de referencia.
- Proporciona medios para operar sobre una base planificada.
- Permite comparar el desarrollo del muestreo frente a los objetivos marcados.

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

PLAN DE MUESTREO:

En él deben recogerse los siguientes aspectos:

- Propósito de la toma de muestra
- Aplicación de técnicas de muestreo
- Inspección de:
 - el lote antes del muestreo y los dispositivos empleados en este
 - el tipo de muestra deseada
 - el uso de recipientes adecuados para mantener la muestra
 - el mantenimiento de la integridad de la muestra y sus registros asociados
 - el uso de precauciones apropiadas para preservar, empacar y enviar la muestra
 - condiciones de almacenamiento (antes y después del análisis)
- Análisis de costes y beneficios
- Etc.

Los detalles del plan dependerán del problema analítico a solucionar y deben adaptarse al objetivo del problema desde el punto de vista analítico, legislativo y social

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

ESQUEMAS DE MUESTREO:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| Muestreo probabilístico | se emplea cuando se desea una muestra representativa ➡ involucra la estadística. |
| Muestreo no probabilístico | se emplea cuando no es posible o no se desea obtener una muestra representativa ➡ criterios personales, muestras selectivas. |
| Muestreo por volumen | selección de una muestra de un lote de material que no consiste en unidades separadas, identificadas o constantes. Puede realizarse en condiciones estáticas o dinámicas |
| Muestreo por aceptación | involucra la aplicación de un plan predeterminado para decidir si un lote de bienes satisface o no los criterios de aceptación definidos.

- M. por atributos (defectuosa o no defectuosa)

- M. Por variables (cantidad característica ➡ X) |

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

Muestreo de sólidos

- ◆ **Particulados:** - estáticos
- en movimiento/ dinámicos
- ◆ **Compactos**

Muestreo de líquidos

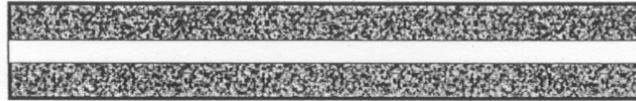
- ◆ **Almacenados en contenedores**
- ◆ **En movimiento en sistemas cerrados (tuberías)**
- ◆ **En sistemas abiertos:**

Muestreo de gases

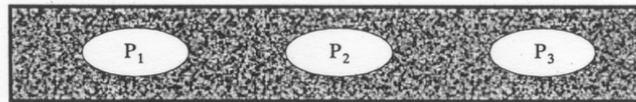
- ◆ **Licuados en cilindros**
- ◆ **En movimiento**
- ◆ **Almacenados en tanques**
- ◆ **En sistemas abiertos (atmósfera)**

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

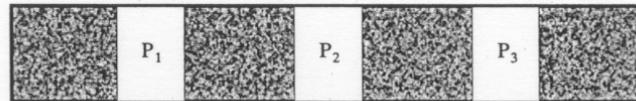
MUESTREO DE SÓLIDOS PARTICULADOS EN MOVIMIENTO



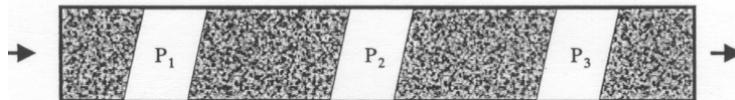
Toma de muestra incorrecta: fracción del flujo de material continuamente a lo largo del tiempo.



Toma de muestra incorrecta: fracción del flujo de material en una fracción de tiempo prefijada.



Toma de muestra correcta: todo el flujo de material en una fracción de tiempo prefijada. Modelo estático.



Toma de muestra correcta: todo el flujo de material en una fracción de tiempo prefijada. Modelo dinámico, con toma de muestra unidireccional.



Toma de muestra correcta: todo el flujo de material en una fracción de tiempo prefijada. Modelo dinámico, con toma de muestra bidireccional.

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

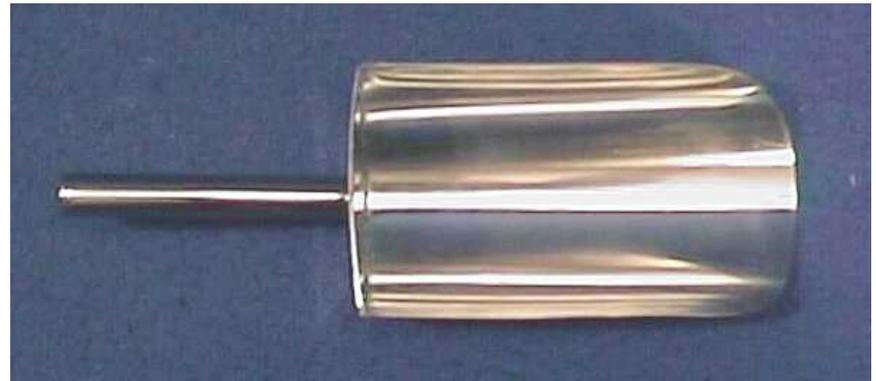


Espátulas

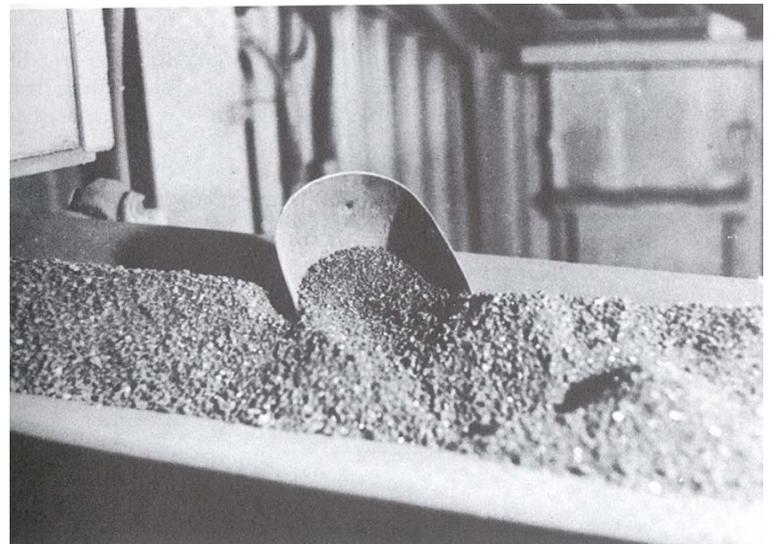
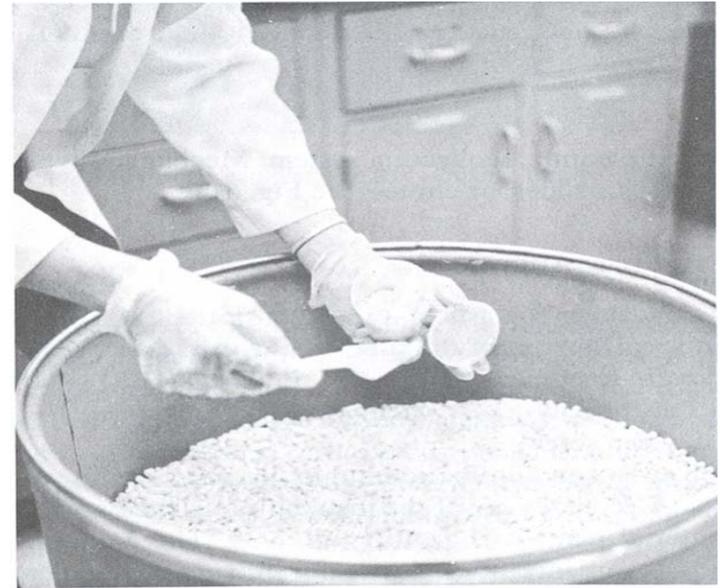
**MUESTREO DE
SÓLIDOS
PARTICULADOS
ESTÁTICOS**

Cucharas de acero inoxidable

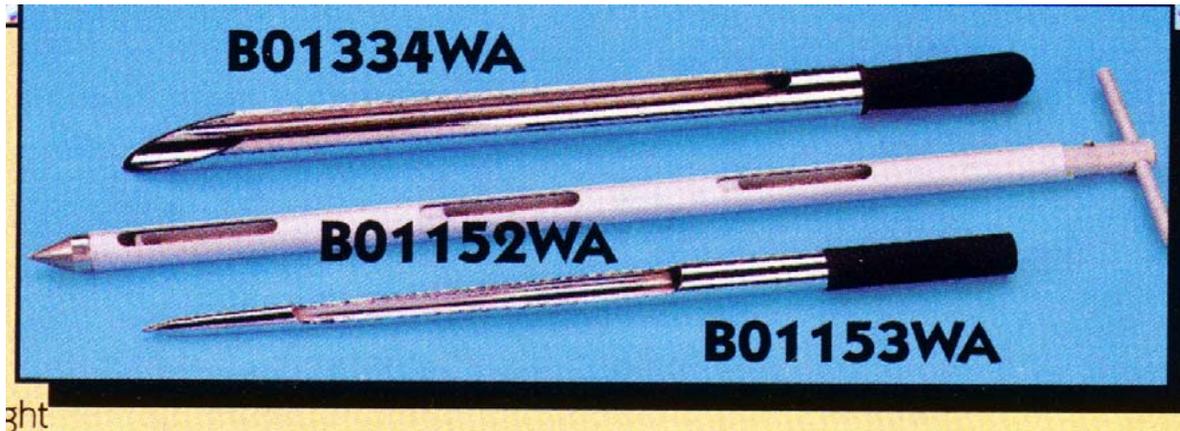
Capacidad
de 20 grs. A 2000 grs.



MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



**MUESTREO
DE SÓLIDOS
ESTÁTICOS**

**Sondas para el muestras
sólidas estáticas**

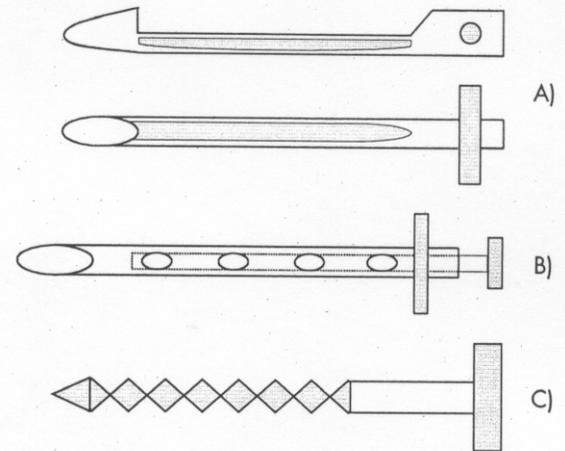
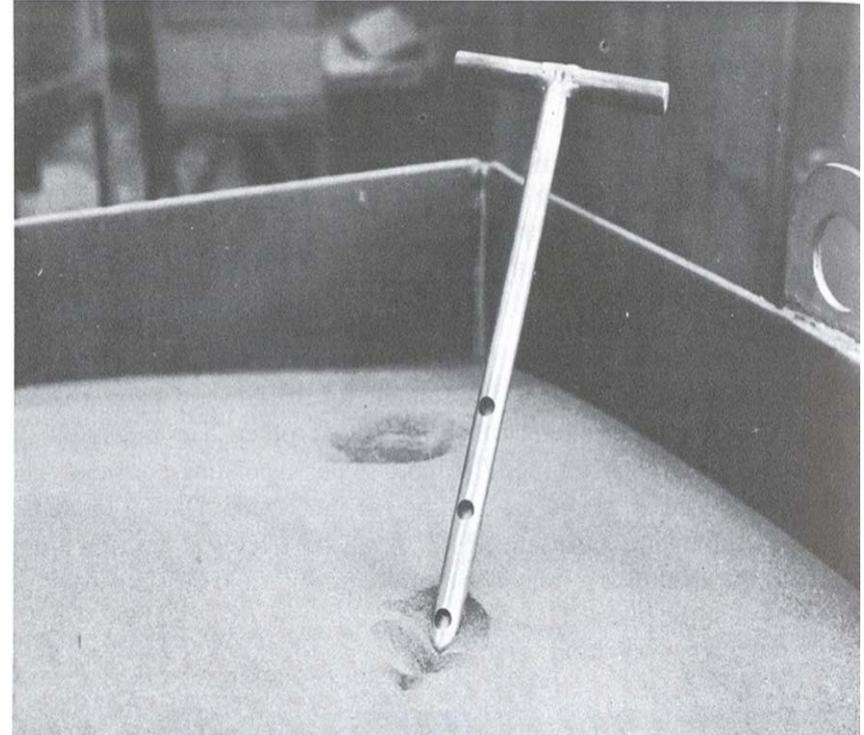
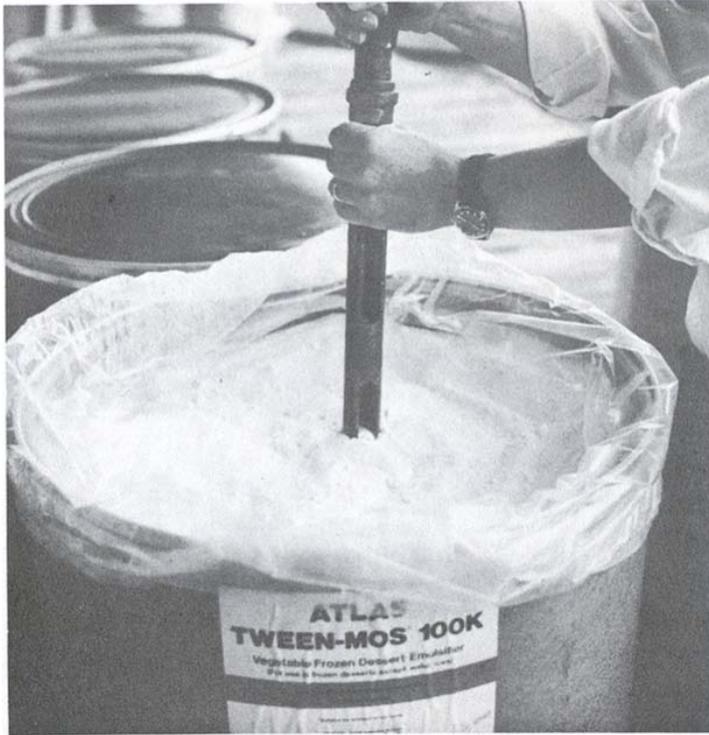


FIGURA 3.11. Sondas para la toma de muestras sólidas estáticas.

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

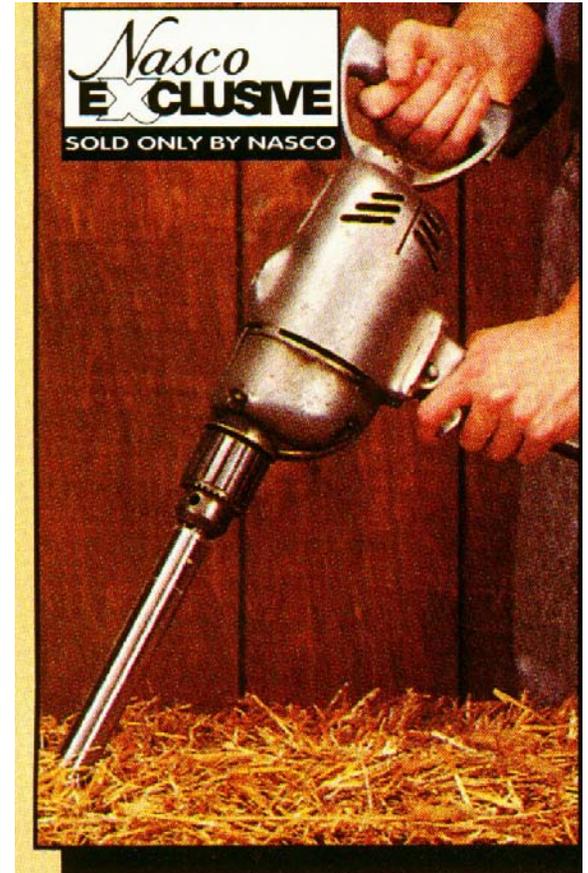
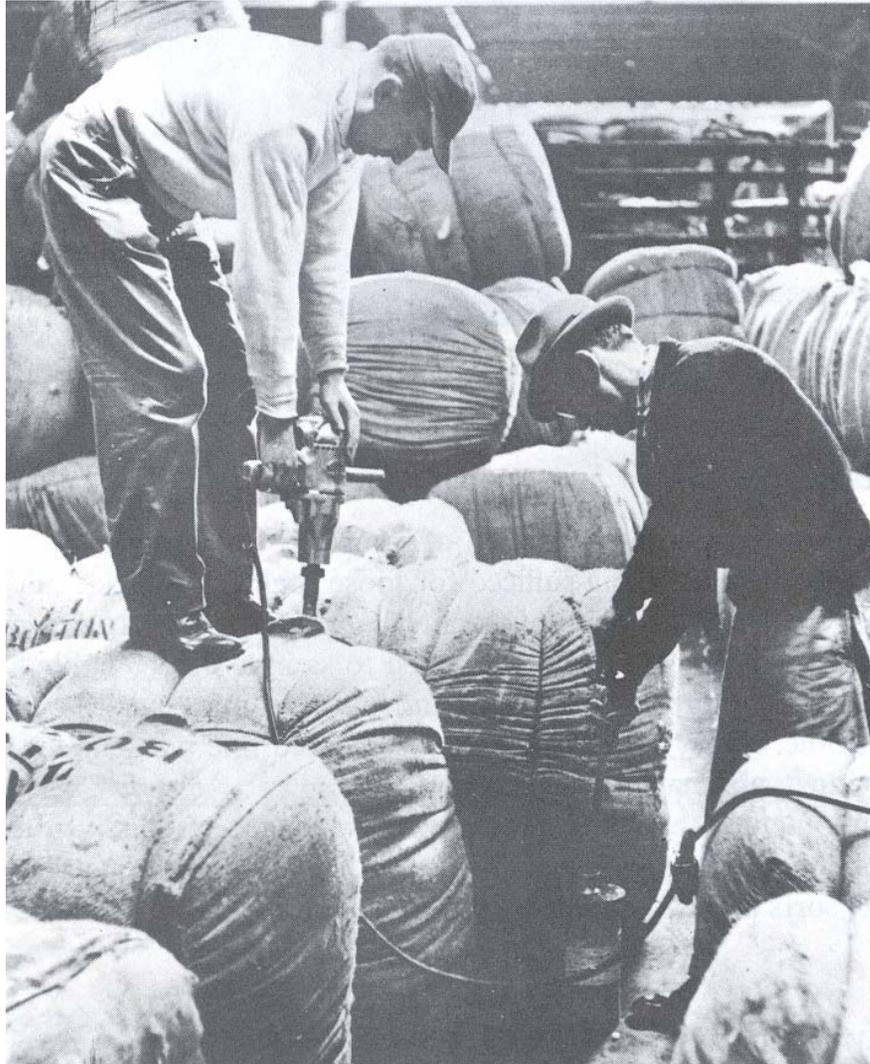


Sondas para el muestreo de sólidos particulados estáticos

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

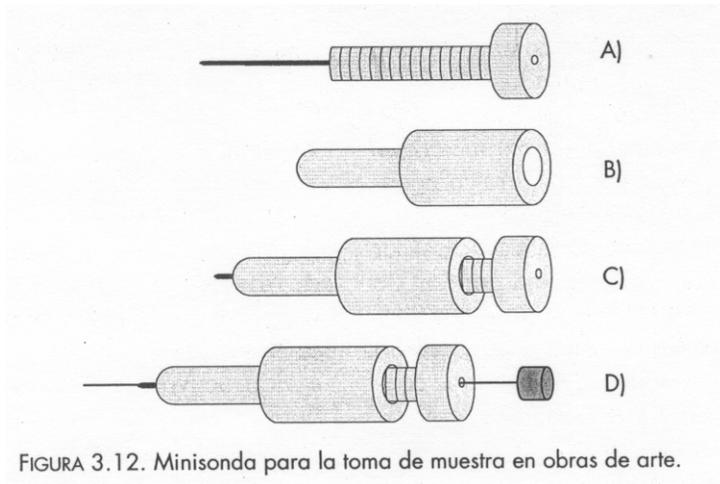


MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



Bayoneta mecánica

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



**MUESTREO DE
SÓLIDOS
ESTÁTICOS**

Minisondas para la toma de muestra en obras de arte

Calador de queso, hoja 1/2 caña, de bronce.



MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

Barrena

Perforador

Cavador

Cinceles

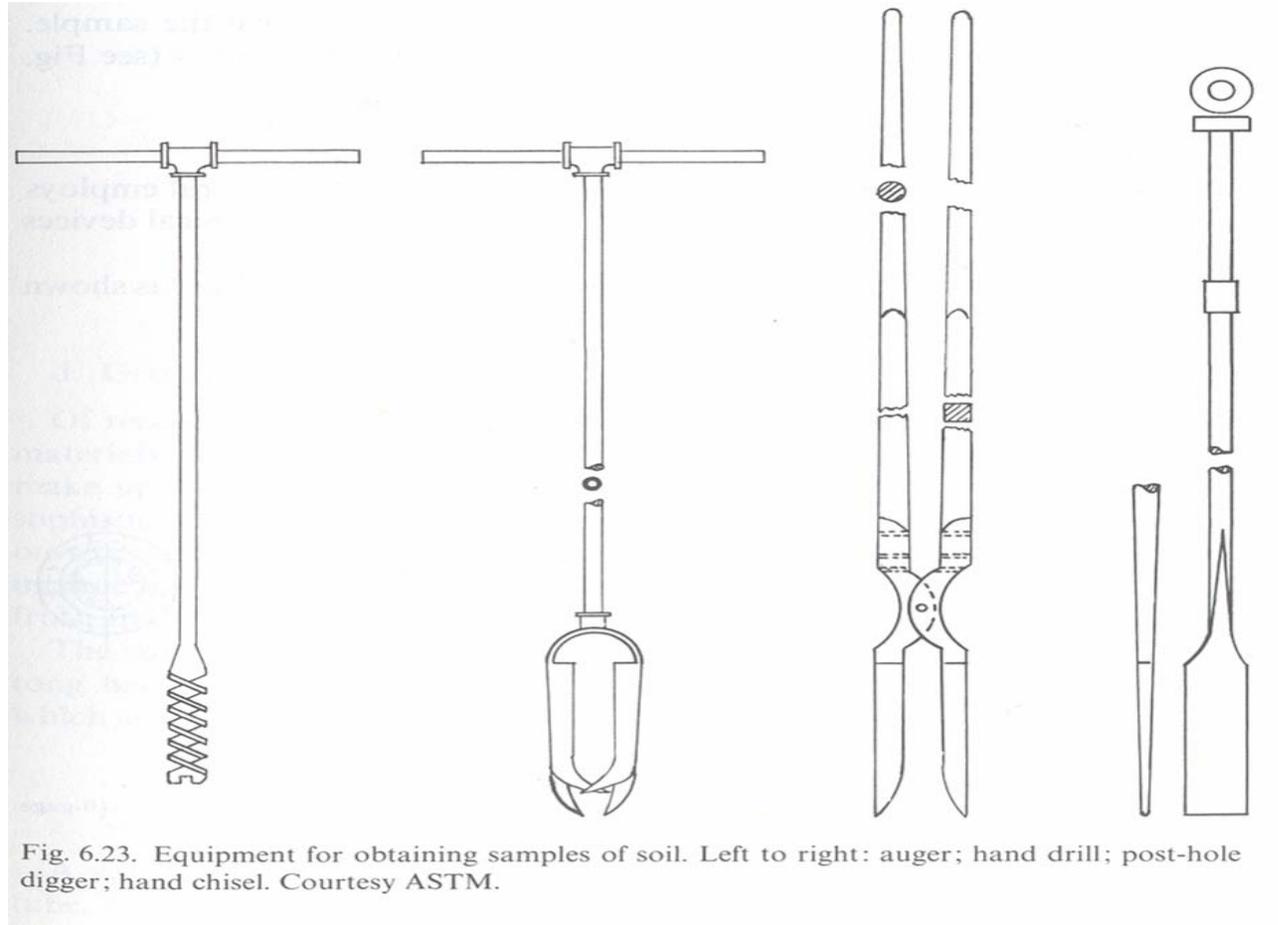
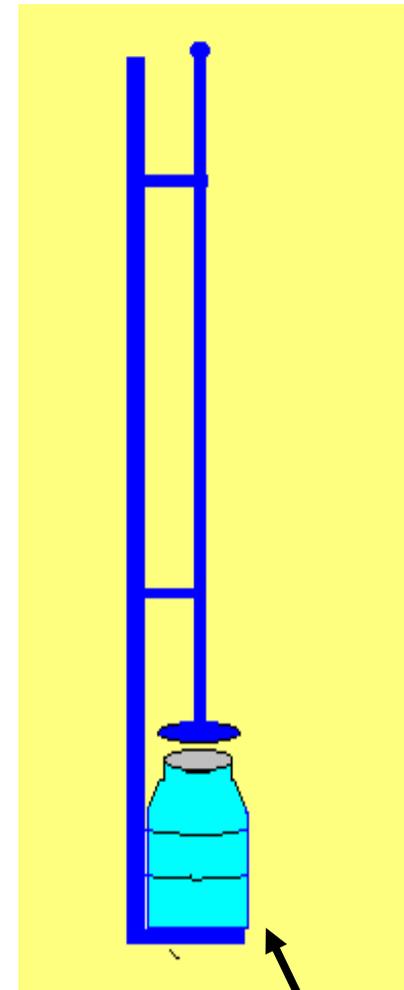
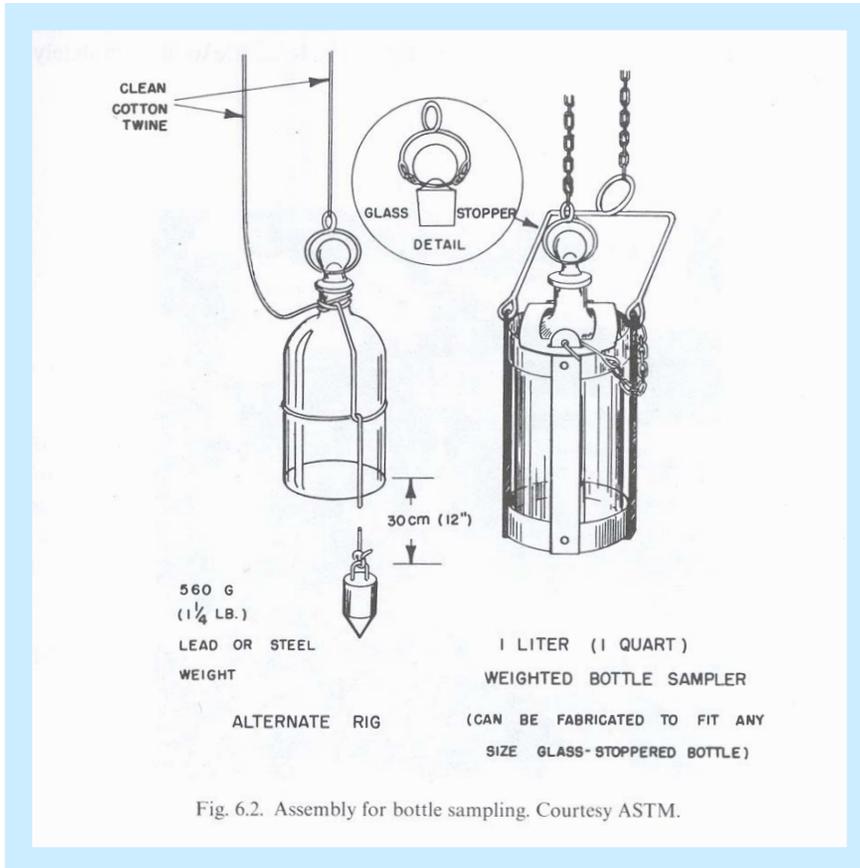


Fig. 6.23. Equipment for obtaining samples of soil. Left to right: auger; hand drill; post-hole digger; hand chisel. Courtesy ASTM.

Instrumental para la toma de muestra de suelos

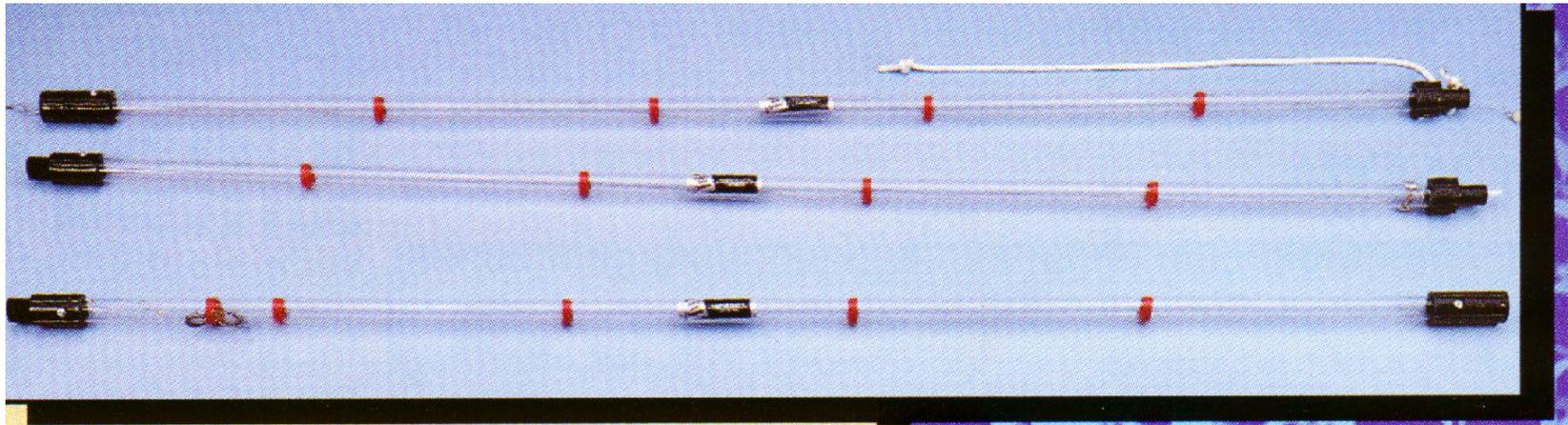
MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

MUESTREO DE LÍQUIDOS



Botella de muestra

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



MUESTREO DE LÍQUIDOS

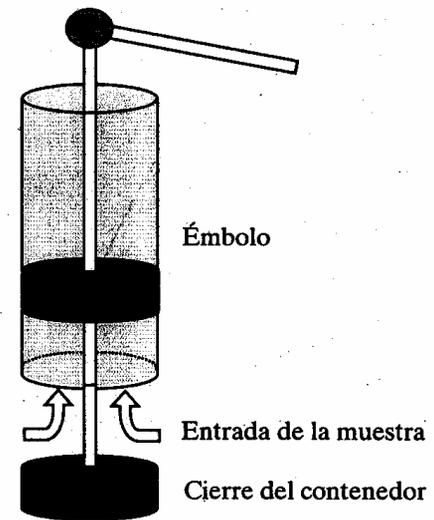
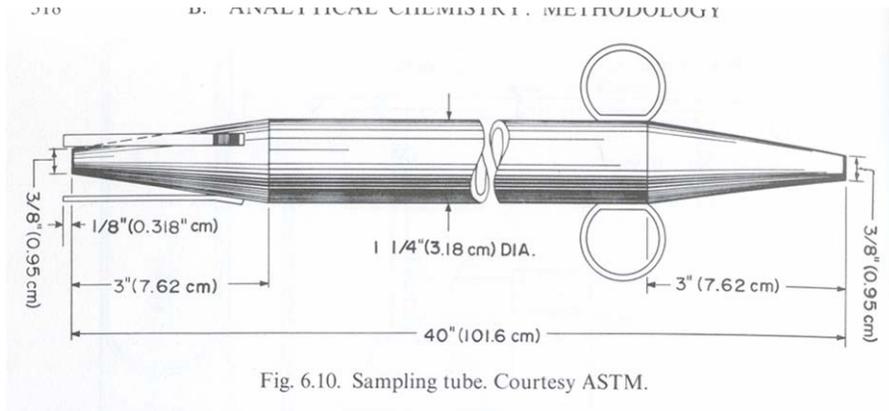
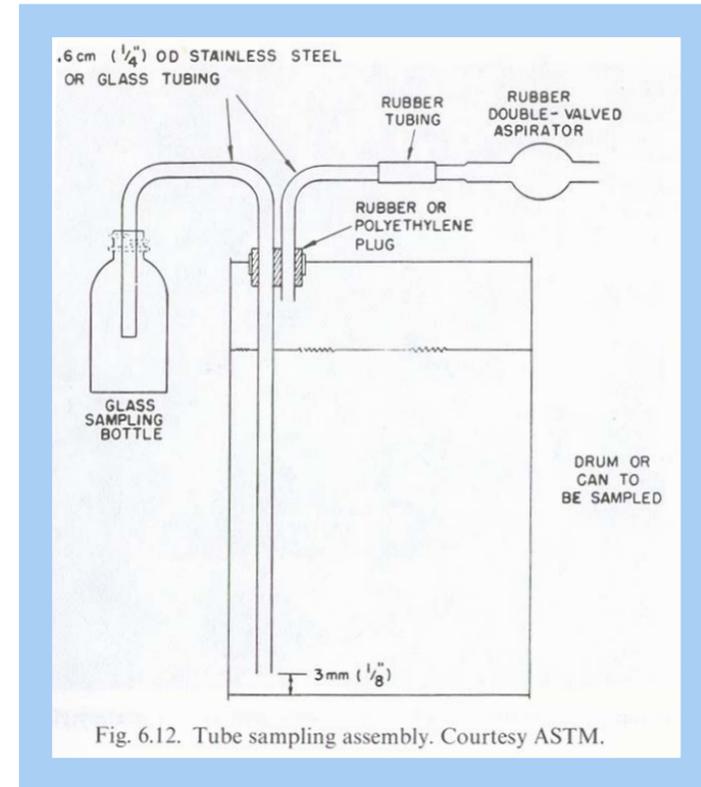


FIGURA 3.14. Contenedor con émbolo para la toma de muestra de líquidos en tanques.

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



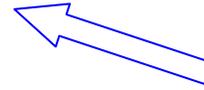
Tubo de muestreo



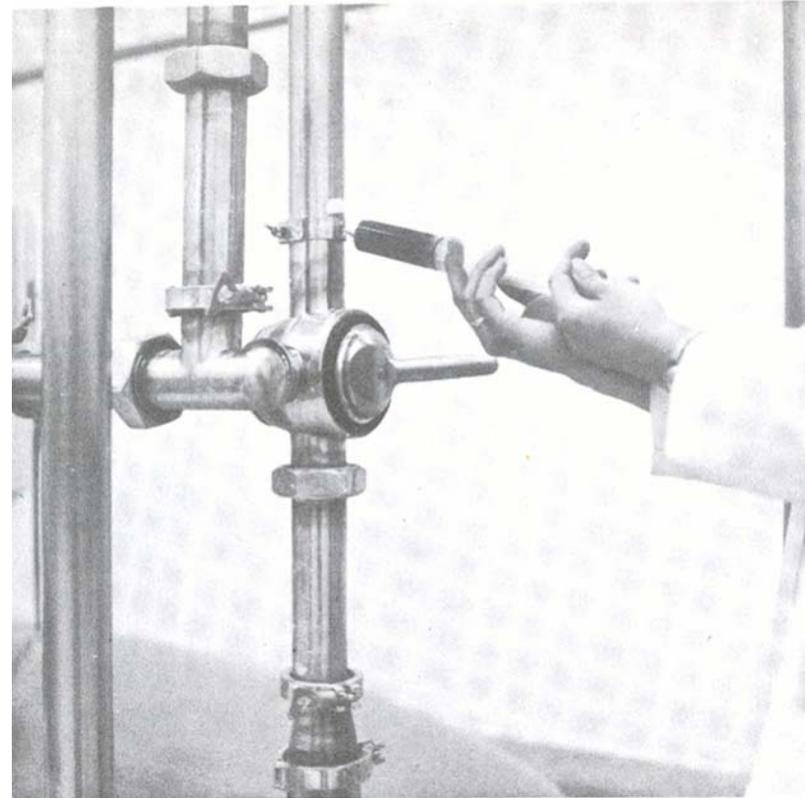
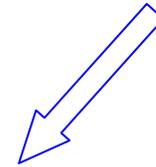
Muestreo por bombeo
directo en contenedor

Muestreo con pipeta

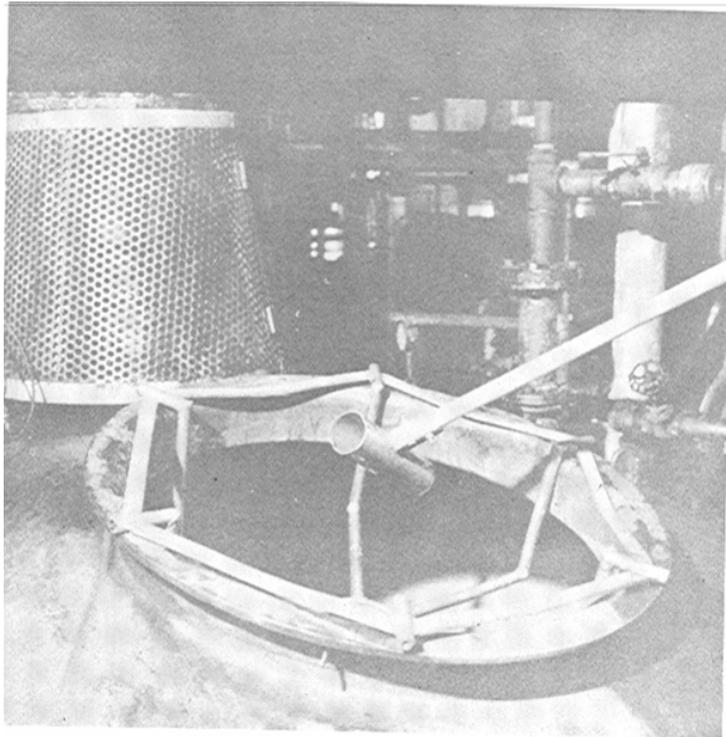
MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



Muestreo con jeringa



MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

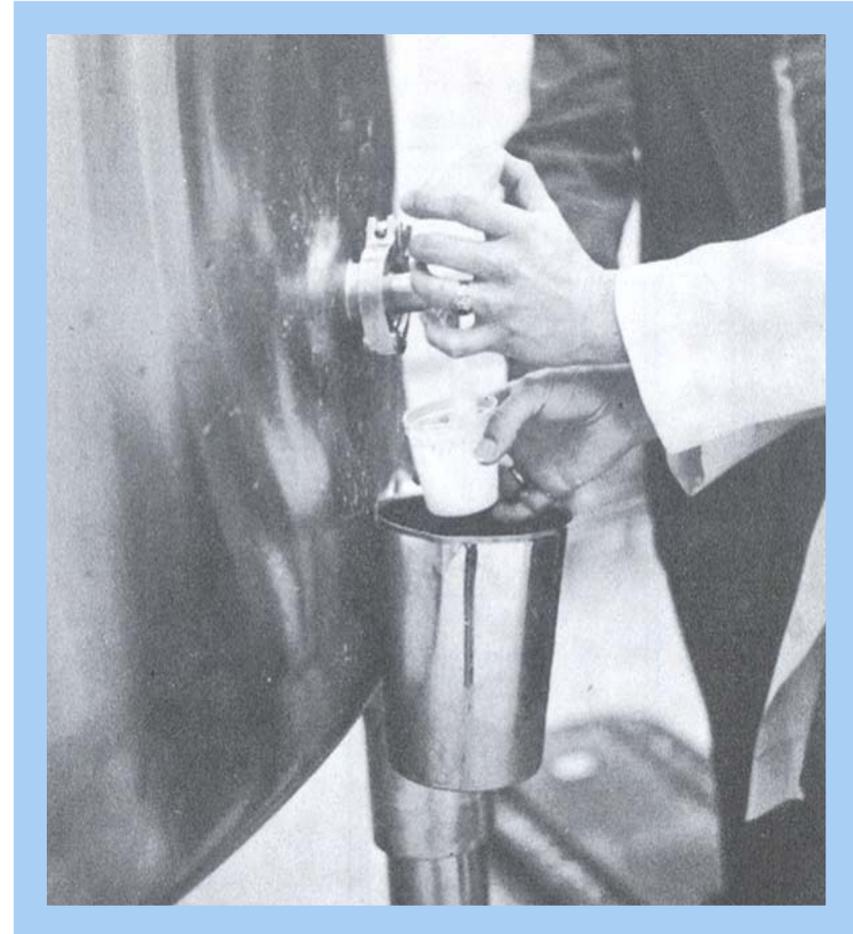
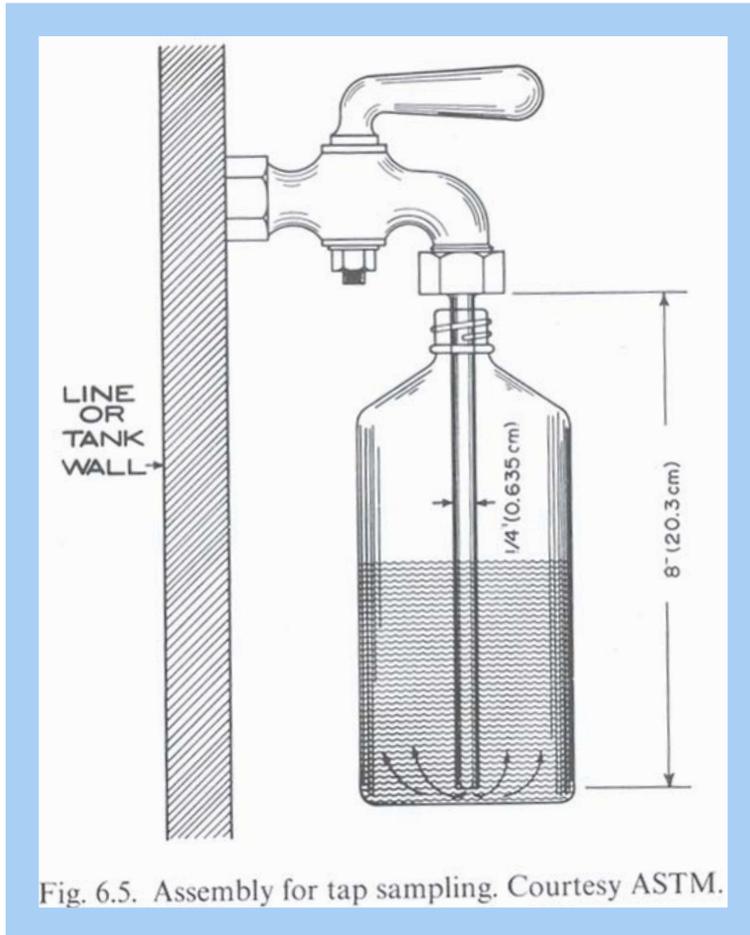


“Dipper” para muestreo de líquidos superficiales

Bomba peristáltica para la obtención de muestras compuestas

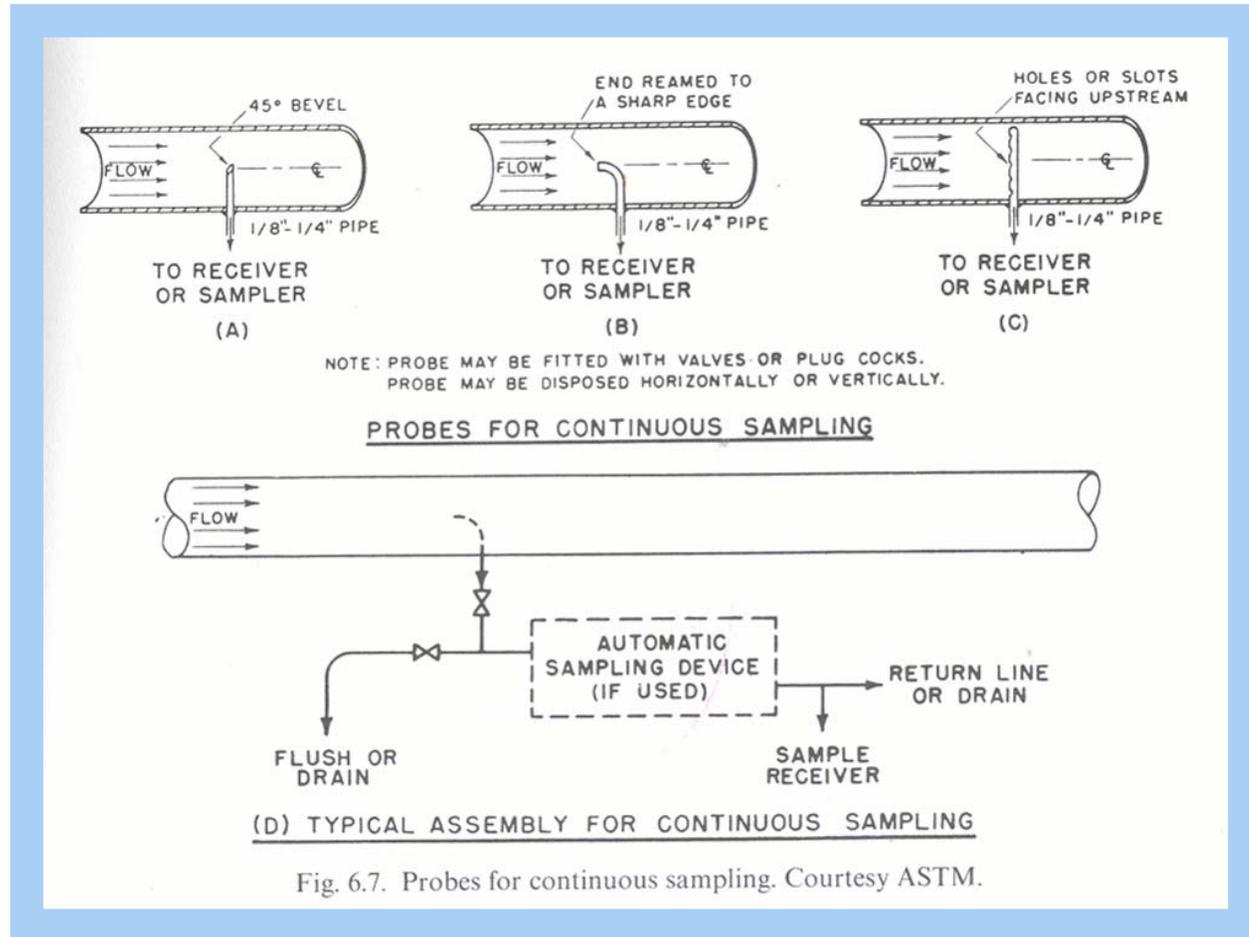


MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



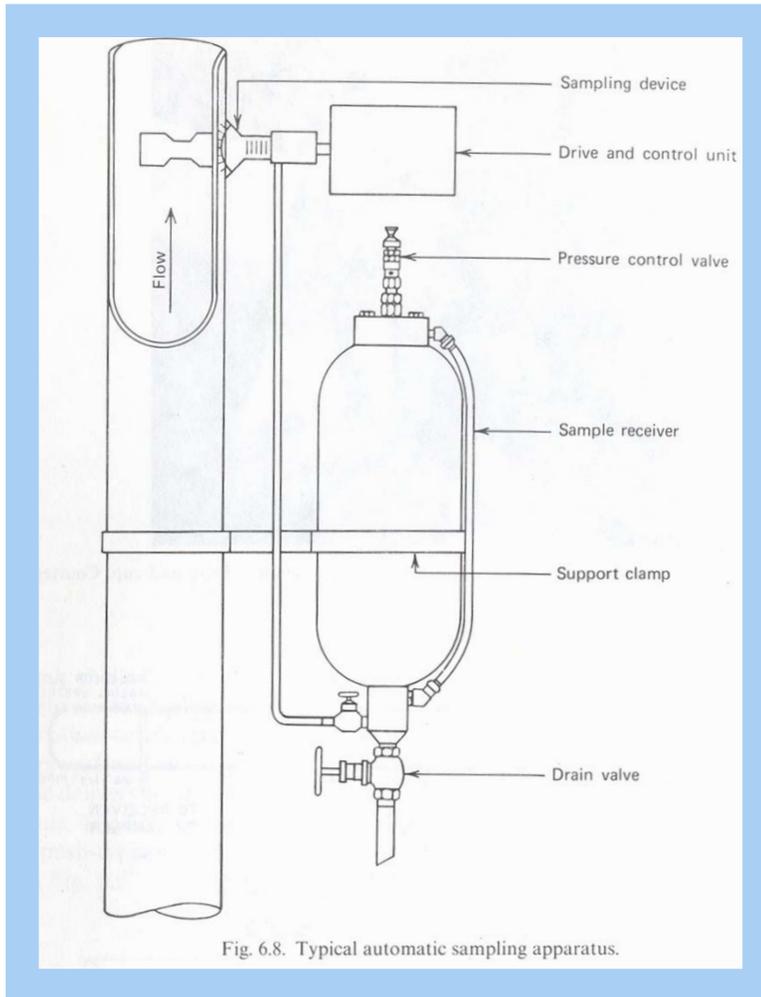
Muestreo de líquidos en tanques o depósitos equipados con llaves o grifos de salida

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

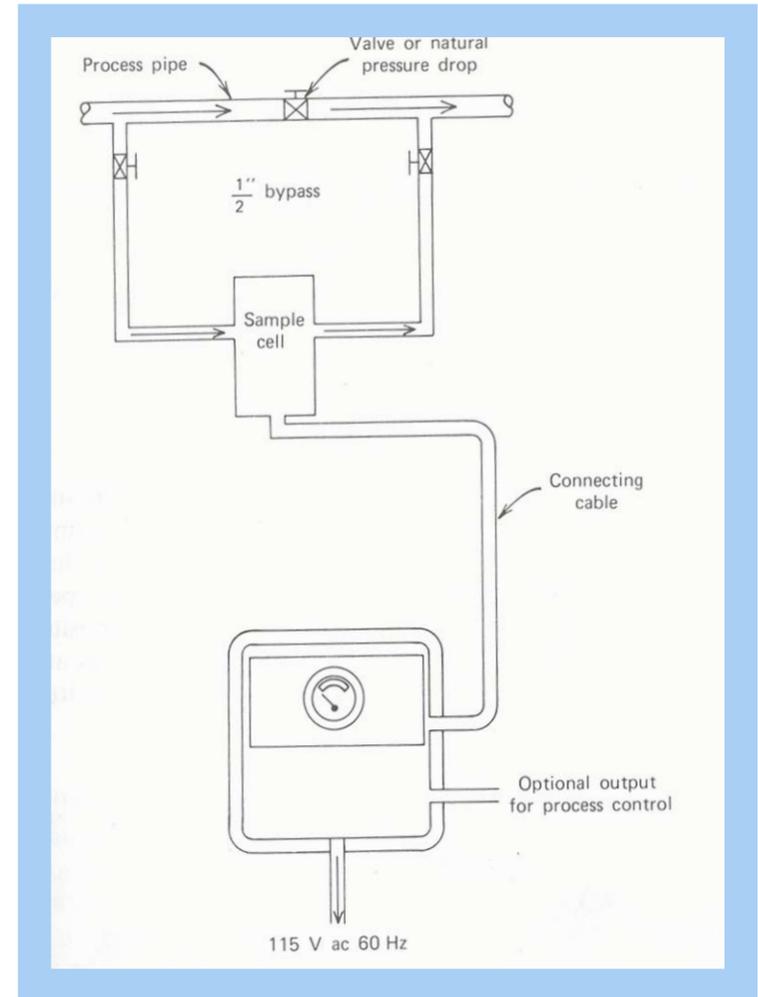


Sondas para el muestreo continuo de líquidos en tuberías, líneas de relleno o transferencia de líquidos

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

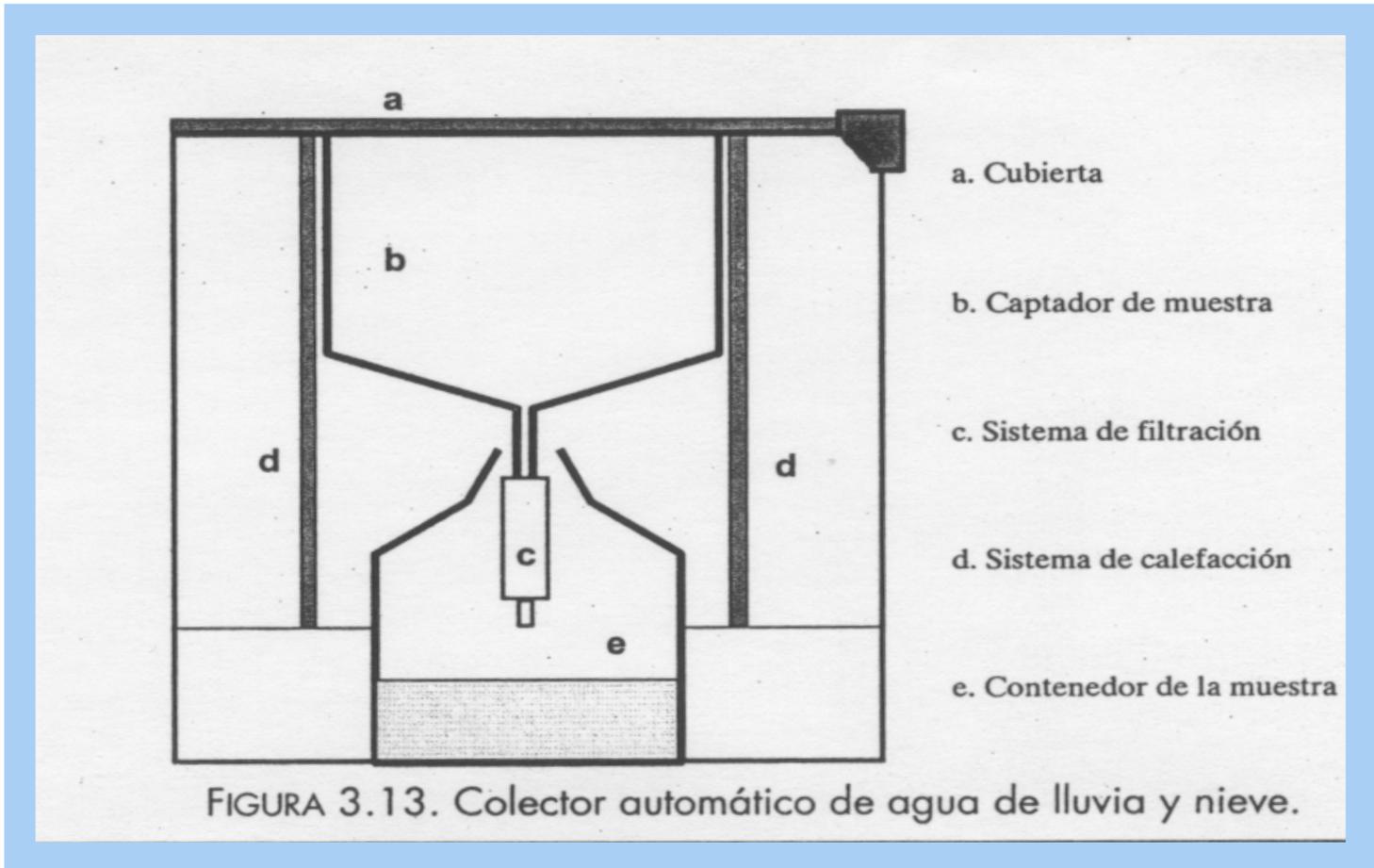


**Muestreador
automático**



**Diagrama de
muestreo continuo**

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



MUESTREO DE LÍQUIDOS

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

MUESTREO DE LÍQUIDOS

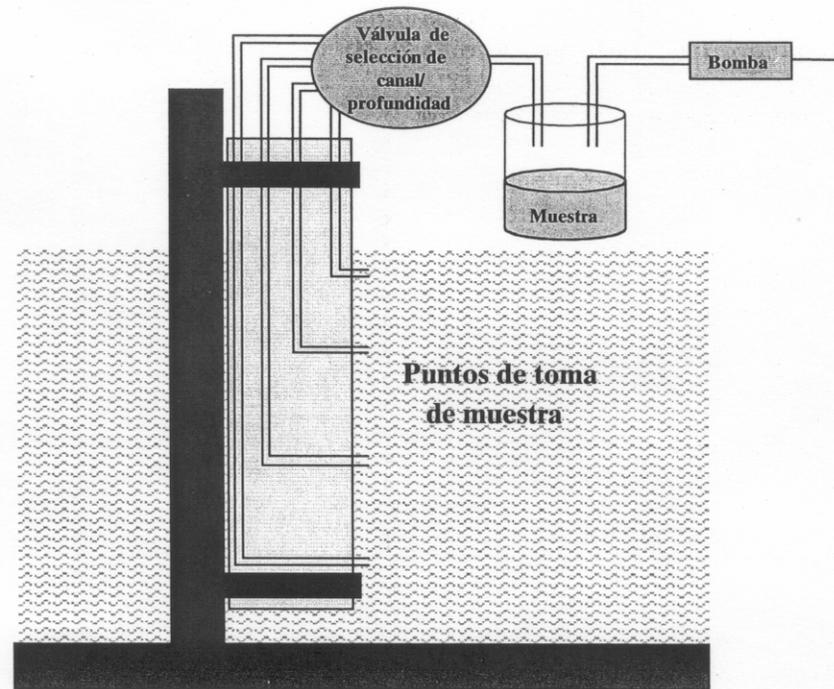


FIGURA 3.15. Estación de toma de muestras líquidas en embalses y lagos.

Estación para toma de muestra de líquidos en embalses y lagos

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

Niskin Bottle Water Sampler

The Niskin bottle is a long plastic tube that is lowered into the water open at both ends. Water passes freely through the bottle. When it reaches the desired depth the researcher can "fire" or close both ends of the bottle to capture a sample of water from that specific depth. Once the bottle is retrieved, the water is drained out through a plastic tube into other equipment for measurement or subsampling.



Muestreo de líquidos en sistemas abiertos en movimiento



MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



Muestreo de líquidos en sistemas abiertos en movimiento

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

Recogida de muestras de gases

1. Llenado del envase (bombona de acero inoxidable, bolsa de teflón) empujando el gas con una bomba, empleo de pipetas de gases.
2. Trampas con adsorbentes sólidos (compuestos volátiles) o filtración (compuestos no volátiles).



3. Muestreo in situ: Sensores de O_3 , CO , SO_2 , NH_3 , H_2O_2 , NO_2 , etc.

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

- ② **MUESTREO DE GASES LICUADOS EN CILINDROS** (como gases o líquidos dependiendo de la presión de los contenedores)
- ② **MUESTREO DE GASES EN MOVIMIENTO:** Gases procedentes de procesos industriales transportados a lo largo de una tubería
- ② **MUESTREO DE GASES ALMACENADOS EN TANQUES**
- ② **MUESTREO DE GASES EN SISTEMAS ABIERTOS (ATMÓSFERA)**
 - muestreo simultáneo en varios puntos dentro del área de estudio
 - muestreo continuo durante un largo periodo
 - muestreo discontinuo durante un largo periodo

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

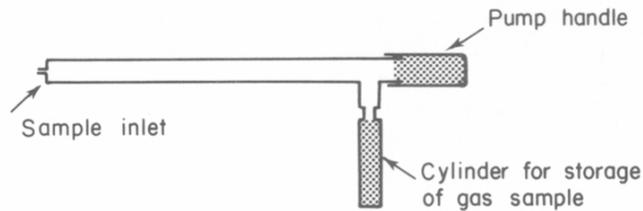


Fig. 4.3b. Pump for gas sampling

Bomba para
muestreo de gases

Muestreo de gases por
desplazamiento de
líquido

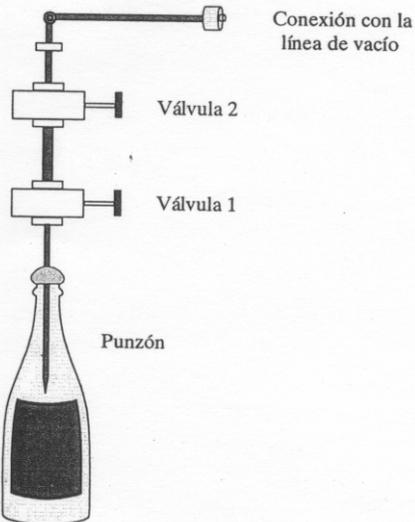


FIGURA 3.16. Equipo para la toma de muestras de CO₂ en vinos espumosos.

Muestreo de CO₂ en
vinos espumosos

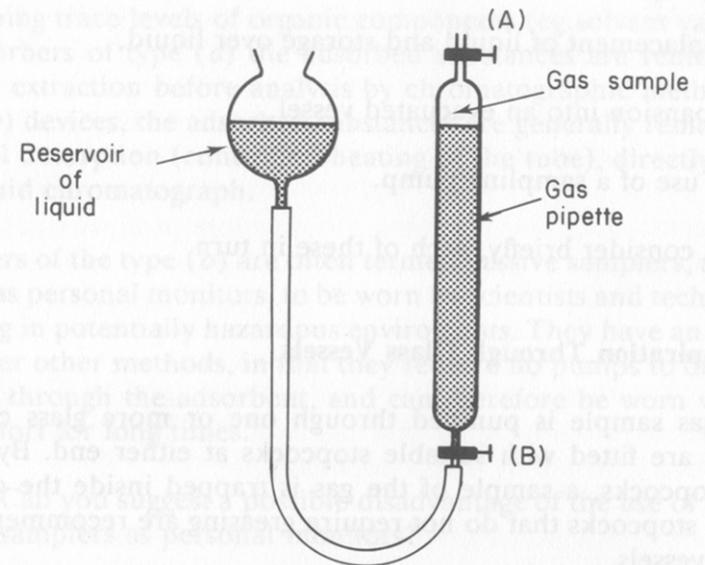


Fig. 4.3a. Gas sampling by displacement of liquid

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

Pipeta de gases

R - pipeta de muestra

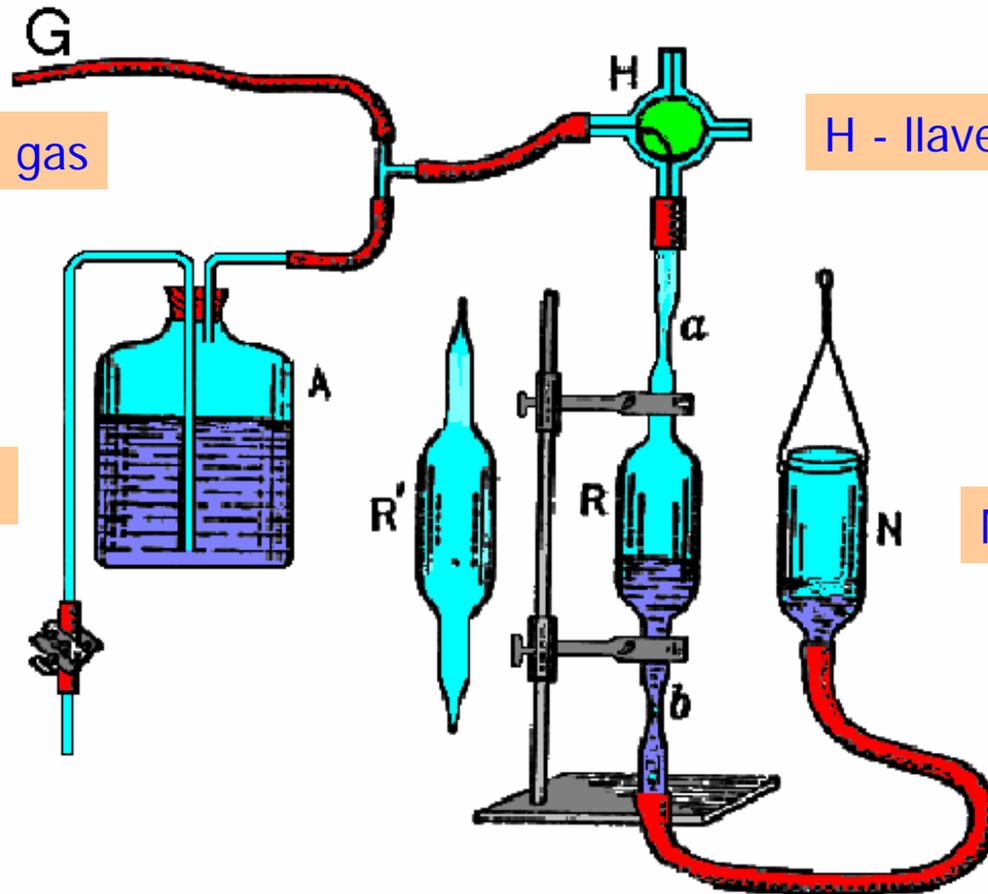
G - entrada del gas

H - llave de tres vías

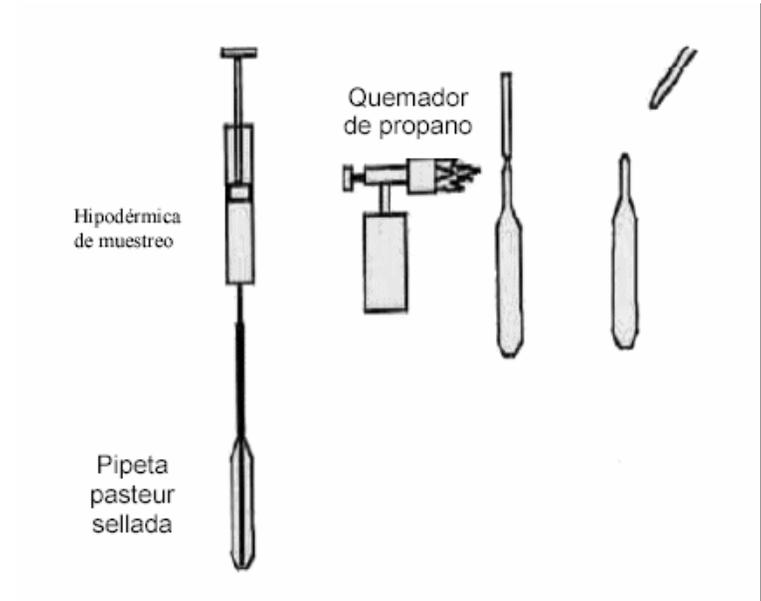
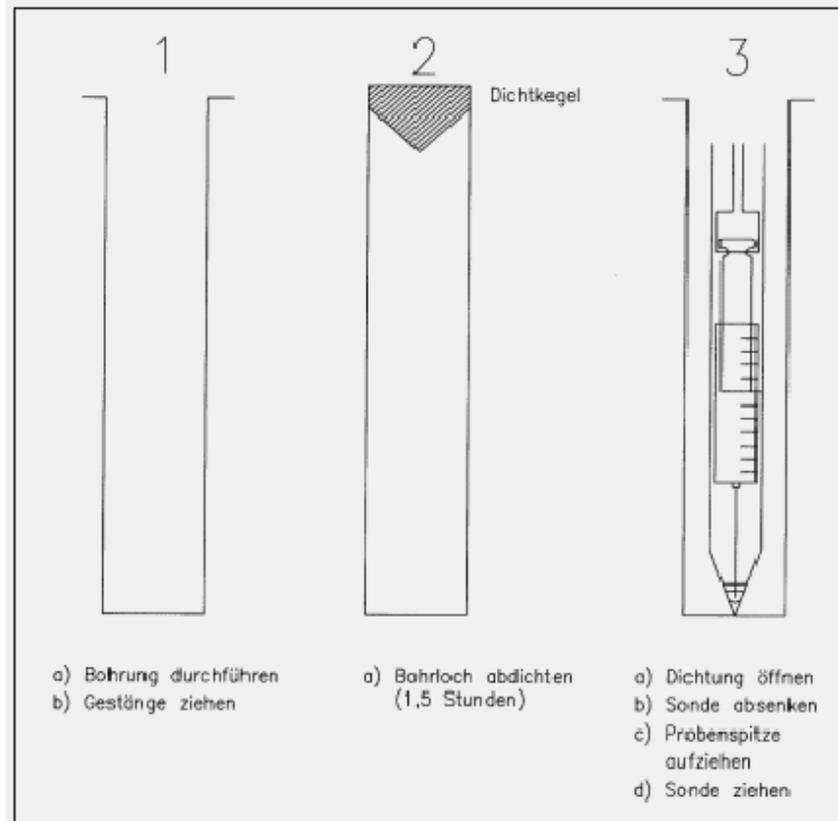
A - aspirador

N - frasco nivel

Cilindros metálicos en los cuales se realizó vacío



MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA



MUESTREO DE GASES en suelos

1	a)	Realizar perforación
	b)	Sacar tubos y herramienta de perforación
2	a)	Sellado de la perforación y tiempo de espera 1,5 horas
3	a)	Abrir el sellado
	b)	Sumergir la sonda
	c)	Succionar con hipodérmica
	d)	Sacar sonda de la perforación

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

Bolsas para MUESTREO DE GASES



MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

Botellas para MUESTREO DE GASES

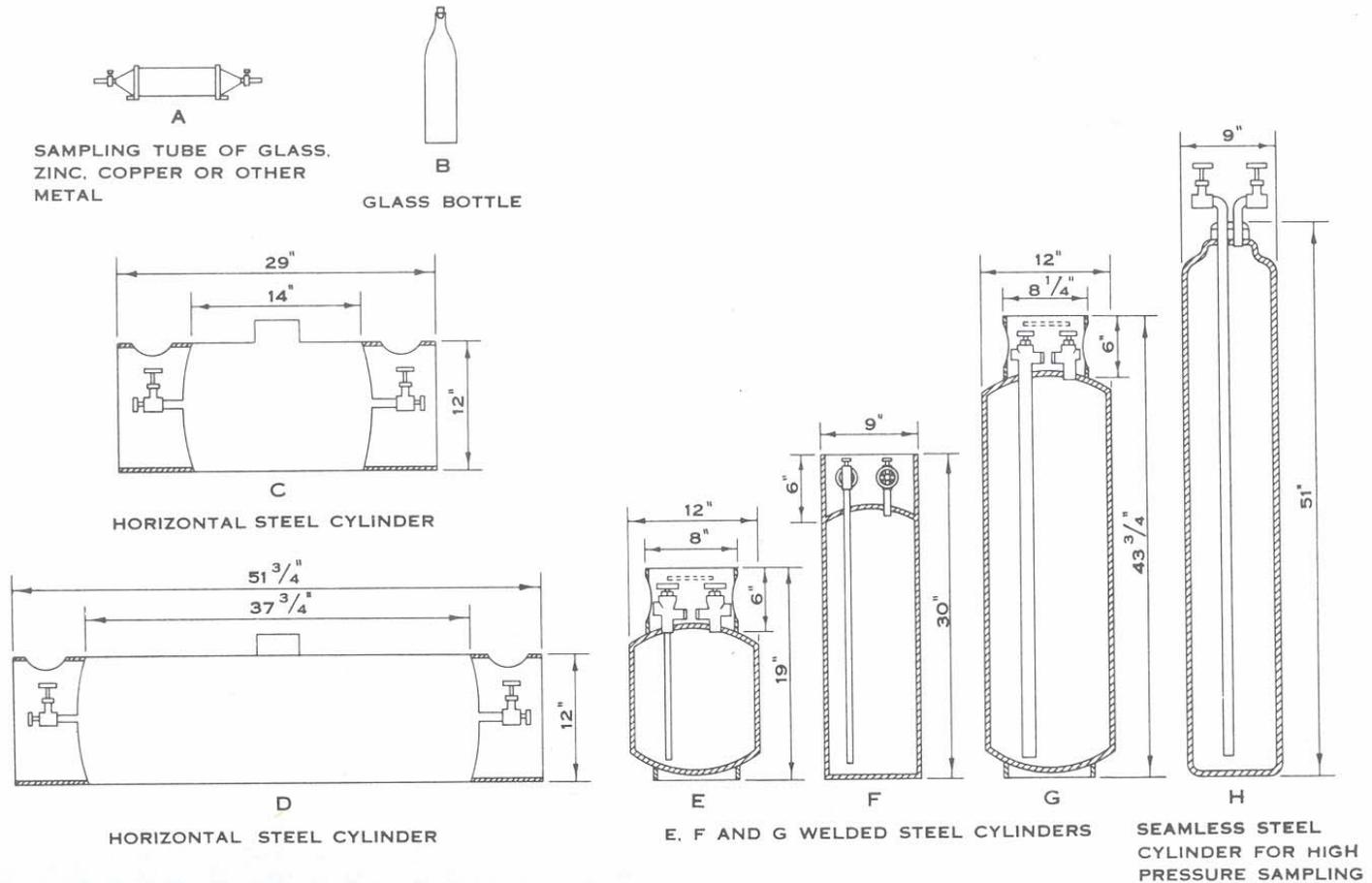


Fig. 6.21. Gas sample containers. Courtesy ASTM.

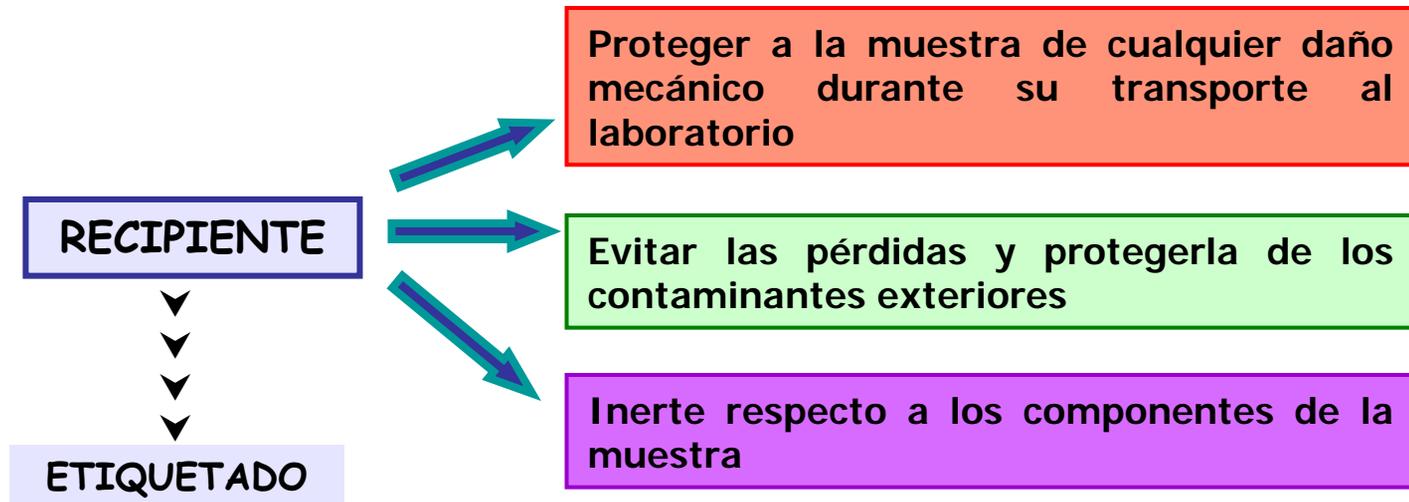
CALIDAD DE LA MUESTRA: ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE

Muestra recogida >>>> recipiente adecuado

Naturaleza del envase
Características Físico-Químicas

depende de la finalidad y del manejo posterior de la muestra

Estado de la muestra
Analitos a determinar y su estabilidad



CALIDAD DE LA MUESTRA: ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE

Vidrio Pirex

Ventajas

Se puede esterilizar

Fácil limpieza

Inertes (salvo álcalis fuertes)

Desventajas

Coste

Peso

Posibilidad de rotura

Plásticos: Polietileno, polipropileno, policarbonatos, cloruro de polivinilo, teflón (politetrafluoretileno).

Ventajas frente al vidrio Pirex

Material ligero

Duradero

Barato (excepto teflón)

CALIDAD DE LA MUESTRA: ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE

CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO

La elección del condiciones y lugar de almacenamiento adecuado, dependen de las propiedades de la muestra y de su estabilidad frente a:

LUZ: capaz de producir reacciones fotoquímicas \Rightarrow transformaciones.
Las muestras deben conservarse en oscuridad

TEMPERATURA: la mayoría de los analitos \Rightarrow mas estables a $\downarrow T^{\circ}$

HUMEDAD: pérdidas o ganancias de humedad en las muestras que puede contribuir a la degradación o posibles transformaciones no deseadas de compuestos o analitos de interés

OTRAS PRECAUCIONES:

- Riesgos de contaminación cruzada
- Muestras con compuestos volátiles: lugares frescos
- Periodo de almacenaje

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

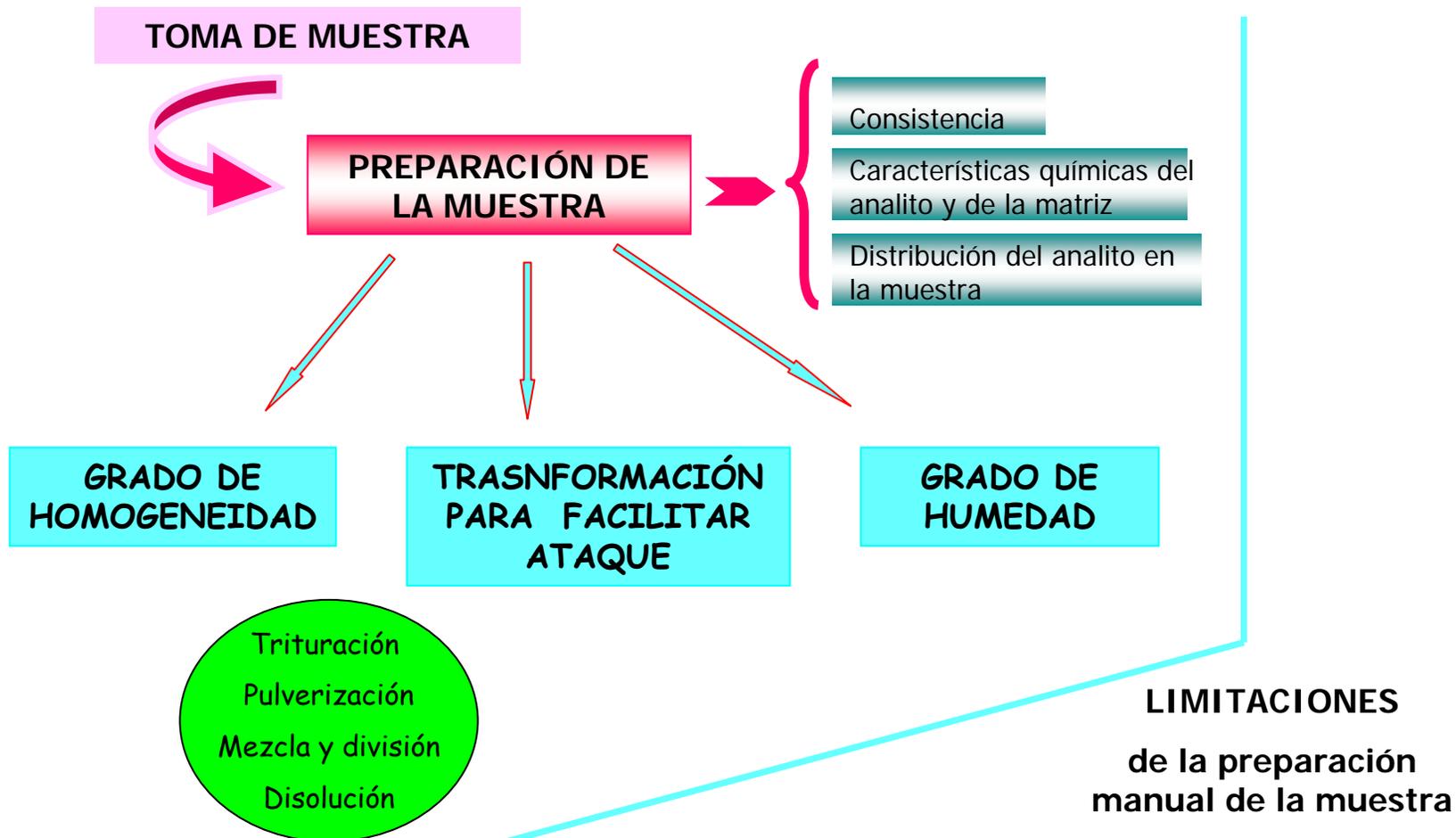
PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

ADECUACIÓN DE LA MUESTRA AL ANÁLISIS REQUERIDO

¿Qué cantidad de muestra necesito para realizar el análisis?

¿Afecta a la validez del análisis?



PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

LIMITACIONES DE LA PREPARACIÓN MANUAL DE LA MUESTRA

- ☀ Sujeta a la variabilidad humana, originándose así errores
- ☀ Labor intensiva, por tanto cara
- ☀ Consumo de tiempo
- ☀ Desconectada del flujo automático de información
- ☀ Exposición de personas a medios peligrosos
- ☀ Exposición de experimentos delicados a contaminación humana
- ☀ Dificultad de reproducción tras cambios de personal
- ☀ Reaprendizaje tras largos periodos de no uso

PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

MOLIENDA DE LA MUESTRA

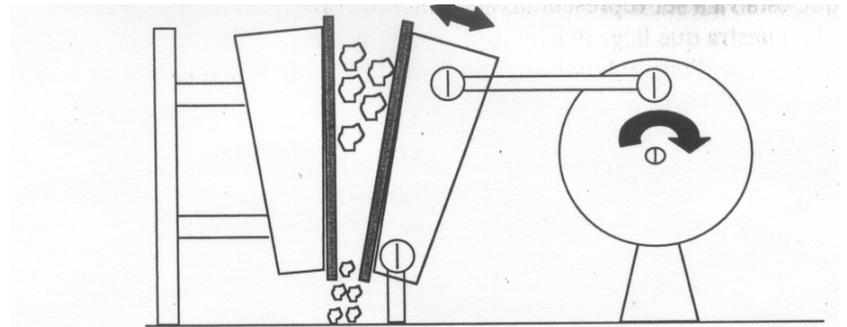


FIGURA 4.1. Esquema de un triturador de mandíbula (jaw crusher).

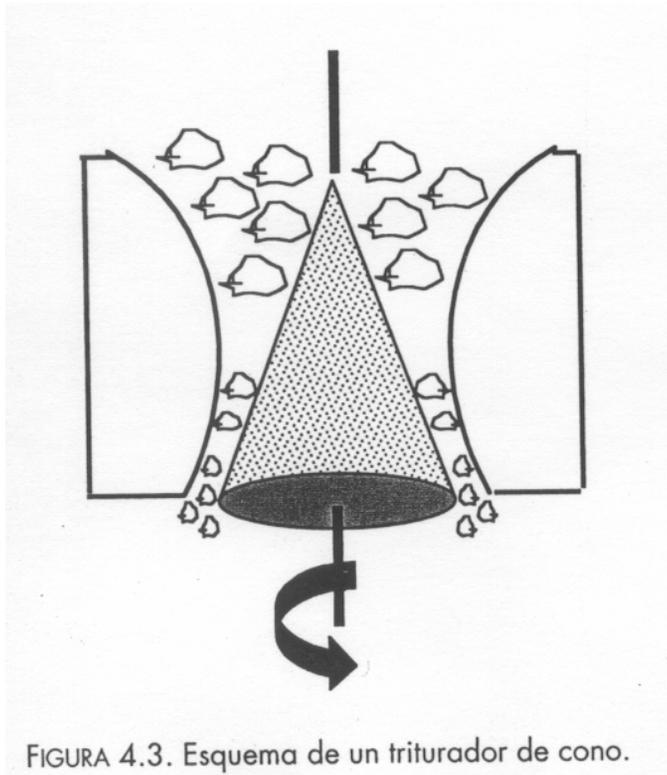


FIGURA 4.3. Esquema de un triturador de cono.

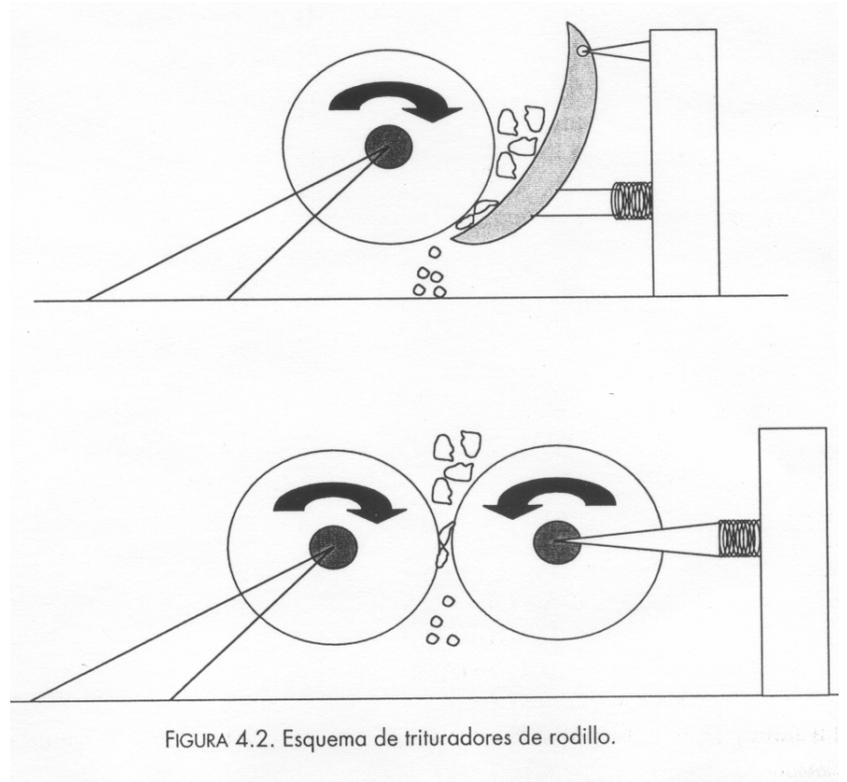
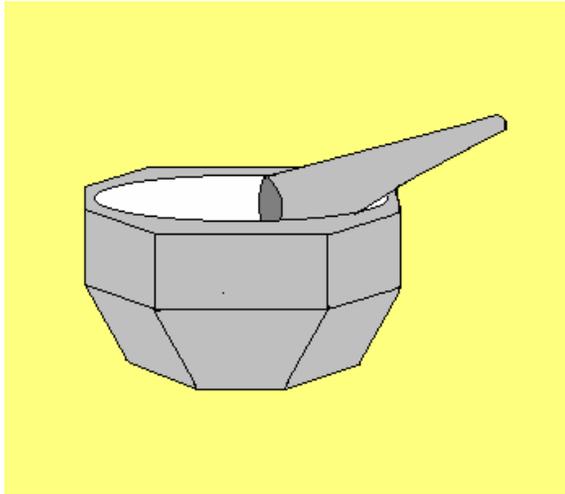


FIGURA 4.2. Esquema de trituradores de rodillo.

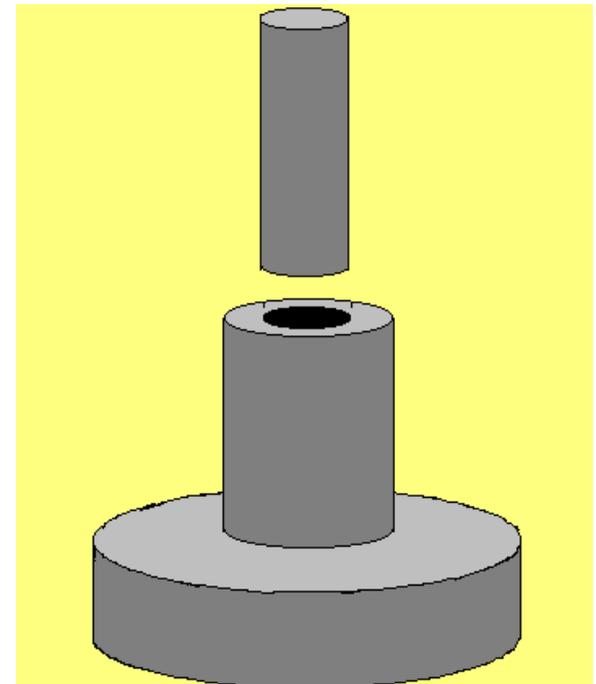
PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA



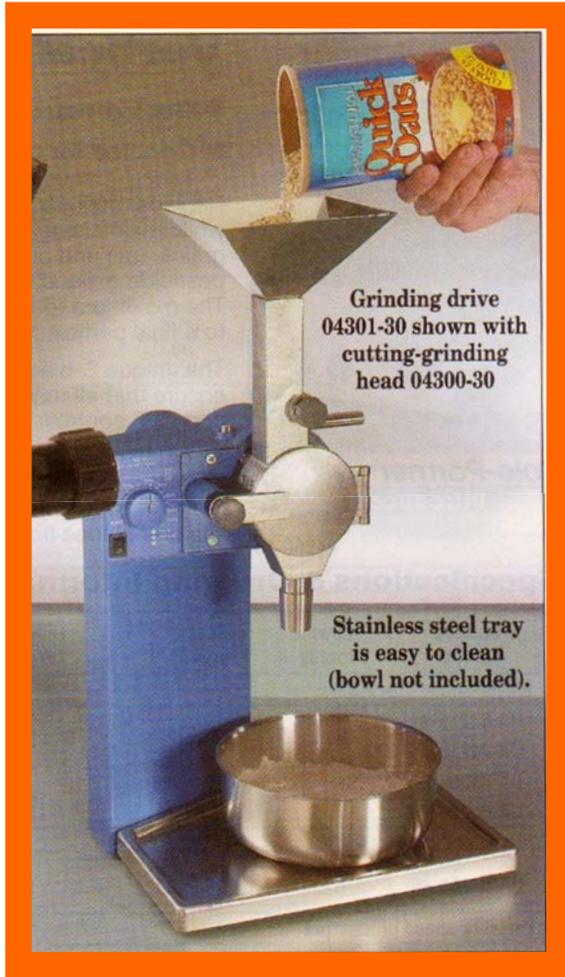
Mortero de Agata

TRITURACIÓN DE LA MUESTRA

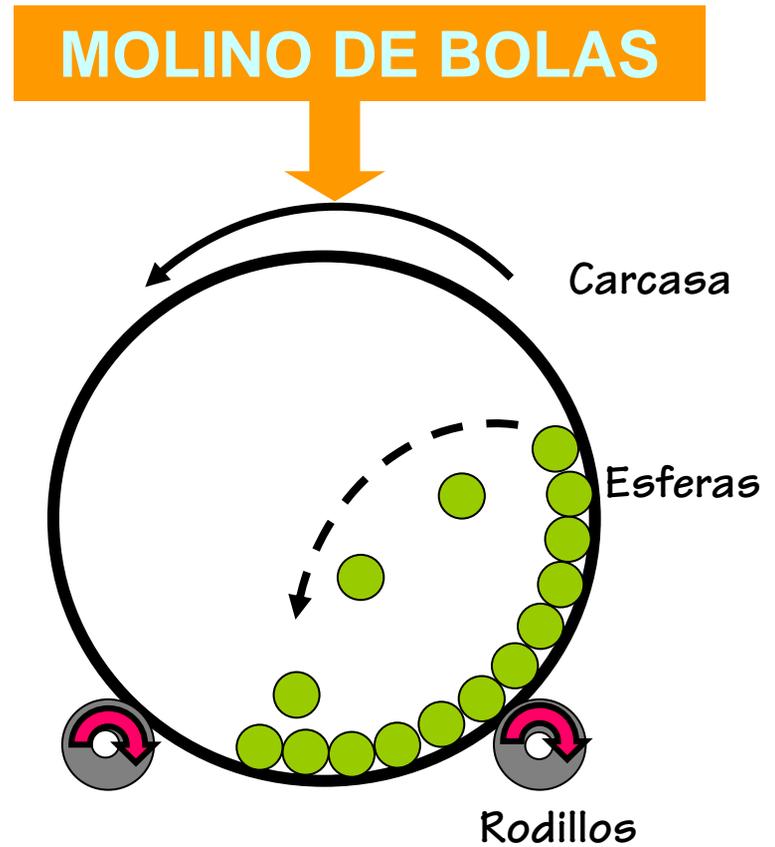
Mortero de Acero



PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA



TRITURACIÓN DE LA MUESTRA



PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

INCONVENIENTES DE LA TRITURACIÓN O PULVERIZACIÓN

- Calor. Pérdida de componentes volátiles
- Aumento del área superficial del sólido → aumenta susceptibilidad atmósfera
- La pérdida de muestra en forma de polvo, causa alteración en la composición
- Desgaste mecánico y abrasión de las superficies de pulverización

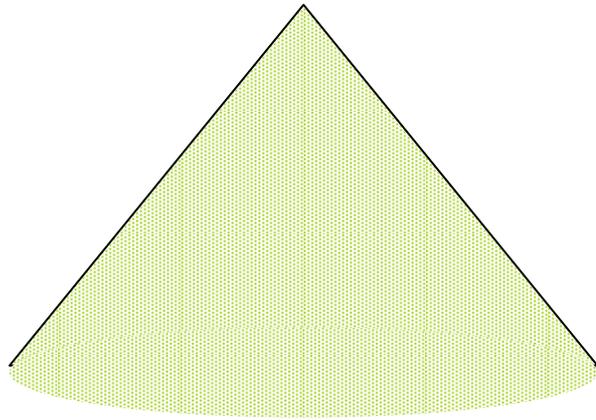
TIENDE A ALTERAR LA COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA, POR ESTA RAZÓN EL TAMAÑO DE MUESTRA NO DEBE SER REDUCIDO MÁS DE LO REQUERIDO PARA LA HOMOGENEIDAD Y RÁPIDO ATAQUE DE LOS REACTIVOS

PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA



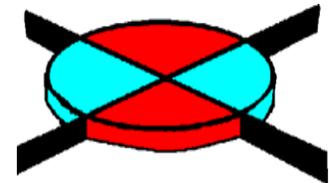
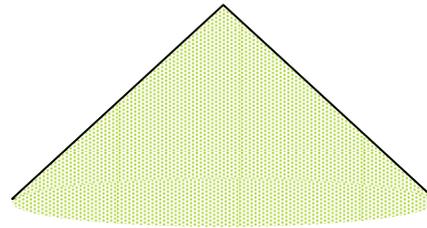
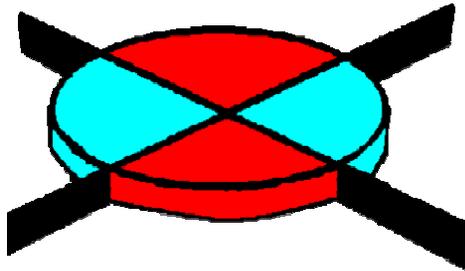
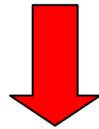
TAMICES

PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

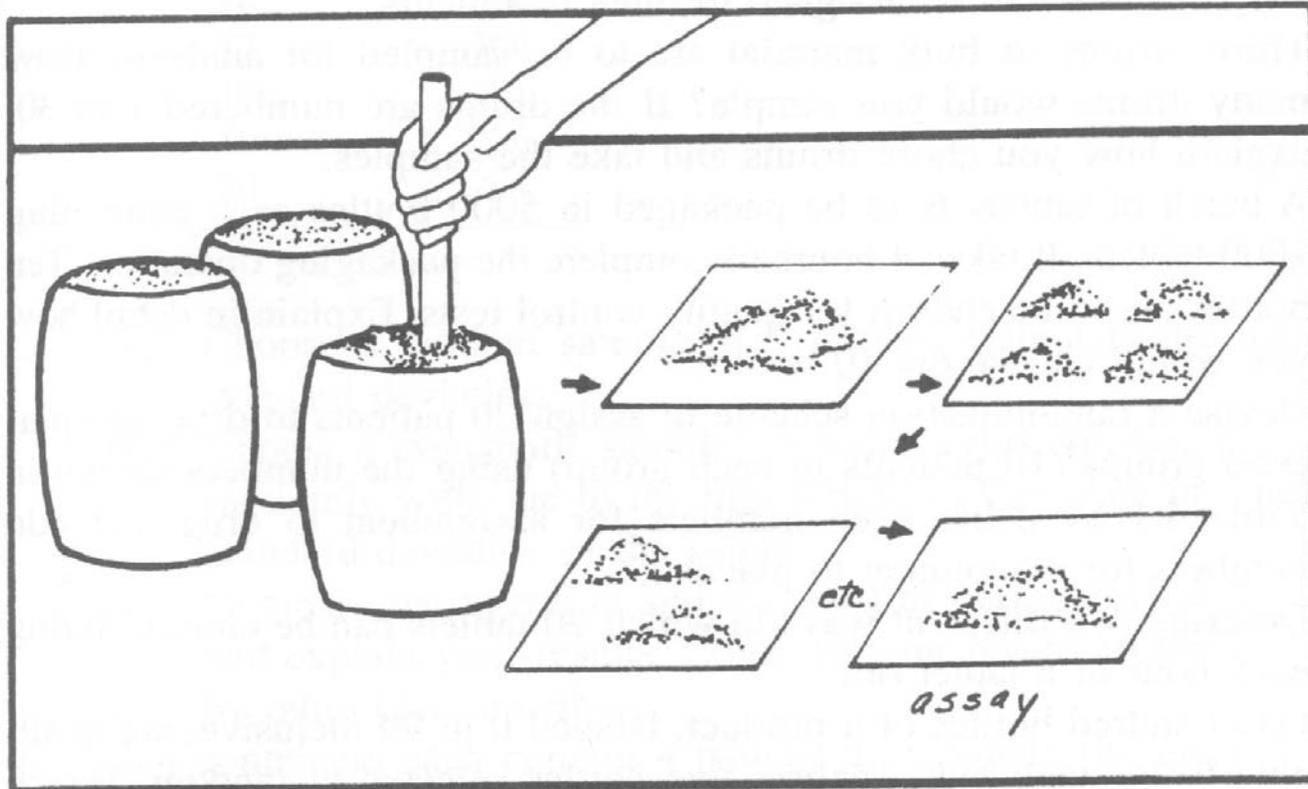


**DIVISIÓN
Y
SUBMUESTREO**

Operaciones de cuarteo



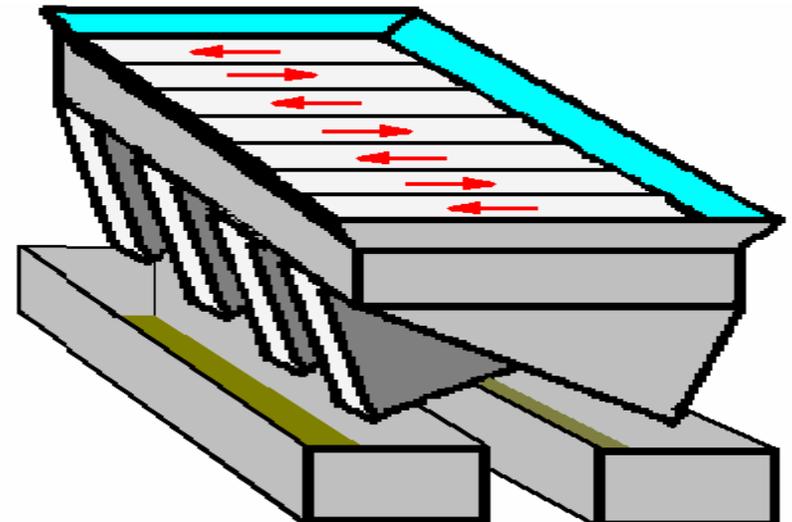
PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA



Sampling and Assaying Bulk Powders.

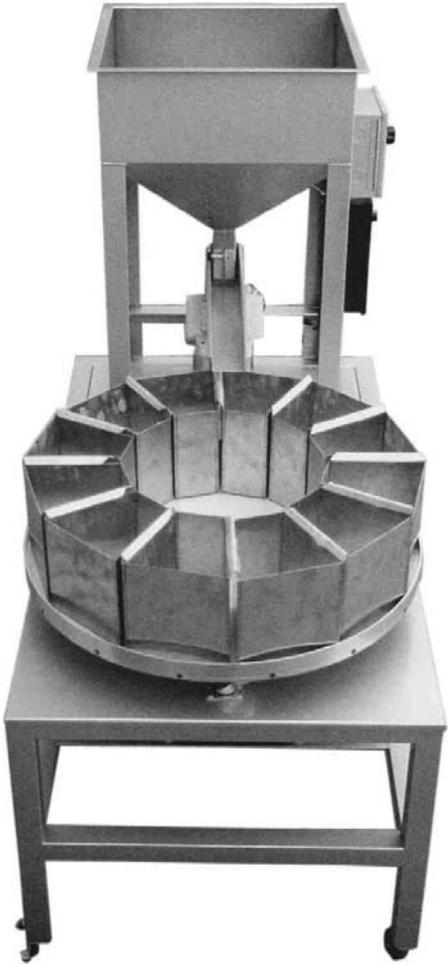
PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

DIVISOR MECÁNICO (riffler)

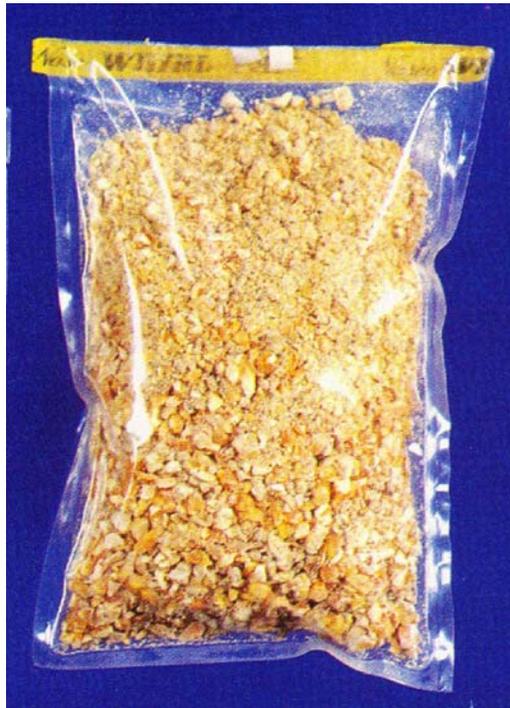


PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

DIVISOR ROTATORIO



PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA



ESTUFAS

LIOFILIZACIÓN

PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

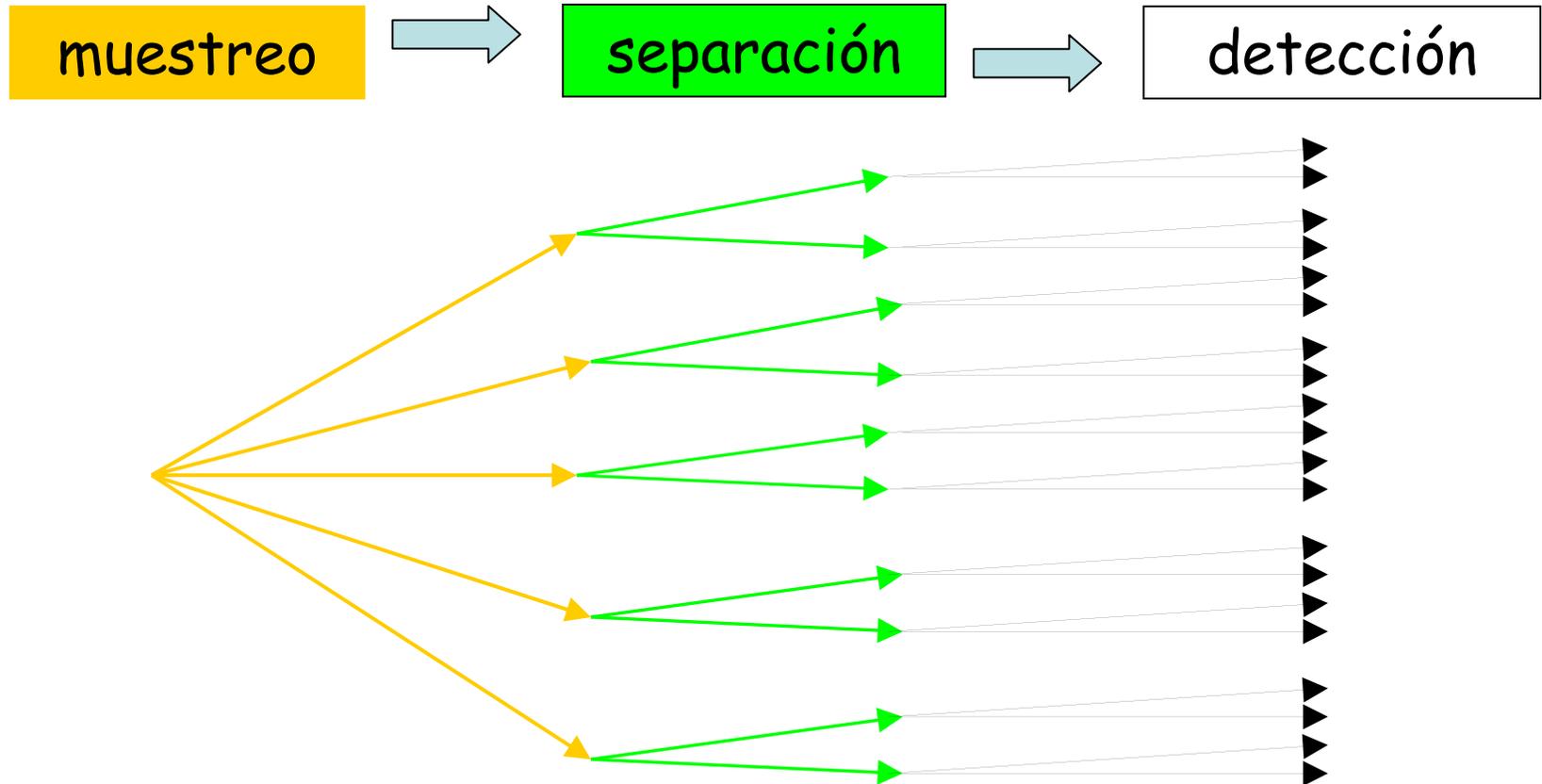
DISOLUCIÓN DE LA MUESTRA

- LA ELECCIÓN DEL REACTIVO DEBE PRODUCIR LA COMPLETA DISOLUCIÓN DE LA MUESTRA
- EL DISOLVENTE ELEGIDO NO DEBE INTERFERIR EN LAS ÚLTIMAS ETAPAS DEL ANÁLISIS.
- LAS IMPUREZAS DEL DISOLVENTE PUEDEN AFECTAR AL ÉXITO DEL ANÁLISIS (ANÁLISIS DE TRAZAS)
- DEBEN ADOPTARSE PRECAUCIONES PARA EVITAR PÉRDIDAS POR VOLATILIZACIÓN

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

INCERTIDUMBRE DEL MUESTREO

Para determinar la cantidad de muestra que se necesita, es necesario considerar las fuentes de incertidumbre en el resultado final.



$$S^2_{\text{TOTAL}} = S^2_{\text{MUESTREO}} + S^2_{\text{SEPARACIÓN}} + S^2_{\text{DETECCIÓN}}$$

MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

CAUSAS Y FUENTES DE ERROR EN EL MUESTREO



MUESTREO Y CALIDAD ANALÍTICA

