

Tema 2

Toma y tratamiento de la muestra

1

Tema 2.- Toma y tratamiento de la muestra

- 2.1.- Introducción al muestreo analítico
- 2.2.- Importancia de la representatividad. Plan de muestreo
- 2.3.- Operaciones básicas en la toma de muestra. Tipos de muestra
- 2.4.- Tratamiento de la muestra
- 2.5.- Operaciones básicas en el tratamiento de muestras

2

2.1.- Introducción a la toma de muestra

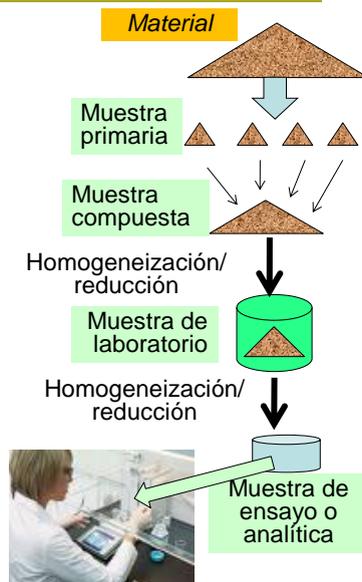
- ❑ Un **análisis se inicia** con la recogida o toma de la muestra, que puede ser un sólido, un líquido o un gas.
- ❑ El muestreo tiene como finalidad la obtención de una muestra de laboratorio o analítica **suficientemente pequeña** para poder utilizarla en la determinación analítica que se esté llevando a cabo (en general $< 1\text{g}$).
- ❑ Sin embargo, estas pequeñas muestras deben reproducir sin sesgo el material objeto de análisis, esto es la muestra analizada debe ser **representativa** del material que interesa analizar.

3

2.1.- Introducción a la toma de muestra

Tipos de muestra: (Según tamaño y distancia al objeto de análisis)

- **Muestra primaria** o bruta: porción de material tomado en un único punto o momento del lote
- **Muestra compuesta:** suma de una o varias muestras primarias
- **Muestra de laboratorio:** muestra destinada al laboratorio. Parte de la muestra primaria/compuesta obtenida por reducción y mezcla.
- **Muestra de ensayo o analítica:** Procede de la de laboratorio por reducción/homogeneización y debe estar lista para tomar porciones o fracciones para el análisis o ensayo



4

4

2.1.- Introducción a la toma de muestra

- ❑ Las etapas de toma de muestra, transporte, almacenamiento y conservación pueden introducir errores importantes en el análisis
 - Fuentes de error
 - ❑ Falta de representatividad por errores sistemáticos producidos en el muestreo, la manipulación o el transporte (más probable en muestras heterogéneas con variaciones espaciales y temporales de la composición).
 - ❑ Contaminaciones con el material utilizado en la recogida y almacenamiento.
 - ❑ Pérdidas de analito durante la manipulación, transporte o almacenamiento.
 - ❑ Transformaciones del analito durante la manipulación, transporte y almacenamiento incorrecto o por la preparación de la muestra en el laboratorio.
 - Protocolos adecuados
 - ❑ Toma y homogeneización correcta de la muestra
 - ❑ Selección y limpieza adecuada de todo el material utilizado
 - ❑ Asegurar la estabilidad de la muestra durante el transporte y el almacenamiento
 - ❑ Evitar contaminación durante el almacenamiento

5

2.1.- Introducción a la toma de muestra

- ❑ En general la incertidumbre del muestreo es mayor que la del procedimiento de análisis.
- $$s_{\text{global}}^2 = s_{\text{muestreo}}^2 + s_{\text{análisis}}^2 \longrightarrow s_{\text{muestreo}}^2 \gg s_{\text{análisis}}^2$$
- ❑ La heterogeneidad es una de las causas más importante de falta de representatividad
 - ❑ Una muestra mal seleccionada introduce un **error sistemático** que no se corregirá durante el análisis.
 - ❑ Reducción de la varianza de global:
 - aumentando la cantidad de muestra o **reduciendo el tamaño de partícula** y homogeneizando las porciones tomadas.
 - **aumentando el número de muestras** que se analizan lo que reduce en mayor proporción la varianza que aumentar el número de análisis de una sola muestra, puesto que para una media de N_m muestras y N_a análisis por muestra:

$$s_{\text{global}}^2 = \frac{s_{\text{muestreo}}^2}{N_m} + \frac{s_{\text{análisis}}^2}{N_m N_a}$$

6

2.2.- Importancia de la representatividad

- Para asegurar la **representatividad** de la muestra se debe realizarse un **muestreo adecuado** de acuerdo con un **plan de muestreo** específico del objeto del análisis y el tipo de material.



- De forma amplia, el muestreo incluye:
 - El diseño del plan de muestreo
 - La recogida de la muestra y su manipulación
 - Las medidas de conservación y transporte.
 - Submuestreo (homogenización y reducción de la muestra primaria a muestra del laboratorio).

7

2.2.- Importancia de la representatividad

- **Plan de muestreo:** es el procedimiento escrito y detallado que describe la estrategia a seguir para **garantizar la representatividad** de la muestra analítica con respecto al problema planteado.
- **Requisitos del plan de muestreo**
 - Definir objetivos (composición promedio, heterogeneidad, concentración, etc...)
 - Informar sobre la naturaleza de la muestra (cantidad, estado físico, estabilidad,...)
 - Informar sobre el equipo a utilizar
 - Establecer el método de muestreo y el número de muestras necesarias
 - Indicar las precauciones a seguir en la conservación, transporte y preparación de la muestra:
 - Factores que afectan a la estabilidad: *oxidación, ... T, luz* actividad química, factores físicos, actividad biológica *bacterias, ...*
 - Pretratamiento: medio ácido, anticoagulantes, antioxidantes, etc..., secado (liofilización), lavado, trituración,...

8

2.3.- Operaciones básicas de la toma de muestra

□ Tipos de muestreo

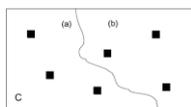
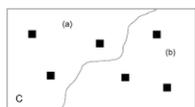
- **Intuitivo:** Basado en la experiencia en algún tipo particular de muestra
- **Estadístico:** Mediante un modelo estadístico previamente validado
- **Sistemático** o de protocolo: Siguiendo un protocolo en el que se especifica: tipo, tamaño, frecuencia, periodo del muestreo y lugar
- **Estratificado:** Se divide en estratos o grupos más homogéneos



Estadístico o aleatorio



Sistemático



Estratificado aleatorio

9

9

Tipos de muestras

- **Muestras gaseosas:** Muy homogéneas. Dificultad manejo en estado gas y fuerte dependencia de presión y temperatura

- **Sistemas de recolección de muestras completas:**

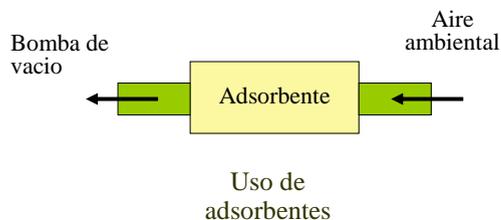
- **Bolsas** para la recogida de muestras de aire
- **Filtros** para recoger partículas en suspensión



- **Sistemas para analitos específicos**

- **Sensores** para medición directa de O₃, NO_x, hidrocarburos, SO₂,...
- **Adsorbentes** para recoger contaminantes concretos

Sistema para recoger partículas en un filtro



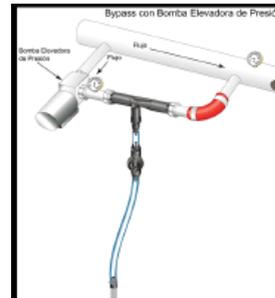
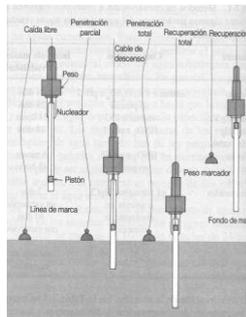
Uso de adsorbentes

10

Tipos de muestras

- ❑ **Muestras líquidas:** bastante homogéneas. Pero pueden tener partículas en suspensión, posos o estratos de diferentes densidades
 - **Recipientes** para muestras discretas (homogeneización por agitación, muestras compuestas si el estudio lo requiere)
 - **Sensores** para medición directa de pH, etc...
 - Toma **automática** de muestras (discontinua o en continuo).

Sistema para recoger muestras discretas a distintas profundidades

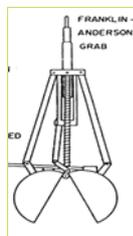


11

Tipos de muestras

- ❑ **Características de las muestras sólidas**
 - Concentraciones más elevadas que en agua o aire: tendencia a la acumulación
 - Heterogeneidad : a) Variaciones verticales y b) Variaciones horizontales
 - ❑ A menudo se requieren muestras compuestas
 - Mayor necesidad de tratamientos: a) secado b) tamizado c) molienda c) reducción del tamaño de muestra (cuarteo)

Dispositivos para tomar muestras sólidas



Conificación y cuarteo



12

2.4.- Tratamiento de la muestra

- El tratamiento de la muestra persigue transformar la muestra para que los analitos se encuentren en una forma medible.

Depende de

Naturaleza de la muestra
Propiedades de los analitos
Concentración
Técnica analítica

Requiere tiempo y participación humana
Pueden aparecer errores por contaminación o pérdidas de analito
Exige un control del material, reactivos y atmósfera del laboratorio.

Puede requerir varias etapas:

- Pretratamiento: Prepara la muestra para el tratamiento posterior y para el almacenamiento: secado, evaporación, liofilizado, calcinación,...
- Preparar la muestra para el análisis. En general este paso requiere la disolución de la misma, lo que puede exigir procesos de ataque o disgregación.
- Separar los compuestos que interfieren en la determinación del constituyente deseado. Esta operación es muy común, puesto que pocos métodos son específicos. La separación puede ser física o química, mediante el enmascaramiento o cambio en el estado de oxidación.
- Transformar el analito mediante una reacción química para obtener una especie medible en proporción estequiométrica.

13

2.5.- Operaciones básicas del tratamiento de muestra

- **Secado**: en estufa a 105 °C, o liofilización a vacío a baja temperatura
 - Permite mayor período de almacenamiento
 - Se debe secar hasta peso constante
 - Hay que conocer la relación entre masa fresca o húmeda y masa seca.
 - Se distingue entre *agua esencial* (forma parte de la estructura del compuesto, hidratos) y *no esencial* (adsorbida en la superficie, absorbida en el interior o ocluida en las oquedades del sólido)
- **Calcinación**: En análisis inorgánico, si es necesario se mineraliza la muestra a altas temperaturas para eliminar la materia orgánica. Debe evitarse la pérdida de elementos volátiles (Ag, As, Hg, Se,...):
 - **Muestras inorgánicas**: 1° secado de la muestra a 105 °C, 2° subida de la temperatura hasta más de 500 °C
 - **Muestras orgánicas**: 1° secado de la muestra a 105 °C, 2° subida lenta de la temperatura (durante 8 o más horas) en el intervalo previo a la calcinación (riesgo de ignición de la muestra), 3° subida de la temperatura hasta más de 500 °C

14

2.5.- Operaciones básicas del tratamiento de muestra

- **Evaporación:** en estufa, placa calefactora o bajo lámpara
 - Concentración de la muestra o cambio de disolvente
 - Temperatura de secado en estufa muestras acuosas sobre 80 °C
 - Posibles pérdidas durante la evaporación (yodo,...).
- **Filtración:** Para separar las partículas sólidas en muestras líquidas o gaseosas mediante el paso a través de un filtro
 - Naturaleza del filtro para que no retenga a los analitos
 - Tamaño de poro adecuado
 - Si interesa el sólido debe lavarse adecuadamente
- **Centrifugación:** Separación de las partículas sólidas en líquidos mediante el empleo de la fuerza centrífuga
 - El tamaño de partícula favorece la sedimentación.
 - En función de la velocidad es posible separar partículas de distintos tamaños
 - Si interesa el sólido debe lavarse adecuadamente



15

2.5.- Operaciones básicas del tratamiento de muestra

- La **disolución** de los analitos debe realizarse en la mayoría de los casos:
 - La elección del disolvente es importante para que no interfiera en las etapas posteriores. Debe ser suficientemente puro para que no introduzca contaminación.
 - En ocasiones es necesario calentar, sonicar o utilizar un microondas por lo que hay que considerar a los analitos volátiles y termolábiles.
 - Depende de la naturaleza de la muestra y el analito (sólidos iónicos, covalentes, metálicos, sustancias orgánicas polares o apolares,...).

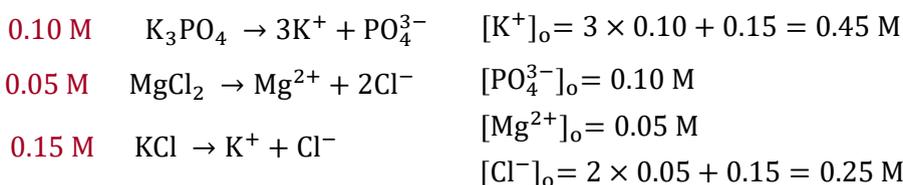
HCl (37%)	Disuelve metales con $E^\circ < 0$, carbonatos, fluoruros, sulfuros, sulfatos y muchos óxidos. Forma complejos clorurados.
HNO ₃ (70%)	Agente oxidante
H ₂ SO ₄ (98%)	Descompone la materia orgánica por deshidratación y oxidación.
HF (50%)	Disuelve silicatos por formación de SiF ₄ volátil
HClO ₄ (70%)	Muy oxidante en caliente capaz de oxidar metales y aleaciones. Peligro de explosión si entra en contacto con la materia orgánica.

16

Disolución: Solubilidad de sales en agua

Solubles	Insolubles
Alcalinos y NH_4^+ (incluso S^{2-} y OH^-)	S^{2-} (grupo II solubles)
NO_3^- , ClO_4^- , Ac^-	OH^- (grupo II ligeramente solubles)
Cl^- , Br^- , I^- (salvo Ag^+ , Pb^{2+} y Hg_2^{2+})	CO_3^{2-} y PO_4^{3-}
SO_4^{2-} (salvo Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})	

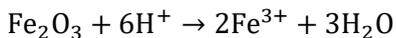
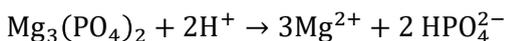
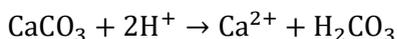
Determina las concentraciones iniciales de iones al disolverse las siguientes sales K_3PO_4 0.10 M y MgCl_2 0.05 M y KCl 0.15 M



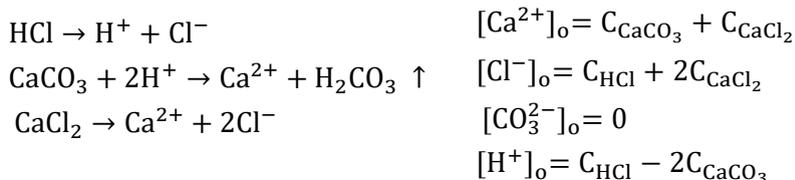
17

Disolución: Solubilidad de sales en ácidos

Se disuelven sales insolubles cuyo anión se protona:
carbonatos, fluoruros, sulfuros, sulfatos, fosfatos y muchos óxidos.



Escribe las reacciones y las concentraciones de iones si una muestra sólida que contiene una mezcla de sales cálcicas de cloruro y carbonato e impurezas inertes se disuelve en HCl a ebullición quedando HCl en exceso.



18

2.5.- Operaciones básicas del tratamiento de muestra

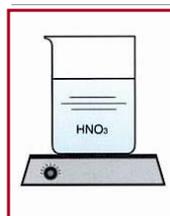
- Mineralización por vía húmeda:** Proceso de digestión en el que muestras orgánicas son tratadas con ácidos concentrados y oxidantes a altas temperaturas para transformar los compuestos orgánicos en inorgánicos. Para determinar metales o elementos como nitrógeno sin pérdidas por volatilización (método Kjeldahl)

Uso de hornos de microondas

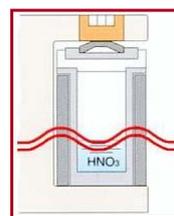
Ventajas

- Tiempos de digestión más cortos
- No pérdidas de volátiles
- Disminuye riesgo contaminación

Calentamiento convencional



Calentamiento microondas

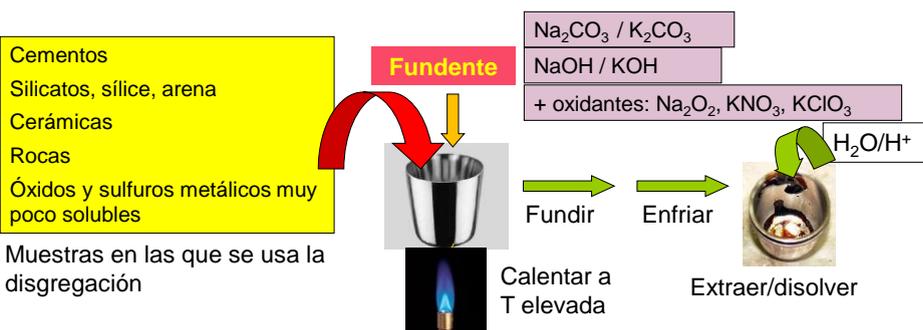


19

2.5.- Operaciones básicas del tratamiento de muestra

- Disgregación** o fusión: Para solubilizar muestras inorgánicas inertes:

Se añade un **fundente inorgánico** junto a la muestra sólida y en un crisol apropiado según de la naturaleza del fundente (Pt, Ni,...). Se mezcla bien, se calienta a 300-1200°C y el fundente funde junto con la muestra transformándola en compuestos más solubles.

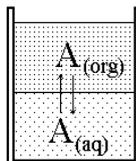


20

2.5.- Operaciones básicas del tratamiento de muestra

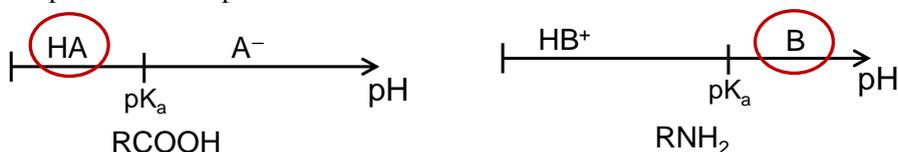
Extracción líquido-líquido: Permite la separación de compuestos en disolución aprovechando su mayor solubilidad en un disolvente orgánico inmiscible. El equilibrio está gobernado por la constante de distribución o reparto

$$A_{\text{aq(muestra)}} \Leftrightarrow A_{\text{org(extracto)}} \quad K_D = \frac{[A_{\text{org}}]}{[A_{\text{aq}}]}$$



Este método es muy útil para **separar compuestos orgánicos de disoluciones acuosas**. Se utiliza en la separación de pesticidas y sus residuos en muestras ambientales, fármacos en fluidos biológicos, etc...

El pH puede influir si la sustancia tiene equilibrios ácido-base. Se extraen los compuestos neutros preferentemente.



21

2.5.- Operaciones básicas del tratamiento de muestra

Extracción líquido-líquido:

$$A_{\text{aq(muestra)}} \Leftrightarrow A_{\text{org(extracto)}} \quad K_D = \frac{[A_{\text{org}}]}{[A_{\text{aq}}]} = \frac{n_{\text{org}}}{n_{\text{aq}}} \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{aq}} + n_{\text{org}}$$

$$n_{\text{org}} = \frac{K_D \times V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}}{1 + K_D \times V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}} n_{\text{tot}}$$

$$n_{\text{aq}} = \frac{n_{\text{tot}}}{1 + K_D \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}}$$

Rendimiento de extracción $R = \frac{n_{\text{org}}}{n_{\text{tot}}} = \frac{K_D \times V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}}{1 + K_D \times V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}}$

Factor de concentración $EF = \frac{[A_{\text{org}}]}{[A_{\text{aq}}]_0} = \frac{n_{\text{org}} / V_{\text{org}}}{n_{\text{tot}} / V_{\text{aq}}} = R \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} = \frac{K_D}{1 + K_D \times V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}}$

22

2.5.- Operaciones básicas del tratamiento de muestra

- **Extracción sólido-líquido (lixiviación):** Disolución selectiva en un disolvente apropiado los componentes deseados de una muestra sólida

- Extracción de carbonatos en suelos con acético/acetato pH=5.

- **Extracción Soxhlet:**

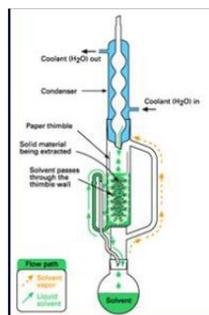
para extraer compuestos orgánicos (El disolvente se calienta a ebullición se evapora. Los vapores se condensan en el refrigerante y gotean sobre la muestra produciendo la extracción)

- **Extracción acelerada por disolventes:**

Un disolvente a T y P elevadas pasa a través de un cartucho con la muestra para extraer los compuestos orgánicos

- **Otros:**

- Extracción asistida por microondas
 - Extracción con fluidos supercríticos (p. ej. CO₂ a T > 31.1 °C y P > 71.8)
 - Extracción con agua subcrítica (H₂O a T = 250 °C y P = 50 atm)



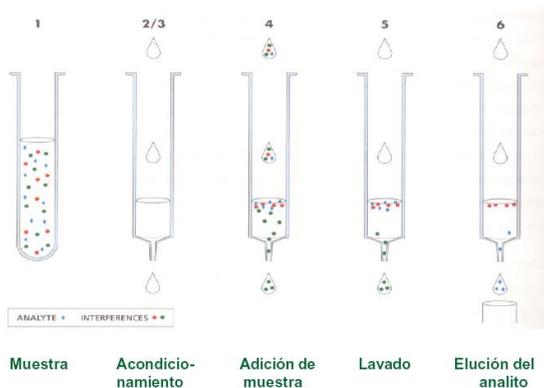
23

2.5.- Operaciones básicas del tratamiento de muestra

- **Extracción en fase sólida (SPE):** Extracción selectiva de los solutos de una muestra líquida mediante adsorción en una fase sólida.

Posteriormente se eluye con un disolvente apropiado. Influyen variables como el tipo de fase sólida, el disolvente, el pH,...

PROCEDIMIENTO DE SPE



24

2.5.- Operaciones básicas del tratamiento de muestra

- ❑ **Destilación:** Separación de compuestos de muestras líquidas en base a su diferente volatilidad, mediante aplicación de la temperatura adecuada.
- ❑ **Precipitación:** Separación de compuestos en disolución, en general inorgánicos, mediante precipitación con un precipitante suficientemente selectivo. Muy útil en análisis cualitativo. Puede utilizarse para preconcentrar sustancias.
- ❑ **Enmascaramiento:** Separación de sustancias interferentes haciéndolas reaccionar con un reactivo que las transforma en especies que no interfieren. Es muy común mediante formación de complejos.
- ❑ **Derivatización:** Transformación cuantitativa del analito mediante una reacción química para facilitar el análisis. Por ejemplo, la formación de compuestos coloreados o fluorescentes para mejorar la sensibilidad y selectividad del análisis.