

MUESTREO

Procedimiento de recogida de muestras.

- Fijar objetivo y obtener información: estudiar la zona para identificar el contaminante y después estudiar como interacciona este con el medio (ya te lo da él en el examen).
- Representatividad: presencia de las principales características e indentidades de la zona de muestreo en una muestra.

- **Plan de muestreo.**

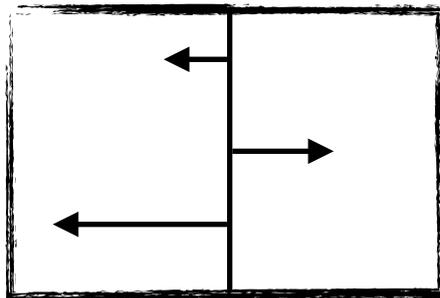
- Para que un muestreo sea lo más representativo posible debemos seguir los siguientes pasos:
 - Especificar el objetivo para tener clara la finalidad del muestreo. (Fijar objetivo y obtener información).
 - Diseñar el método de muestreo y el proceso para determinar la mejor forma de recogida de las muestras en función de los factores ambientales y de forma que estas contengan las identidades de la zona y no estén contaminadas. (Diseño, tipos de muestras y secuencia).
 - Elegir el lote, la muestra y el método analítico para saber como vamos a obtener nuestros analitos. En este paso debemos determinar el material que vamos a utilizar, calibrarlo y, lo que conlleva, saber el tamaño de la muestra. (Tipos de muestreadores).
 - Elegir como trasladar las muestras al laboratorio de forma que los analitos sufran la menor perturbación posible. (Conservación de las muestras).

- **Diseño.**

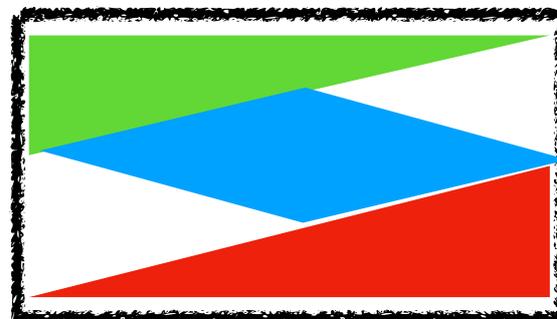
- Tipos de muestras.
 - Muestra puntual: muestra tomada en un espacio y tiempo determinados que nos limita la visión de la fluctuación del analito a lo largo del espacio o del tiempo.
 - Muestra pasiva: muestra recogida mediante aparatos que aportan la media de unas medidas tomadas a lo largo de un tiempo programado, sin aportar la evolución del analito a lo largo del tiempo.
 - Muestra compuesta: unión de diferentes muestras puntuales recogidas en diferentes puntos de una misma parcela o en el mismo punto en diferentes

momentos, de forma que adquiere una mayor representatividad al aportar una media de estos parámetros.

- Muestreo aleatorio: se realiza una selección estocástica de los puntos de muestreo de la zona de estudio, mediante el uso de una tabla de números aleatorios.
- Transepto: conformación de una recta imaginaria que atraviese la zona de estudio, a partir de la cual se determinan puntos de muestreo aleatorios con la tabla de números aleatorios.



- Suele utilizarse cuando hay un gradiente para seleccionar puntos de cada sección del gradiente de forma más representativa o zonas mínimamente diferenciadas a lo largo de la línea imaginaria o separadas por esta.
- Una misma parcela se puede muestrear mediante varios transeptos al mismo tiempo.
- Este tipo de muestreo nos sirve cuando sabemos que la zona de estudio es homogénea.
- Muestreo estratificado: la parcela a muestrear se divide en subparcelas las cuales tienen una concentración o calidad de analitos homogénea en su interior y diferentes entre ellas, dentro de las cuales realizaremos el tipo de muestreo que mas nos convenga.
- Tenemos que tener en cuenta al muestrear cada subparcela que necesitaremos un mayor número de muestras cuanto más grande sea y un menor número de muestras cuanto más concentración de analito haya.
- Además el número de muestras recogidas por cada subparcela tiene que ser proporcional a la proporción de la parcela de muestreo que representa cada una. PE: si una subparcela representa el 60% del tamaño total del área de estudio, el 60% de nuestras muestras deberán de ser de esa subparcela.
- Para realizar este muestreo necesitamos conocer a la perfección la distribución y concentración de los analitos sobre nuestra parcela de estudio.



- Muestreo sistemático: consiste en dividir la parcela de estudio en cuadrículas y después seleccionar las cuadrículas y los puntos dentro de esas cuadrículas de forma consciente e intencionada, basada en un razonamiento matemático, para acabar obteniendo una muestra compuesta por cada parcela muestreada.
 - Sistemático aleatorio: una vez dividida la parcela en cuadrículas y seleccionadas las casillas a muestrear, se seleccionan los puntos dentro de estas de forma aleatoria mediante una tabla de números aleatorios, para acabar conformando una muestra compuesta de cada una que dota a este proceso de mayor representatividad.
 - En estos muestreos la representatividad aumenta cuanto más pequeñas y, por lo tanto, mayor número de cuadrículas se conformen, ya que así muestrearemos una mayor superficie de la parcela a estudio.
 - Estos estudios son los únicos que se realizan cuando no tenemos suficiente información sobre la parcela o la distribución de los analitos sobre esta o queremos estimar la distribución de un gradiente.
- Muestreo intuitivo: distribución de los puntos de muestreo de forma consciente e intencionada, basada en un razonamiento lógico conformado tras entender los comportamientos de la zona que influyen la distribución y abundancia de los analitos.
- Muestreo adaptable: consiste en una fusión del muestreo sistemático y del aleatorio.
 - Primero se divide la parcela de muestreo en una malla de cuadrículas de tamaño homogéneo.
 - Se seleccionan las cuadrículas a muestrear de forma aleatoria.
 - Se analizan las muestras recogidas y se diferencian entre las que presentan nuestro analito y las que no lo presentan.
 - Se vuelve al campo a muestrear las casillas adyacentes a las que sí presentan nuestro analito.
 - Se vuelven a analizar y a repetir el proceso hasta que deje de dar positivo en nuestro analito.
 - Este muestreo acaba reflejando, de una forma más o menos exacta en función del tamaño de las cuadrículas, el patrón de distribución y abundancia de nuestros analitos.

- Es un muestreo realizado cuando no se tienen muchos recursos económicos, ya que reduce los costos de muestreo al muestrear sólo la zona con presencia de analito.

- **Secuencia.**

- Para la recogida de muestras es necesario seguir un orden determinado para causarle la mínima modificación posible a la muestra.
- De menor concentración a mayor concentración: esto nos ayuda a no producir una contaminación cruzada con una mayor concentración en el aparato de muestreo que en la zona a muestrear.
- En un medio acuático primero muestras de agua y después las de sedimento, ya que al muestrear el sedimento disolveremos matriz y analitos de este en el agua.
- En un medio acuático primero superficie y centro y luego fondo y paredes, para evitar la contaminación cruzada por disolver partículas de sedimento al muestrear las aguas que están en contacto con este (paredes y fondo).
 - Al muestrear la superficie es necesario introducir el muestreador a unos centímetros de la superficie para no muestrear la capa superficial modificada por la interacción con el ambiente.
- En un medio fluvial recogeremos las muestras a contracorriente para que el río arrastre las impurezas que generamos al muestrear y así no muestrear estas impurezas en puntos situados río abajo.
- Al muestrear compuestos orgánicos es mejor empezar por los más volátiles y acabar por los no volátiles para evitar que en el proceso los primeros se volatilicen.
- Si muestreemos compuestos inorgánicos en agua primero muestreemos una concentración total y por último una disuelta para evitar la pérdida de nuestros analitos al disolver las muestras.
 - Para disolver metales usamos HNO₃.

- **Tipos de muestreadores.**

- **Aire.**

- Pasivos: aportan una media de la concentración a lo largo del tiempo de muestreo.
 - Trampas de absorción: separan los analitos del aire mediante uno o varios filtros de la misma polaridad que los analitos.

- Sirven para los siguientes compuestos inorgánicos disueltos en el aire: SO₂ (dióxido de azufre), NO₂ (dióxido de nitrógeno), Cl₂ (cloro), H₂SO₄ (ácido sulfúrico), NH₃ (amoníaco), O₃ (ozono).
- Filtros de impregnación: estructuras que contienen filtros en serie de la misma polaridad que los analitos, de forma que retienen una mayor cantidad de analitos y nos facilita su transporte.
 - Es el único que sirve para muestrear el HCl (ácido clorhídrico) y el HNO₃ (ácido nítrico) en disolución en el aire, pero el muestreo dura 24h.
- Tubos de difusión: herramientas que determinan una media de la concentración de un lugar a lo largo de entre 1 y 8h dependiendo de la programación.
 - Son los únicos muestreadores de BTX (benceno, tolueno y las 3 formas de xilenos) disueltos en el aire y se realiza una vez al mes.
- Sólidos adsorbentes: material contenido en un tubo que retiene las partículas disueltas en el aire.
 - Muestra PAHs, VOCs (compuestos orgánicos volátiles) y BTEX (bencenos, toluenos, etilbenceno y xilenos).
 - El material puede ser carbón (compuestos no polares contenidos en un vapor orgánico, ya que es no polar), TENAX (bajos niveles de VOCs porque es no polar y el vapor de agua no le produce interferencias) o gel de sílice (absorbe más agua que gases y vapores orgánicos puesto que es muy polar, de forma que sirve para muestrear gases de baja humedad relativa).
- Puntuales:
 - Canisters: bolas de acero inoxidable que muestrean un volumen de aire conocido para analizar compuestos volátiles.
 - Bolsas de teflón: recipientes que muestrean una cantidad de aire desconocida para analizar compuestos volátiles.
 - Quimioluminiscencia: se detectan los protones que libera el ozono en una reacción con el etileno mediante la producción de luz, permitiéndonos así determinar la presencia de ozono en el aire.
 - Fluorescencia: producción de fluorescencia mediante una reacción del dióxido de azufre (SO₂) con la luz que nos indica su presencia en el ambiente.
 - Sensores electroquímicos: se marcan diferentes compuestos inorgánicos (CH₃, Cl₂ o CO₂) a analizar y son muestreados por un sensor.

- Espectroscopía infrarroja: se analiza el O₂, N₂ y los gases nobles.
- Partículas: estos muestreadores captan las partículas en suspensión en el aire.
 - Filtros: el aire pasa a través de estos para que retengan las partículas superiores al tamaño de poro del filtro.
 - Se usan de celulosa para muestrear sales inorgánicas y metales y de lana de vidrio para muestrear sustancias orgánicas.
 - Superficie de petróleo o glicerina: por estas superficies se hace pasar un flujo de aire de forma que aumenta la velocidad del flujo y las diferentes partículas son separadas por su peso, de forma que las más pequeñas queden retenidas en la última superficie.
- **Sólidos:** se utilizan muestreadores de PVC para muestrear sustancias inorgánicas y de cristal para sustancias orgánicas.
 - Superficie: tijeras, espátulas, cores pequeños y cucharas.
 - Profundos: taladros y grandes cores (muy recomendados ya que mantienen la estructura vertical de la parcela de estudio).
 - Sedimentos: dragas y cores medianos.
- Líquidos:
 - Van Dorn: superficie y profundidad de zonas que presentan corrientes.
 - Kemmerer: profundidad.
 - Neskings: botellas usadas para diferentes profundidades y deben presentar las condiciones ideales para la conservación de los analitos.
 - Se pueden reunir en sistemas de 10 o 20 botellas programadas y controladas por un sistema hidráulico.
 - CTD: grandes profundidades.
 - Muestreadores automáticos: generan muestras compuestas según la programación que tú hagas
- Conservación de las muestras.
- Antes de la introducción de la muestra en el recipiente hay que asegurarse de que esté limpio para evitar la contaminación cruzada
- Envases.
 - Plástico para compuestos inorgánicos.

- Cristal o vidrio para compuestos orgánicos.
- Ambos de color ambar si queremos evitar la fotodegradación.
- Disminuir la actividad biológica (compuestos orgánicos)
 - Adicción de formaldehído.
 - Conservación a bajas temperaturas según su volatilidad:
 - -160°C mediante la adicción de nitrógeno líquido.
 - 4°C dentro de un frigorífico, ya que es el punto de mayor densidad del agua al cual no existe actividad biológica.
 - T^{a} ambiente cuando no son volátiles y no presentan gran actividad biológica.
 - Liofilización: proceso de deshidratación de la muestra realizado mediante una congelación del material y una disminución de la presión de forma que el material se sublima directamente, es decir, pase de estado sólido a gaseoso directamente y así reducir la actividad biológica de muestras de biota.
- Llenar hasta arriba el recipiente con la muestra para no dejar espacio de cabeza que provoque la evaporación de los analitos más volátiles.
- Adicción de HNO_3 a muestras líquidas de compuestos inorgánicos para disminuir el pH y disolverlos, para así determinar la concentración disuelta.
- Evitar adipsición: adicción de metanol a muestras líquidas para que los compuestos orgánicos no polares se adhieran a las paredes del recipiente.