

## TEMA 2: PRESA DE MOSTRA

→ **Objectiu:** tenir mostres representatives del lot de mostra que conforma el problema analític.

- **Mostra representativa:**
  - No ha de tenir BIAIX (*biased*) Erel → 0
  - Ha de ser representativa del lot de mostra → **VERAÇ**
  - Ha de ser reproducible (tenir valors similars d' = lot) → **PRECÍS** ( $\sigma$  petita)
  - Ens pot interessar com de variable (**VARIABILITAT INTRÍNSECA**) és el lot de mostra → reflectir l'heterogeneïtat natural.

**PRINCIPI FONAMENTAL DE LA PRESA DE MOSTRA:** Cada porció de material (lot) hauria de tenir la mateixa probabilitat de ser presa, estadísticament. → **A priori, no excloure res!**

És diferent a dirigir l'anàlisi de la mostra amb un criteri determinat.

★ **tutorial sampling:** Esbensen campus

**Escala d'error:** +100 Presa de mostra (etapa que més contribueix a l'error)

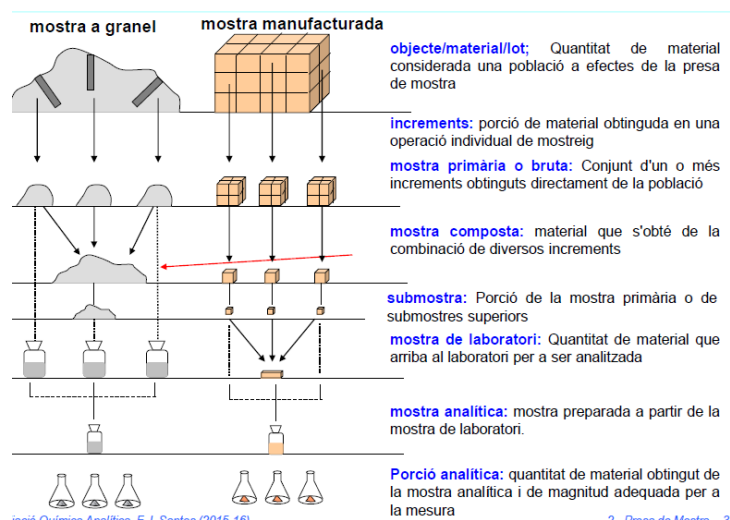
... Tractament

1 Mesura

**Correlació:** per una part de mostra pots trobar fragments molt = o molt ≠.

### DEFINICIONS:

- **Lot:** material objectiu de la presa de mostra
- **Fragment:** partícula més petita separable físicament d'un lot.
- **Grup:** fragments correlacionats a l'espai. Poden ser unitats independents.
- **Increment:** fragment o grup que formen una mostra quan es combinen. Col·lecció "material" de fragments. Acció de presa de mostra.
- **Mostra (primària):** porció presa correctament (representativa) ≠ **espècimen:** incorrecta. Pot estar formada per 1 o més increments (**mostra composta**). 2 increments de cada fragment, increments individualment més petits. Sempre ho puc fer.
- **Sub-mostra:** part estreta d'una mostra
- **Altres:** mostres secundàries, terciàries, ..., mostres analítiques.



### DIFICULTATS A L'HORA DE DESIGNAR UNA ESTRATÈGIA DE PRESA DE MOSTRA:

1. Dimensió del lot de mostra
2. Heterogeneïtat del lot
3. Increments de mostra són normalment molt més petits que el propi lot.

#### 1. DIMENSIÓ DEL LOT

Nombre de dimensions físiques d'un lot que no es poden abastar (no es poden agafar com un tot, no estan sota control). Totes les dimensions abastables han de ser totalment agafades. Les mostres poden ser dissenyades en la base: lots de 0D, 1D, 2D i 3D. El material del lot pot afectar al procediment o a l'equipament però no a l'estratègia de disseny de la presa de mostra.

- **0D:** pots abastar TOTES les dimensions, tot el lot és la mostra. Tots els materials poden ser barrejats: increments potencials són equivalents → **no hi ha correlació espai/temps entre la composició/propietats dels increments**. 2 fragments pròxims són igual de diferents o d'iguals.

- **1D:** existeix una **correlació** entre la composició/proprietats dels increments en 1D: els increments veïns són més similars als llunyans. La dimensió longitudinal s'escapa de l'abast. Pot haver-hi **periodicitat** en la correlació. La dimensió no controlada pot ser **espacial** (1D, cinta transportadora) o **temporal** ([anàlit] a un reactor amb un procés que depèn del temps). Amplada/alçada OK. Composició química
- **2D:** Existeix una correlació entre la composició/proprietats dels increments al llarg de 2/3 direccions. Ex: terra d'agricultura (2D) o llac, runa (3D).
- **3D:** no es pot abastar cap dimensió.

**Modificació de la dimensió del lot:** intenta baixar la seva dimensionalitat, el lot és gestionat

**0D → 1D:** incrementant la complexitat de la presa de mostra. **Truc:** reduir la dimensió del lot inicial. Ex: processos de càrrega/descàrrega (transport) es poden fer servir per prendre mostres. Un 2D → esdevé un 1D. 0D i 1D: puc fer presa de mostra estadísticament perfecta amb error estadístic totalment controlat. Amb lots 2D i 3D NO! Error no controlat i no conegut. Estadísticament extrapolada de 0D i 1D.

<b>Mostres i partícules grans</b>	<b>Martells/ Polveritzadors/ Trituradors:</b> de mandíbula, de con, de rodes
<b>Mostres i partícules mitjanes</b>	<b>Molins:</b> de boles, de tall, rotor
<b>Mostres petites</b>	<b>Morters:</b> de Plattner, d'àgata

**2. HETEROGENEÏTAT DEL LOT:** s'ha de pensar que partim de lot heterogeni per tal d'evitar-la.

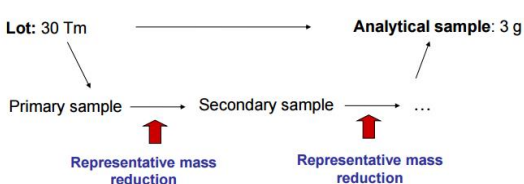
L'heterogeneïtat del lot és un concepte relatiu (segons l'escala): depèn de l'estat físic del lot i de la concentració dels paràmetres/anàlisis objectius. Depèn del paràmetre d'interès: molt homogeni/heterogeni. 50 ppm és alta.

Podem tenir:

- **Heterogeneïtat constitucional (HC):** descriu la variabilitat física i de composició entre **fragments**. sempre
  - Component química: diferent composició d'un fragment i lot donats.
  - Component física: fragments amb mides i densitats diferents.
 Es pot minimitzar per una **reducció de la mida** de la partícula: Esmicolar: igualar en fragments, per sota
  - Lots de mida gran i partícules: ús de **trituradores**. Molturar i polvoritzar 1D: fragments ≈
  - Lots de mida mitjana i petita: ús de **grinders, molins, morters**.
- **Heterogeneïtat distribucional (DC):** descriu variabilitat espacial entre **grups**. A vegades Es pot minimitzar **mesclant, barrejant, agitant** i gestionant/preparant mostres **compostes**. La presa de mostra composta és **obligatòria** pels lots que no es poden barrejar. A causa de la història del lot. Grups dins del lot. Mostra composta sempre ja que no sempre puc mesclar, llac, runa,... Grup A fragments similars, correlació Grup B fragments ≠.

**4. EFECTE DE LA MIDA DE LA PARTÍCULA (MOSTRA):** reducció seqüencial

**Reducció de la mida** entre el lot i la mostra analítica pot ser diversos ordres de magnitud ( $10^6$ - $10^9$ :1).



La presa de mostra és un procés multi-etapes.

La reducció de la massa no és una mera reducció en pes de la mostra.

La representativitat s'ha de mantenir i assegurar perquè la reducció és part del procés de presa de mostra.

A partir de la mostra 1<sup>o</sup>: tot és 0D

**Obtenció de submostres: divisió manual**

Uns pocs mètodes manuals per a la reducció de la massa (ex: mètodes amb pala, cullera) no necessàriament garanteixen la representativitat de la mostra resultant: presa de mostra **agafant, arplegant**. (*grab sampling*) **engrapar: agafar de qualsevol forma**.

**Mètode de la cullera.** Millores en mètodes amb pala: abocat safata

Cullera: el material és en primer lloc estès en una capa prima amb un moviment en forma 's'. És repeteix en la direcció perpendicular (90°) fins que tot el material és abocat. zig-zag i agafó mostra en vertical.

Els increments (Sub-mostres) són d'aquesta manera extrets aleatòriament, assegurant s'arriba al fons de la safata.

**Quarteració:** el lot es divideix en 4 parts i es descarten les dues oposades. Es barreja i es torna a començar.

**Pala alternada:**

El que s'extreu a l'atzar de la mostra primària és depositat seqüencialment en 2 o més piles alternatives.

Els increments de la primera mostra han de tenir la mateixa mida, i per tant, les sub-mostres tenen la mateixa massa.

**Rifle splitters: Divisors:** reduir la massa de la mostra

La mostra és introduïda en un àrea rectangular, dividida per conductes, canals paral·lels, que porten a 2 típic receptacles separats: la massa resultant de cada submostra és la meitat de l'original.

- Com més nombre de conductes, millor separarà l'aparell la mostra.
- Els conductes han de ser 3 vegades més amples que la mida màxima de partícula. Cap fragment és exclòs.

**Rifle splitters rotacionals:** un "alimentador" revòlver amb velocitat de rotació constant, distribueix la mostra, a temps iguals, a través d'un nombre de conductes radials fins 2 o més depòsits. 32 conductes.

Els splitters són aparells recomanats ja que garanteixen una reducció de massa representativa.

**Operacions unitàries de presa de mostra:**

Principis principals

1. La reducció de la dimensionalitat del lot (lots de 2D i 3D a lots 0D i 1D)
2. Caracterització d'heterogeneïtat de lots 0D (experiments de replicació)
3. Caracterització d'heterogeneïtat de lots 1D (experiments *variographic*)

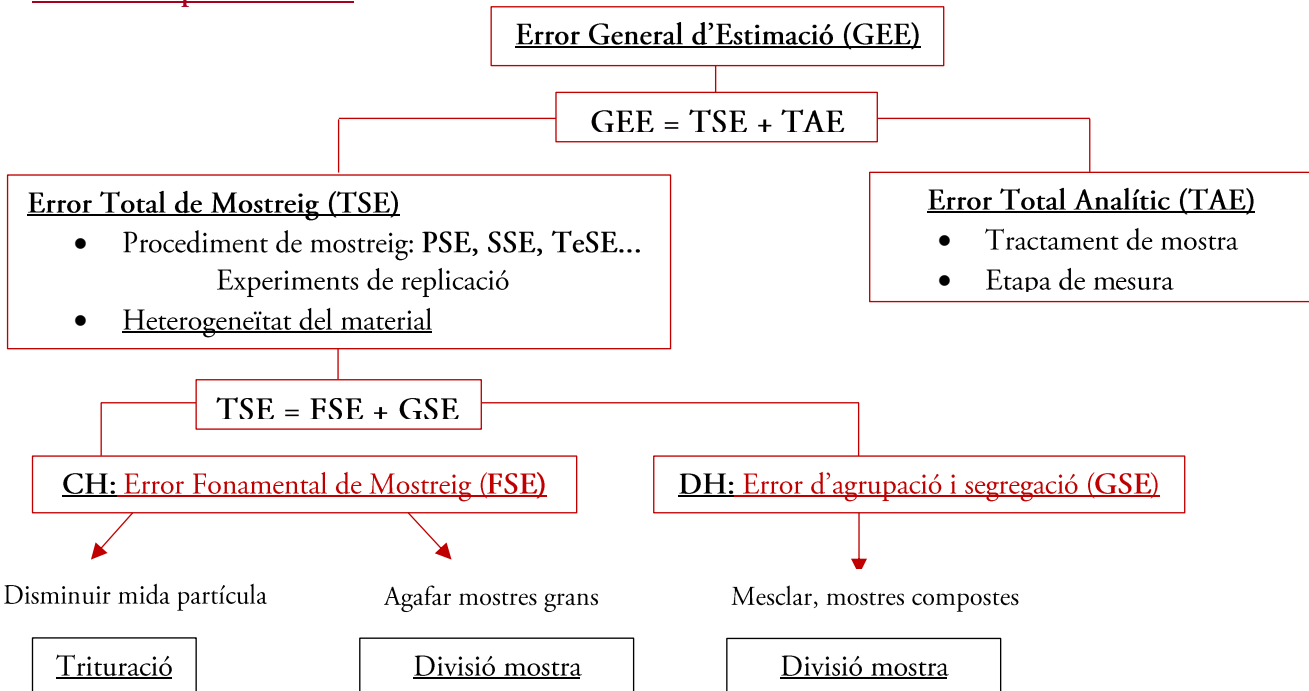
S'utilitza un cop a la planificació / optimització d'un mostreig

Accions en el procés de presa de mostra

4. Reducció de la mida de la partícula
5. Barrejar/mesclar
6. Mostra composta
7. Reducció representativa de la massa

S'utilitza cada vegada que el procés de mostreig es duu a terme

**Errors en el procés analític**



**Error Fonamental de Mostreig (FSE):** Equació de Gy

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

Vàlida per materials particulats.  
Adimensional (Variància relativa).

$M_L$ : massa del lot ( $M_L \gg M_S$ )

$M_S$ : massa de la mostra

C: paràmetre constitucional de la mostra

d: mida de la partícula més gran

$M_S \uparrow, s^2(\text{FSE}) \downarrow$

$C \downarrow, s^2(\text{FSE}) \downarrow$

$d \downarrow, s^2(\text{FSE}) \downarrow$

Mida de mostra mínima per un error concret

$$M_S = \frac{Cd^3}{s^2(\text{FSE})}$$

Mida de partícula necessària per un error concret

$$d^3 = \frac{s^2(\text{FSE})M_S}{C}$$

Mostres grans → mida partícula petita

**Error d'agrupació i segregació (GSE):** no es pot ni suprimir ni quantificar

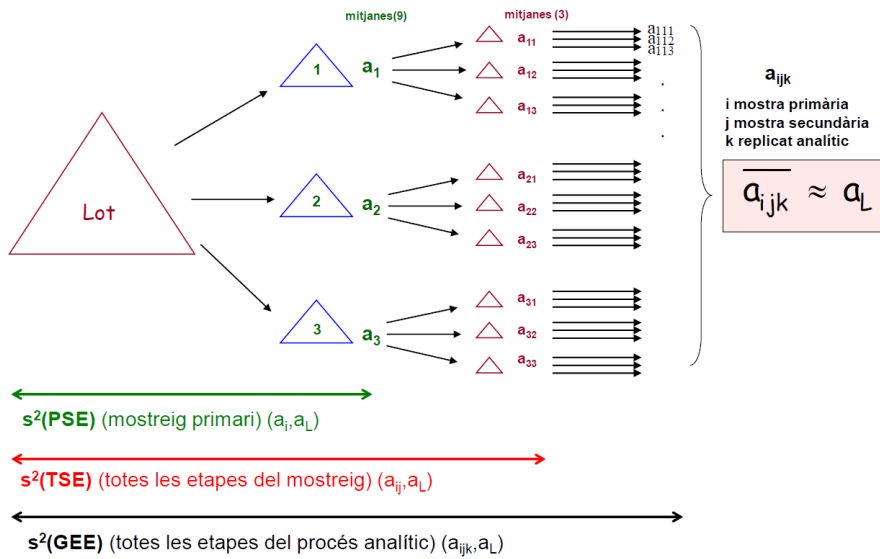
- Depèn de l'Heterogeneïtat Distribucional (DH) i del procediment de mostreig.
- Es pot minimitzar per mescla i creació de mostres compostes
- Es pot quantificar per diferència entre el TSE i el FSE.

$$TSE = FSE + GSE$$

Exemples de mostreig correcte: lots 1D

- **Cinta transportadora:** S'ha incloure TOTA la secció transversal.
- **Canonades:** a contra corrent perquè la barreja és màxima i la segregació mínima.

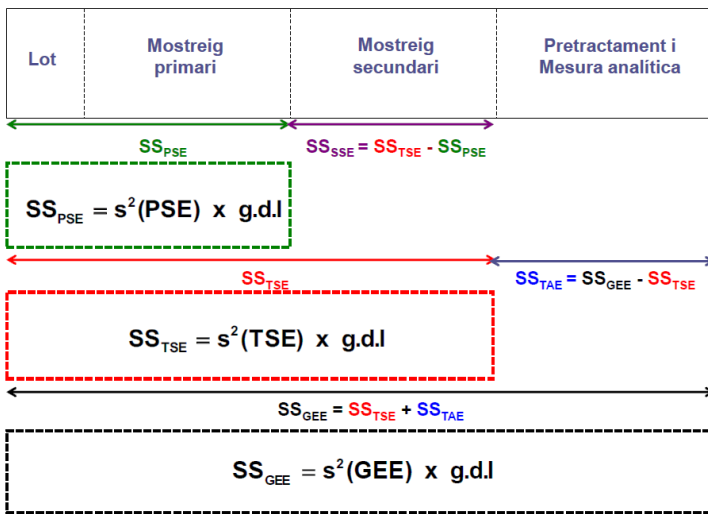
**Estimació dels errors amb experiments de replicació:**



Tenim 36 valors mitjana es un bon estimador del valor real. Només es fa una vegada per tal d'estimar el valor real. Treus informació per la presa de mostra.

**Disseny**

- Posar més esforç (rèpliques) en els passos amb més error involucrats
- Es recomana un mínim de 10 mostres primàries
- Un mínim de 3 replicats en cada pas addicional és recomanat
- No hi ha necessitat d'un esquema de replicació regular en els diferents passos!



1. Trec variància
2. Sumatori de 12 termes (4x3) Així podré deduir l'error analític.
3.  $a_{iL}$ : primària       $a_{ijk}$ : mostres

$$s^2 = \frac{SS}{d.o.f.}$$

**Declaracions rellevants sobre l'estimació d'error**

- Les desviacions estàndard (s) no són additives
- Les variàncies ( $s^2$ ) són additives si es calculen amb el mateix nombre de graus de llibertat (d.o.f.)  
Puc sumar restar i variàncies SI tinc Poblacions igual amb nombre de graus de llibertat
- La suma de quadrats (ss) és sempre additiu

Es pot sumar i restar la suma de quadrats (numerador) dividit/normalitzat pels graus de llibertat (d.o.f.). Hi ha variàncies que venen de valors individuals i que venen de mitjanes.

L'error general es calcula a partir de totes les dades que he obtingut: (A partir dels graus de llibertat de les dades individuals). Error analític és la desviació de les mesures que he realitzat: 3 per cada normalment!! Dades individuals/rèpliques Error de presa de mostra està associat a *promitjar* les rèpliques analítiques que he fet. De les secundàries: Tinc dades derivades que seran promitjos dels valors analítics. Es una població de mitjanes 12 mitjanes cadascuna calculada amb 3 repliques analítiques k repliques. He de sumar suma de quadrats, si tinc valors no individuals sinó mitjanes he de corregir els valors. Es multiplica k per mitjana

$$SS_{GEE} = k \cdot SS_{TSE} + SS_{TAE} \rightarrow (ijk-1) s^2_{GEE} = k (ij-1) s^2_{TSE} + SS_{TAE}$$

$$DOF (GEE) = ijk-1 \quad DOF (TSE) = ij-1 \quad DOF (TAE) = ij (k-1)$$

$$s^2_{TAE} = \frac{SS_{TAE}}{ij (k-1)}$$

## Nombre de mostres primàries:

Com més gran sigui la mida i el nombre de mostres primàries, cometem menys error.

- Acceptació de l'error de presa de mostra i el grau de confiança per tal de prendre decisions (ús d'equacions preestablertes)
- Dissenyar una estratègia de mostreig (especialment pels lots 2D i 3D)
- La complexitat i l'heterogeneïtat del lot (variabilitat espacial i temporal) Pels lots complexos i heterogenis hauré d'agafar més mostres primàries
- Cost

Exemple d'equació P: població total, nombre d'elements discrets N: increments, nombre de mostra primària

Per a poblacions discretes

$$Error (\%) = \sqrt{\frac{p - n}{(p \times n - n)}} \times 100$$

## Criteri general per a dissenyar una estratègia de presa de mostra

- En el disseny de l'estratègia de mostreig no hi ha complicació per lots 0D i 1D (basats en l'estadística, tot ben marcat). Lots 2D i 3D són molt més complicats. 0D: mesclar, molturar, agafar increments sabent que no hi ha correlació entre els increments contigus. 1D: tinc dues dimensions abastables, agafar mostra cada x temps o cada x espai.
- Recerca bibliogràfica: hi ha directrius, normes, recomanacions sobre l'estratègia de presa de mostra relacionada al teu problema?
  - ISO –UNE-EN
  - ASTM-ANSIHem de fer servir guies, recomanacions, sentit comú, judici previ, no tenim una teoria que ens digui què hem de fer. No hi ha una estratègia única, hi ha diferents que poden funcionar. Com no hi ha forma de saber l'error que cometem, no es pot dir quina és millor o pitjor. No sempre tenim **úniques** estadísticament dissenyades.
- Adaptació de directrius existents a lots específics 2D i 3D. Les recomanacions que van bé per a 1D s'han d'adaptar per a lots 2D i 3D.

## Estratègies de presa de mostra

Mitjançant la fragmentació del lot: fragmento o no? Considero el lot com un total on no he d'excloure res. Perquè poden haver-hi zones o parts del lot que tenen una variabilitat dins d'aquella part del grup diferent a la global del lot.

- **No estratificat:** els punts de mostreig poder estar en qualsevol lloc del lot.
- **Estratificat.** Cada sublot és un estrat (grups homogenis). El lot està dividit en seccions (estrats) amb una variabilitat menor que la variabilitat total del lot. El nombre de mostres preses de cada estrat és ponderat d'acord amb (Estimat) la variabilitat de l'estrat i mida. → Estratègia adequada per a lots altament heterogenis i/o amb correlacions periòdiques. El mostreig pot ser aleatori o sistemàtic.

$$n_i = \frac{w_i s_i}{\sum w_i s_i} n$$

$n_i$  número de mostres de cada estrat i  
 $n$  número total de mostres desitjat  
 $w_i$  pes de l'estrat i  
 $s_i$  desviació estàndard del contingut d'anàliti en cada estrat

El LOT més gran i el LOT més variable necessitarà més mostres primàries que es ponderen en funció de la mida i de la variabilitat que a priori jo estimo.

Mitjançant la inclusió de judicis previs: es fa un **judici previ**: estratègia probabilística, davant d'un lot molt complicat i excloc part del lot que m'importen menys. Estratègia NO estadística.

- **Sense judici previ (enfocament estadístic):** cap part del lot és prèviament exclosa: totes les seccions tenen una probabilitat no-nul·la de ser preses.
- **Amb judici previ (enfocament no estadístic):**
  - Les seccions del lot són seleccionades o descartades segons un criteri preestablert i informació específica.
  - Unes poques seccions del lot tenen probabilitat nul·la de ser preses.
  - L'error de mostreig no es pot estimar.
  - Permet l'estudi de processos amb una variabilitat molt menor.
  - Permet l'estudi de lots especials. Ex: Tumor al fetge.

És una estratègia per fer una dreuera. No podré estimar l'error de presa de mostra, em fa guanyar temps, screening. I si en els pitjors dels casos no passa res, no cal continuar.

**Estratègies estadístiques de mostreig:** existeixen diferents formes de procedir

**Aleatori:** els punts de mostreig són seleccionats per mitjà de nombres aleatoris. Va bé per lots discrets o també per lots no discrets que jo divideixo en tantes seccions i adjudico un número. Mitjançant un programa informàtic genero números aleatoris va bé per lots homogenis. Ex: Fàrmac, caixes de productes manufacturats. Si és un lot molt heterogeni he d'agafar moltes mostres per curar-me en salut!

**Sistemàtic:** Fa ús dels transsectes i 1D, 2D o 3D malles regulars, en l'espai i el temps. Precaució en cas de correlacions cícliques dependents l'espai o el temps! Presa de mostra sistemàtica, aplica un patró regular: rectangular, circular, al meu LOT, per tenir una idea de com va. Per atacar un lot ni molt homogeni ni molt heterogeni. Identifico un **punt calent hot spot**. Dins de cada quadrícula prenc mostra de manera aleatòria: en els **creuaments** o fem **combinació** aleatòria sistemàtica quan no puc dir si no tinc correlació.

Utilització de **plantilles predefinides** per a la presa de mostra sistemàtica, tant en l'espai com en el temps.

### **Dispositius per a la presa de mostra**

#### **Dispositius per mostrejar mostres sòlides:**

- **Trepants, broques, els lladres i els indicadors**, en funció de la duresa del material (partícules vs. lots compactes)
- **Pales i dragues** per prendre mostres de sòlids en sistemes líquids (per exemple, sediments).

#### **Dispositius per prendre mostres de suspensions sòlides i líquides en contenidors**

- **COLIWASA** (Composite Liquid Waste Sampler): lladres amb vàlvules i / o pistons. Mostregem en vertical per tal de respectar la seva heterogeneïtat vertical.
- Aplicat a la presa de mostres de suspensions perilloses en contenidors.

#### **Dispositius per prendre mostres d'aigües naturals:**

- **Ampolles Niskin** (plàstic): són cilindres amb sistemes de vàlvules als dos extrems. Si tenim aigua turbulenta, sistema obert en moviment: rius, canals, afluents industrials. Es fa el *sampling and sensing*: fer la mesura in situ per tal que sigui representativa. La mesura es fa amb un sensor incorporat que mesura la conductivitat, temperatura i profunditat alhora. **CTD assembly**.
- **Contenidors d'acer inoxidable:** es recomanen quan volem prendre volums grans (50-500L). Són tancs hermètics, els baixem i esperem que s'equilibri. Tancs, dipòsits, bidons, bombones.
- **Mostra superficial** (100-600 µm), amb pantalles de plàstic o metàl·liques, o **mostres de la superfície a granel**, amb mostrejadors taca de la superfície, també es poden prendre. Pantalles volumètriques que s'omplen de mostra superficials.

#### **Dispositius per prendre mostres gasoses:**

- **Xemenies industrials:** Control de les emissions atmosfèriques (anàlisi *off* i *on-line* de material particulat; HCl; HF; dioxines; compostos orgànics volàtils; SO<sub>x</sub>; NO<sub>x</sub>; CO<sub>x</sub>; O<sub>3</sub>; HAP; metalls). Les plataformes són per l'equip de presa de mostra a diferents alçades.
  - **PM10** (partícules): els metalls; inorgànics anions; PAHs
  - **Anàlits gasosos:** adsorció en adsorbents sòlids (per exemple, filtres de C activat; resines) i solucions líquides
- **Mostrejadors actius:** mostra d'aire (10-500 m<sup>3</sup>) es succionada/tirada a través filtres i absorbents seqüencialment col·locats durant un temps específic.  
Estació de monitorització del material particulat // Mostrejador actiu en un aire urbà

#### **Dispositius per prendre mostres de deposició atmosfèrica**

- **Mostrejadors d'aire passiu:** els dispositius han de permetre distingir la deposició seca de la humida.
- **Mostrejadors passius o per difusió:** per a mostres integrades en el temps permeten prendre: anàlits acumulats per un procés de difusió. És adequat per a mostres líquides i gasoses: es monitoritza els contaminants inorgànics i orgànics.