SECRETARÍA DE ECONOMÍA

PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-003/2-SCFI-2008

AGUAS RESIDUALES – MUESTREO (TODAS LAS PARTES CANCELAN AL PROY NMX-AA-003-SCFI-2006)

WATER ANALYSIS – RESIDUAL WATER SAMPLING

PARTE 2

GUÍA PARA LA PRESERVACIÓN Y MANEJO DE MUESTRAS DE AGUA

GUIDANCE ON THE PRESERVATION AND HANDLING OF WATER SAMPLES

PREFACIO

En la elaboración de la presente norma mexicana, participaron las siguientes empresas e instituciones:

- ANÁLISIS DE AGUA, S.A. DE C.V.
- ARVA, LABORATORIO DE ANÁLISIS INDUSTRIALES, S.A. DE C.V.
- ATLATEC, S.A. DE C.V.
- CIATEC, A.C.
- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
- COMISIÓN DEL AGUA DEL ESTADO DE MÉXICO
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA.
- CONTROL QUÍMICO NOVAMANN INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- ECCACIV, S. A. DE C. V.
- ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACIÓN, A.C.
- FASIQ INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- GRUPO ECOTEC, S.A. DE C.V.
- HACH COMPANY
- INDEX-LAB, Q.F.B. MARTHA ELENA IZAGUIRRE VILLANUEVA
- INTEMA, S.A. DE C.V.
- INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TAMAULIPAS, A.C.
  Centro de Investigación y Tecnología en Saneamiento Ambiental (CITSA)
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA
  CENICA

- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
- INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
- LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.
- LABORATORIO DE QUIMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO FERMI, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO QUIMICO INDUSTRIAL.
- LABORATORIOS ABC QUIMICA, INVESTIGACION Y ANALISIS, S.A. DE C.V
- MERCURY LAB, S.A. DE C.V.
- MÓNICA OROZCO MÁRQUEZ
- PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO CANGREJERA
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO MORELOS
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO PAJARITOS
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- PROYECTOS Y ESTUDIOS SOBRE CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- CÉSAR CLEMENTE ALVARADO GARCÍA / SERVICIOS AMBIENTALES
- SERVICIOS DE AGUA Y DRENAJE DE MONTERREY, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERIA Y CONSULTORIA AMBIENTAL

- SISTEMA DE AGUAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO DEL GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL

- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
  Facultad de Química
  Instituto de Biología
  Instituto de Ingeniería

ÍNDICE DE CONTENIDO

0 INTRODUCCIÓN 1

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN 1

2 REFERENCIAS 3

3 PRESERVACIÓN DE MUESTRAS 3

3.1 CONSIDERACIONES GENERALES 3
3.2 PRECAUCIONES 5
3.2.1 Selección del recipiente 5
3.2.2 Preparación de los recipientes 6
3.2.2.1 Generalidades 6
3.2.2.2 Recipientes de plásticos o vidrio lavados con detergentes 7
3.2.2.3 Recipientes de vidrio lavados con disolventes 7
3.2.2.4 Recipientes de plástico o vidrio lavados con ácido 8
3.2.3 Llenado del recipiente 8
3.2.4 Manejo y preservación de muestras para análisis biológicos 9
3.2.5 Manejo y preservación de las muestras para análisis radioquímicos 9
3.2.6 Refrigeración o congelación de la muestra 10
3.2.7 Filtración o centrifugación de las muestras 11
3.2.8 Adición de preservadores 11
3.3 REACTIVOS 12
3.3.1 Sólidos 13
3.3.2 Soluciones 13
3.4 ALMACENAMIENTO PROLONGADO DE MUESTRAS 14
3.5 GUÍAS GENERALES 15

4 RECOMENDACIONES 16

5 IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS 17

6 TRANSPORTE DE LAS MUESTRAS 17

7 RECEPCIÓN DE LAS MUESTRAS 18

8 VIGENCIA 41

9 BIBLIOGRAFÍA 41

10 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES 42

APÉNDICE INFORMATIVO 43

ANEXO A 43
A.1 Introducción 43
A.2 Estudio de Gabinete 44
A.3 Estudio de Laboratorio 45
A.4 Conclusiones del estudio de Holanda 46

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-003/2-SCFI-2008

AGUAS RESIDUALES – MUESTREO (TODAS LAS PARTES CANCELAN AL PROY NMX-AA-003-SCFI-2006)

WATER ANALYSIS – RESIDUAL WATER SAMPLING

PARTE 2

GUÍA PARA LA PRESERVACIÓN Y MANEJO DE MUESTRAS DE AGUA

GUIDANCE ON THE PRESERVATION AND HANDLING OF WATER SAMPLES

0 INTRODUCCIÓN

El PROY-NMX-AA-003-SCFI-2006 fue publicado el día 6 de marzo de 2006 en el Diario Oficial de la Federación para consulta pública. En el año 2008 el Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales decidió volver a publicarlo, dado que cambió sustancialmente su contenido inicial.

Este proyecto de norma mexicana está formado por tres partes. Esta parte está concebida para ser usada en conjunto con las otras partes de la norma mexicana.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

Esta norma tiene como objetivo proporcionar las guías generales sobre las precauciones de deben tomarse para preservar y transportar todas las muestras de agua, incluyendo las de análisis biológicos, excepto para análisis microbiológicos.

Esta norma es particularmente apropiada cuando las muestras puntuales o compuestas, no pueden ser analizadas en el sitio y tienen que ser transportadas a un laboratorio para su análisis.

2 REFERENCIAS

Para la correcta aplicación de la presente norma mexicana, se deben consultar las siguientes normas mexicanas vigentes:

ISO 3696: 1987, Water for analytical laboratory use –Specification and test methods, o la NMX que la adopte.

ISO 5667-1: 1980, Water quality –Sampling- Part 1: Guidance on the designs of sampling programmes, o la NMX que la adopte.

ISO 5667-2: 1991, Water quality –Sampling- Part 2: Guidance on sampling techniques, o la NMX que la adopte.

ISO 5667-14: 1998, Water quality –Sampling- Part 14: Guidance on quality assurance of environmental water sampling and handling, o la NMX que la adopte.

ISO 5667-16: 1998, Water quality –Sampling- part 16: Guidance on biotesting of samples, o la NMX que la adopte.

ISO Guide 34:2000, General requirements for the competence of reference material procedures, o la NMX que la adopte.

3 PRESERVACIÓN DE MUESTRAS

3.1 Consideraciones generales

Las aguas, particularmente las aguas dulces, aguas residuales y aguas subterráneas, son susceptibles a cambios como un resultado de sus reacciones físicas, químicas o biológicas que pueden tener lugar entre el momento del muestreo y el inicio de los análisis. La naturaleza y velocidad de estas reacciones son frecuentemente tales que, si no se toman precauciones durante su muestreo, transporte y almacenamiento (para parámetros específicos), las concentraciones determinadas pueden ser diferentes a las existentes en el momento del muestreo.

El alcance de estos cambios depende de la naturaleza química y biológica de la muestra, su temperatura, su exposición a la luz, las características del recipiente en donde es colocada, el tiempo entre el muestreo y el análisis y las condiciones a las cuáles está sujeta, por ejemplo agitación durante el transporte. Las causas específicas de la variación pueden ser:

a) La presencia de bacteria, algas y otros organismos que pueden consumir ciertos constituyentes de las muestras. Estos organismos también pueden modificar la naturaleza de los constituyentes para producir otros nuevos. Esta actividad biológica afecta, por ejemplo, las concentraciones de oxígeno disuelto, dióxido de carbono y compuestos de nitrógeno, fósforo y algunas veces sílice.

b) Ciertos compuestos pueden ser oxidados por el oxígeno disuelto presente en las muestras o por oxígeno atmosférico (p. ej. compuestos orgánicos, Fe (II) y sulfuros).

c) Ciertas sustancias pueden precipitar [por ejemplo carbonato de calcio, metales y compuestos metálicos como Al $(OH)_3$] o perderse en la fase de gaseosa (por ejemplo oxígeno, cianuros y mercurio).

d) El pH y la conductividad pueden modificarse y el dióxido de carbono cambiar por la absorción de dióxido de carbono del aire.

e) Los metales disueltos o metales en estado coloidal, así como ciertos compuestos orgánicos, pueden adsorberse de forma irreversible en la superficie de los recipientes o material sólido presente en las muestras.

f) Los productos polimerizados pueden despolimerizarse y contrariamente, los compuestos simples se pueden polimerizar.

Las alteraciones sobre constituyentes particulares varían en grado y velocidad, y no solo en función del tipo de agua, sino también para un mismo tipo de agua, en función de las condiciones estacionales.

Se debe enfatizar que estos cambios son frecuentemente lo suficientemente rápidos para modificar la muestra considerablemente en un plazo corto. En todos los casos, es esencial tomar precauciones para minimizar estas reacciones y, en caso de muchos parámetros, analizar la muestra con un mínimo retraso.

La preservación de las muestras de agua es necesaria por múltiples razones, por lo tanto es necesario elegir entre los posibles métodos de preservación, un método que no introduzca contaminación.

Las aguas dulces y aguas subterráneas pueden ser almacenadas más satisfactoriamente. En el caso de aguas potables, el almacenamiento puede ser resuelto fácilmente por refrigeración, debido a que estas aguas son menos susceptibles a reacciones biológicas y químicas.

En muchos casos, si las muestras son analizadas dentro de las 24 horas, la técnica de preservación por refrigeración entre 1°C y 5°C e suficiente. Los desechos de plantas de tratamiento municipal e industrial deben ser preservados inmediatamente después del muestreo, debido a su alta actividad biológica en este tipo de muestras.

Esta parte se describe las técnicas de preservación más comúnmente usadas y los tiempos de almacenamiento.

A pesar de las investigaciones[4] que han sido llevadas a cabo, con objeto de recomendar métodos que permitan almacenar muestras de agua sin que ocurran cambios en su composición, ninguna norma ha sido reportada que cubra toda la situación.

3.2 Precauciones

3.2.1 Selección del recipiente

La elección del recipiente de la muestra es importante y la ISO 5667-2 proporciona alguna guía en este aspecto. Los detalles del tipo de recipiente a usar para la recolecta y almacenamiento de muestras se presentan en las tablas 1 a la 4. Las mismas consideraciones dadas para la selección de recipientes útiles también se aplican en la selección de materiales internos de las tapas o tapones. La guía presentada aquí ayuda a la selección de los recipientes de uso general.

Los recipientes usados para recolectar y almacenar las muestras deben ser seleccionados después de tomar en cuenta los siguientes criterios predominantes (especialmente cuando los analitos están presentes en cantidades traza).

a) Minimizar la contaminación de la muestra por el recipiente o material de la tapa, por ejemplo liberación de constituyentes inorgánicos del vidrio (especialmente el vidrio de sosa) y de

compuestos orgánicos y metales de plásticos. Algunos tapones de colores pueden contener niveles significativos de metales pesados.

b) Capacidad para limpiar y tratar las paredes del recipiente para reducir la contaminación superficial por constituyentes traza como metales pesados y radionúclidos

c) El recipiente y material del recipiente debe ser química y biológicamente inertes, con objeto de prevenir o minimizar la reacción entre los constituyentes de la muestra y el recipiente

d) Los recipientes también pueden causar cambios en la concentración de los constituyentes por adsorción o absorción de analitos. Los metales traza son particularmente susceptibles de estos efectos, pero otros analitos (por ejemplo detergentes, pesticidas, fosfatos) también pueden ser afectados.

Es conveniente solicitar al personal del laboratorio las recomendaciones relacionadas a la selección de los recipientes de muestras y equipo de muestreo.

Deben ser considerados otros factores, p. ej. la resistencia a temperaturas extremas, resistencia a fracturas, fácil de etiquetar y cerrar, tamaño, forma, masa, disponibilidad, costo, potencial para su limpieza y reuso.

Siempre deben ser tomados, preservados y analizados blancos para verificar la utilidad del recipiente y los procedimientos de preservación (ver ISO 5667-14).

3.2.2 Preparación de los recipientes

3.2.2.1 Generalidades

Todos los procedimientos de preparación deben ser validados para asegurar que no se presenten interferencias positivas o negativas. Como mínimo, esto debe incluir el análisis de:

a) Blancos

b) Muestras que contengan niveles conocidos de analitos de interés

Si no está disponible un recipiente desechable, es preferible reservar un juego de recipientes para un parámetro en particular, así se minimizan los riesgos de contaminación cruzada. Se debe tener cuidado para prevenir que un recipiente,

que haya contenido una muestra con una alta concentración de un parámetro, contamine en una muestra subsecuente que presente una baja concentración del mismo parámetro.

Puede ser necesario lavar los recipientes nuevos con agua que contenga un detergente, con objeto de eliminar polvo y residuos del material de empaque, seguido por un enjuague total con agua de una calidad apropiada. El uso de agentes limpiadores y disolventes, puede causar interferencias, p. ej. contaminación residual por detergentes que contengan fosfatos cuando se quiera hacer análisis de nutrientes. Si se usan, todos los agentes limpiadores y disolventes deben ser de calidad apropiada. Para la determinación de sílice, boro y surfactantes, no deben ser usados los detergentes con propósitos de limpieza.

3.2.2.2 Recipientes de plásticos o vidrio lavados con detergentes

El procedimiento debe ser como sigue:

a) Lavar el recipiente y su tapa con una solución diluida de detergente y agua

b) Enjuagar completamente con agua de la llave

c) Enjuagar dos veces con agua de una calidad apropiada

d) Escurrir completamente y colocar la tapa

Las máquinas lavadoras automáticas pueden ser usadas en este procedimiento

3.2.2.3 Recipientes de vidrio lavados con disolventes

PRECAUCIÓN: Los disolventes orgánicos pueden ser peligrosos. Proporcionar los medios para su manejo y manejarlos con cuidado.

El procedimiento es como sigue:

a) Lavar el recipiente y la tapa con solución diluida de detergente con agua de la llave

b) Enjuagar completamente con agua de la llave

c) Enjuagar dos veces con agua de una calidad apropiada y secar

d) Enjuagar con acetona de una calidad apropiada y escurrir

e) Enjuagar con un disolvente adecuado de una calidad apropiada, secar e inmediatamente colocar la tapa

El disolvente debe ser compatible con los analitos de interés y el método analítico a ser usado.

3.2.2.4 Recipientes de plástico o vidrio lavados con ácido

El procedimiento es como sigue:

a) Lavar el recipiente y la tapa con una solución diluida de detergente con agua de la llave

b) Enjuagar completamente con agua de la llave

c) Enjuagar con una solución acuosa de ácido nítrico al 10%

d) Escurrir y llenar completamente con una solución acuosa de ácido nítrico al 10%

e) Tapar y almacenar por al menos 24 horas

f) Vaciar el recipiente, enjuagar con agua de una calidad apropiada e inmediatamente colocar la tapa

Algunos fabricantes surten recipientes con un certificado de limpieza. Estos recipientes pueden no necesitan ser enjuagados o limpiados, si los fabricantes suministran los recipientes cerrados.

Para este procedimiento, se puede usar un equipo automático con ácido caliente.

3.2.3 Llenado del recipiente

Para muestras que requieren la determinación de parámetros fisicoquímicos, llenar el recipiente completamente y taparlos de tal forma que no haya espacio de aire encima de la muestra. Esto reduce la interacción con la fase gaseosa y minimiza la agitación de la muestra durante el transporte.

Cuando las muestras son congeladas como parte de su preservación, los recipientes de las muestras no deben estar llenos completamente (ver 3.2.6).

3.2.4 Manejo y preservación de muestras para análisis biológicos

El manejo de las muestras para su análisis biológico es diferente de las muestras que requieren análisis químicos. La adición de químicos a la muestra para análisis biológico se puede realizar ya sea para fijación o preservación de la muestra. El término “fijación” es usado para describir la protección de las estructuras morfológicas, mientras que el término “preservación” es usado para protección de la materia orgánica ante la degradación bioquímica o química. Los preservadores, por definición, son tóxicos y la adición de preservadores puede llevar a la muerte de organismos vivos. Antes de la muerte, la irritación puede causar que los organismos más delicados, que no tienen pared celular resistente, se colapsen antes de que se complete la fijación. Para minimizar este efecto, es importante que el agente fijador entre rápidamente a la célula. Algunos preservadores, como por ejemplo soluciones ácidas de lugol, pueden llevar a la pérdida de algunos grupos taxonómicos de organismos, lo cual puede ser un problema durante determinadas épocas del año en ciertas áreas. Esto se puede resolver por el uso de preservadores adicionales como soluciones alcalinas de lugol, por ejemplo, durante el periodo de verano, cuando puede observarse frecuentemente la presencia de flagelados silíceos.

La preservación de las muestras para análisis biológico debe cumplir los siguientes criterios:

a) El efecto del preservador sobre la pérdida del organismo debe ser conocido antes de usarlo

b) El preservador debe prevenir efectivamente la degradación biológica de la materia orgánica al menos durante el periodo de almacenamiento de las muestras

c) El preservador debe permitir que los grupos taxonómicos de organismos puedan ser estudiados adecuadamente durante el periodo de almacenamiento de las muestras

3.2.5 Manejo y preservación de las muestras para análisis radioquímicos

PRECAUCION: Las medidas de seguridad y defensa dependen de la actividad de la muestra.

Hay poca diferencia entre el manejo de las muestras para análisis radioquímicos y el manejo de muestras para análisis fisicoquímicos. Las precauciones de seguridad dependen de la naturaleza de la radiactividad de la muestra. Las técnicas de preservación de estas muestras dependen del tipo de emisor y la vida media del radionúclido de interés.

3.2.6 Refrigeración o congelación de la muestra

La refrigeración o congelación de las muestras solo es efectiva si el proceso se aplica inmediatamente después de la recolecta de las muestras. Esto requiere del uso de hieleras o refrigeradores portátiles en el sitio de muestreo. Siempre que se indiquen las temperaturas de refrigeración, se refiere a la temperatura ambiental de la muestra (y no la temperatura de la muestra por si misma).

La refrigeración simple de la muestra (en hielo derretido o en un refrigerador a una temperatura entre 1°C y 5°C) y almacenamiento de la muestra en la oscuridad es, en la mayoría de los casos, suficiente para preservar la muestra durante el transporte al laboratorio. La refrigeración no debe ser considerada como un medio de almacenamiento a largo plazo, particularmente en el caso de muestras de aguas residuales (ver Tabla 1). La muestra debe mantenerse y almacenarse a una temperatura inferior que la observada durante el proceso de recolecta o llenado del recipiente.

Un pequeño volumen de hielo no tiene mucho efecto de enfriamiento sobre un gran volumen de agua templada. Cuando una muestra contiene parámetros que sean probablemente afectados por la actividad biológica, y donde la preservación en sitio no es posible, debe ser tomada inmediatamente la temperatura de la muestra al llegar al laboratorio. Esto es particularmente importante cuando las muestras requieren transporte por varias horas. Las muestras deben ser analizadas o refrigeradas inmediatamente al ser recibidas en el laboratorio. Durante el transporte, la temperatura del sistema de enfriamiento debe ser verificada.

En general, el almacenamiento de las muestras a temperaturas inferiores a -20°C permite que las muestras sean almacenadas por largos periodos de tiempo. Si las muestras van a ser congeladas, el recipiente debe ser de plástico y no debe ser llenado completamente. Esto reduce el riesgo de que el recipiente de la muestra sea dañado. Para algunos analitos, como los parámetros de nutrientes, el congelamiento de la muestra es el método preferido de preservación. En estos casos, el congelado rápido con hielo seco es un procedimiento satisfactorio. El congelamiento de las muestras no es un procedimiento apropiado para muestras que requieren análisis de sustancias volátiles o si las muestras contienen células de bacterias o microalgas, las

cuales se pueden fracturar y perder los constituyentes celulares durante el proceso de congelación. Sin embargo, es necesario el control del congelamiento y descongelamiento con objeto de regresar la muestra a su equilibrio inicial después de descongelar. En este caso, el uso de recipientes de plástico (por ejemplo polivinil cloruro o polietileno) son muy recomendados. Para el descongelamiento de las muestras, ver ISO 5667-16.

3.2.7 Filtración o centrifugación de las muestras

La materia suspendida, sedimentos, algas y otros microorganismos pueden ser eliminados, ya sea en el momento de tomar la muestra o inmediatamente después, por filtración de la muestra a través de un material filtrante (p. ej. papel filtro, de politetrafluoroetileno, de vidrio) o por centrifugación. La filtración no es aplicable si el filtro retiene uno o más de los constituyentes a ser analizados. Es igualmente esencial que el filtro se ajuste al sistema y no cause contaminación y sea cuidadosamente lavado antes de su uso, pero de una manera compatible con el método final de análisis.

Alternativamente, la razón para filtrar la muestra puede permitir la relación entre las formas soluble e insoluble de los analitos a ser determinados (p. ej. fracciones de metales solubles e insolubles).

Decantar la muestra no es recomendable como una alternativa de filtración.

Los filtros de membrana deben ser usados con precaución, ya que varios compuestos de metales pesados y material orgánico pueden ser adsorbidos en la superficie del filtro de membrana, y los compuestos solubles del filtro (p. ej. surfactantes) pueden ser introducidos en la muestra por lixiviación.

3.2.8 Adición de preservadores

Ciertos constituyentes físicos y químicos pueden ser estabilizados por la adición de compuestos químicos selectivos, ya sea directamente a la muestra después de que ha sido tomada, o antes, en el recipiente vacío.

Algunos reactivos en particular, necesarios para la preservación específica de ciertos constituyentes (p. ej. la determinación de oxígeno, cianuros totales y sulfuros), requieren que la muestra sea preservada en el sitio.

Es esencial que los preservadores usados no interfieran con el análisis; en caso de dudas, hay que hacer pruebas para checar su compatibilidad. Cualquier dilución de la muestra producida por las soluciones de preservadores adicionadas, deben tomarse en cuenta durante el análisis y cálculo de los

resultados. Es preferible que la adición de los preservadores a las muestras se realice usando soluciones concentradas, de forma que solo sean usados pequeños volúmenes. Esto permite descartar la dilución correspondiente en la mayoría de los casos. Se debe evitar el uso de preservadores sólidos, por ejemplo, hidróxido de sodio, ya que puede ocurrir un calentamiento local que afecte adversamente a la muestra.

El hecho de que la adición de estos agentes pueda modificar o cambiar la naturaleza física o química de los constituyentes, permite que estos cambios no sean incompatibles con el propósito de las determinaciones posteriores. Por ejemplo, la acidificación puede solubilizar los constituyentes coloidales o sólidos, y puede, por lo tanto ser utilizada con precaución, si el objetivo del análisis es la determinación de constituyentes disueltos exclusivamente. La filtración de la muestra antes de la adición de los preservadores es esencial para determinar iones disueltos. Similarmente, se debe tener precaución si el propósito del análisis es determinar la toxicidad de la muestra para animales acuáticos, ya que ciertos componentes, particularmente los compuestos de metales pesados, son más tóxicos en forma iónica. Las muestras deben, por lo tanto, ser analizadas tan pronto como sea posible.

Es esencial llevar a cabo una prueba de blanco, particularmente en las determinaciones de elementos traza, tomando en cuenta la posible introducción de una cantidad adicional de los parámetros a determinar originada por la adición de preservadores (por ejemplo, los ácidos pueden introducir una cantidad significativa de arsénico, plomo y mercurio). En tales casos, deben retenerse muestras de los preservadores usados para el tratamiento de las muestras de agua para su utilización en la preparación de los blancos de prueba.

3.3 Reactivos

PRECAUCIÓN: Ciertos preservadores (p. ej. ácidos, álcalis, formaldehido), deben ser usados con precaución. El personal de muestreo debe ser advertido de los daños potenciales y que es conveniente que sigan procedimientos de seguridad apropiados.

Los siguientes reactivos son usados para la preservación de las muestras y deben ser preparados en función de los requerimientos individuales del muestreo. A menos que se especifique otra cosa, todos los reactivos usados deben ser al menos de grado reactivo analítico y el agua usada debe cumplir al menos Grado 2 de pureza, según ISO 3696:1987. Los ácidos referidos en esta Norma Mexicana están disponibles comercialmente como ácidos “concentrados”.

Todos los reactivos deben ser etiquetados con su “caducidad”, la cual no debe ser excedida. La “caducidad” representa el periodo en el cual el reactivo es útil para su uso, si es almacenado correctamente. Cualquier reactivo que no sea usado en su totalidad, por lo que expiró su fecha de “caducidad”, deberá ser descartado.

Revisar los dispensadores de reactivos periódicamente y descartar cualquier reactivo donde se demuestre que el despachador no esté en condiciones adecuadas.

Entre periodos intermedios en los viajes al campo, los reactivos deben almacenarse en gabinetes limpios y seguros, con objeto de prevenir la contaminación.

Es esencial que todas las muestras que requieran la determinación del mismo parámetro, sean preservadas en forma conjunta.

Cada muestra debe ser etiquetada de acuerdo a como se realiza la adición del preservador, ya que usualmente no hay una indicación visible de cuáles muestras han sido preservadas y cuáles no.

3.3.1 Sólidos

3.3.1.1 Tiosulfato de sodio pentahidratado, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

3.3.1.2 Ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$

3.3.1.3 Hidróxido de sodio, NaOH

3.3.1.4 Dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$

3.3.1.5 Sulfato de cobre, $CuSO_4$

3.3.1.6 Tetraborato de sodio, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

3.3.1.7 Hexametilentetraamina (hexamina, urotropina) $C_6H_{12}N_4$

3.3.2 Soluciones

3.3.2.1 Solución de acetato de zinc (ρ = 0,10 g/mL), $C_4H_6O_4Zn$

3.3.2.2 Ácido ortofosfórico (ρ = 1,7 g/mL), H_3PO_4

3.3.2.3 Ácido clorhídrico (p = 1,16 g/mL), HCl

3.3.2.4 Ácido nítrico (p = 1,42 g/mL), HNO_3

3.3.2.5 Ácido sulfúrico (8 mol/L), H_2SO_4

3.3.2.6 Solución de hidróxido de sodio (p = 0,40 g/mL), NaOH

3.3.2.7 Solución de formaldehido (37% fracción en volumen) (Formalina), CH_2O

PRECAUCION: Tener cuidado con los vapores del formaldehido. No almacenar grandes números de muestras en áreas de trabajo pequeñas.

3.3.2.8 Solución acuosa de sal disódica de etilendiaminotetraacético (EDTA) (p = 0,025 g/mL), $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$

3.3.2.9 Etanol (96% fracción en volumen)

3.3.2.10 Solución alcalina de lugol, con acetato de sodio

3.3.2.11 Solución ácida de lugol, con ácido acético

3.4 Almacenamiento prolongado de muestras

El tiempo de preservación máximo recomendado antes de iniciar los análisis comienza inmediatamente después de que la muestra ha sido tomada.

Si por ciertas situaciones legales, hay un requerimiento para que las muestras sean retenidas en un periodo prescrito de tiempo. A pesar de las implicaciones analíticas de esto, este requerimiento legal es más importante que la guía indicada en esta Norma Mexicana.

Cuando las muestras son analizadas después del tiempo de preservación máximo recomendado, es esencial que los resultados sean acompañados con un informe de que los resultados analíticos pueden no ser reflejo de la concentración presente en el momento del muestreo.

Además, cuando los laboratorios reportan datos analizados después del tiempo de preservación máximo recomendado, es esencial que los resultados

analíticos sean acompañados con un informe de que se ha excedido el tiempo de preservación máximo recomendado.

El almacenamiento prolongado de las muestras puede ser apropiado si el laboratorio puede demostrar que no hay diferencia entre los resultados de la prueba obtenidos después de un tiempo de preservación prolongado y el resultado de la prueba dentro del tiempo de preservación dado en esta Norma Mexicana. Se deben usar los procedimientos descritos en la Guía ISO 34, para establecer la homogeneidad y estabilidad.

3.5 Guías generales

No se debe permitir fumar cerca de las muestras; además, las muestras no deben ser colocadas cerca de cualquier fuente de gases de combustión.

Las muestras abiertas nunca deben ser colocadas (p. ej. mientras las muestras son filtradas o preservadas) cerca de un ventilador o aire acondicionado ni cerca de alimentos y bebidas.

La descontaminación y la limpieza son apropiadas para el equipo reutilizable (como las espátulas para muestras) antes y después de su uso.

Las superficies internas de las botellas o tapas no deben ser tocadas con los dedos o con otros objetos.

Es esencial que las botellas vacías sean almacenadas y transportadas con tapa debidamente ajustada.

El material extraño debe ser mantenido fuera de las botellas de la muestra. Si una medición (como temperatura o pH) necesita ser realizada fuera de la botella, se debe usar un recipiente específico para este propósito, y que la muestra usada en la medición sea deshechada. Bajo ninguna circunstancia la muestra en donde fue hecha una medición de campo debe ser regresada al recipiente de la muestra, ya que ésta será llevada al laboratorio para su análisis.

Las muestras deben ser revisadas para detectar partículas grandes, como hojas o detritus y si se observan éstos, la muestra debe ser deshechada y tomar una nueva muestra.

Los reactivos preservadores deben ser revisados para detectar contaminación que algunas veces puede estar indicada, por ejemplo, por un cambio en el color. Si se sospecha de contaminación, el reactivo debe ser descartado.

4 RECOMENDACIONES

Para muestras que requieren análisis de ciertos parámetros orgánicos, puede ser ventajosa una extracción inicial en sitio. Cuando sea conveniente, pueden ser empleados los procedimientos alternativos, como técnicas de adsorción o recolección en head space en sitio.

Como se establece en 3.1, es imposible dar una guía para los tiempos de almacenamiento o las características de los recipientes de la muestra para todas las técnicas de preservación. La eficiencia de los procesos de preservación depende no solo de los constituyentes que requieren análisis y sus niveles de concentración, sino también de la naturaleza de la muestra. En todos los casos, es esencial que el método de almacenamiento sea compatible con la técnica analítica usada. Uno de los objetivos de las Tablas 1 a 4 es describir las técnicas de preservación más comunes.

La guía dada en la Tabla 2 es útil para las técnicas de preservación usadas para varios parámetros. Sin embargo, no es razonable o lógico combinar parámetros orgánicos e inorgánicos, debido a la manera en que estos parámetros son tratados en el laboratorio.

Los parámetros biológicos son generalmente numerosos y algunas veces varían de una especie biológica a otra. Por esta razón, es imposible elaborar una lista de chequeo exhaustiva de todas las precauciones que deben tomarse para preservar las muestras para análisis biológicos. La información dada en la Tabla 3 por lo tanto, relaciona solo ciertos parámetros generalmente estudiados para varios grupos de plantas o animales.

Se debe considerar que antes de llevar a cabo cualquier estudio detallado, es esencial elegir los parámetros de interés.

La Tabla 4 enlista las técnicas generalmente adecuadas para la preservación de las muestras radiactivas.

No debe haber ninguna diferencia estadística significativa entre los resultados de muestras analizadas inmediatamente después de su recolecta y aquellas que se analizaron después de su preservación. Los resultados deben ser verificados tomando en cuenta el método de análisis y la guía proporcionada en esta Norma Mexicana.

Los volúmenes de muestra enlistados en la Tabla 1 representan los volúmenes típicos que se requieren para ejecutar una determinación simple de la muestra.

Cuando exista más de un método disponible para un parámetro en particular, el volumen de las muestras corresponden al método que requiere el máximo de volumen de muestra. En algunos casos, es posible tomar un pequeño volumen de muestra; sin embargo, esto debe ser tomado después de consultar con el personal del laboratorio.

Para una muestra que requiera la determinación de más de un parámetro, algunas veces es necesario tomar varias submuestras, con objeto de reunir los requerimientos de la preservación de la muestra. Es esencial que se tenga un cuidado extremo para evitar una contaminación cruzada, la cual puede ocurrir. Por ejemplo, la preservación con ácido nítrico usada para una submuestra de metales, contaminará la submuestra tomada para análisis de nitratos.

5 IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los recipientes de las muestras deben ser etiquetados de una manera clara y no ambigua y que sea durable.

Adicionalmente, es necesario anotar, en el momento del muestreo, los detalles que lleven a una correcta interpretación de la información proporcionada (por ejemplo, fecha y hora del muestreo, nombre del muestreador, naturaleza y cantidad de los preservadores adicionados). El uso de etiquetas pre impresas, formatos, etc., pueden facilitar el logro de estos objetivos.

Las muestras especiales de material anómalo deben ser marcadas claramente y acompañadas por una descripción de la anomalía observada. Es esencial que las muestras que contienen materiales peligrosos o potencialmente peligrosos, por ejemplo ácidos, sean identificadas claramente como tales.

6 TRANSPORTE DE LAS MUESTRAS

Los recipientes de las muestras deben ser protegidos y sellados de tal forma que las muestras no se deterioren y no se pierda cualquiera de sus constituyentes durante el transporte. El empaque debe proteger a los recipientes de una posible contaminación externa y roturas, particularmente cerca de la abertura del recipiente y no debe actuar como fuente de contaminación. Durante su transporte, las muestras deben ser almacenadas de acuerdo a la guía dada en las Tablas de 1 a 4. En los casos cuando el almacenamiento y el tiempo de transporte excedan el máximo de preservación recomendado antes de iniciar el análisis, la conveniencia de que las muestras sean o no analizadas, se debe consultar con el cliente y si se decide proceder

con el análisis, debe ser reportado el tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis.

7 RECEPCIÓN DE LAS MUESTRAS

El personal del laboratorio debe establecer si las muestras estaban refrigeradas durante su transporte y si es posible que una muestra se haya mantenido a temperatura ambiente entre 1°c a 5°C.

En todos los casos, y especialmente cuando un proceso de “cadena de custodia” necesita ser establecido, el conteo de los recipientes de muestra recibidos en el laboratorio deben ser verificados contra el número de botellas de muestra proporcionadas por cada muestreador.

Tabla 1.- Técnicas generalmente adecuadas para la preservación de muestras –Análisis fisicoquímicos y químicos

Parámetro a ser estudiado	Tipo de recipiente[a]	Volumen típico (mL) y técnica de llenado[b]	Técnica de preservación	Tiempo máximo recomendado para la preservación antes del análisis y después de preservada	Observaciones
Acidez y alcalinidad	P o V	500 Llenar el contenedor completamente excluyendo el aire	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	14 días[c] Las muestras preferiblemente deben ser analizadas en sitio (particularmente para muestras ricas en gases disueltos). La reducción y oxidación durante el almacenamiento puede alterar la muestra
Herbicidas ácidos	V con tapa o septum de PTFE	1000 No pre enjuagar el recipiente vacío con la muestra; los analitos se adhieren a la pared de la botella. No completar el llenado del recipiente de la muestra	Acidificar a pH 1 a 2 con HCl y refrigerar entre 1°C y 5°C	2 semanas	Extraer el recipiente de la muestra como parte del procedimiento de extracción de la muestra. Si la muestra está clorada, por cada 1000 mL de muestra, adicionar 80 mg de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ al recipiente antes de la recolecta.

Halógenos orgánicos adsorbibles (AOX)	P o V	1000 Llenar el recipiente completamente excluyendo el aire	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3 refrigerar entre 1°C y 5°C, mantener las muestras almacenadas en la oscuridad	5 días	
	P	1000	Congelar a -20°C	1 mes	
Aluminio	P lavado con ácido V o VB lavado con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Amoniaco, libre y ionizado	P o V	500	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4, refrigerar entre 1°C y 5°C	21 días	Filtrar en sitio antes de preservar
	P	500	Congelar a -20°C	1 mes	
Aniones (Br, F, Cl, NO_2, NO_3, SO_4 y PO_4)	P o V	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	Filtrar en sitio antes de preservar. Ver también ISO 10304-1
	P	500	Congelar a -20°C	1 mes	
Antimonio	P lavado con ácido V lavado con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HCl o HNO_3	1 mes	El HCl debe ser usado si la técnica de hidruro es usada para el análisis
Arsénico	P lavado con ácido V lavado con ácido	500	Acidificar a pH 1 a 2 con HCl o HNO_3	1 mes	El HCl debe ser usado si la técnica de hidruro es usada para el análisis
Bario	P lavado con ácido o VB lavado con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HCl o HNO_3	1 mes	No usar H_2SO_4
Berilio	P lavado con ácido o V lavado con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HCl o HNO_3	1 mes	

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	P o V	1000	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad En caso de congelar a -20°C: 6 meses (1 mes si < 50 mgL)[c]
	P	1000 Llenar el recipiente completamente para excluir el aire	Congelar a -20°C	1 mes	
Boro	P	100 Llenar el recipiente completamente para excluir el aire	No se requiere	1 mes	6 meses[c]
Bromato	P o V	100	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1 mes	
Bromuro y compuestos de bromo	P o V	100	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1 mes	
Bromo residual	P o V	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad. Los análisis deben ser realizados en sitio, dentro de los 5 minutos después de recolectar la muestra
Cadmio	P lavado con ácido o VB lavado con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3	1 mes	6 meses[c]
Calcio	P o V	100	Acidificar entre pH 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Pesticidas carbamatos	V lavado con disolvente	1000	Refrigerar entre 1°C y 5°C	14 días	Si las muestras están cloradas, por cada 1000 mL de muestra adicionar 80 mg de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ al recipiente antes del análisis
	P	1000	Congelar a -20°C	1 mes	

Dióxido de carbono	P o V	500 Llenar el recipiente completamente para excluir el aire	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	La determinación preferiblemente realizarla en sitio
Carbón orgánico total (COT)	P o V	100	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4, refrigerar entre 1°C y 5°C	7 días	Es recomendable la acidificación a pH 1 a 2 con H_3PO_4 Si están presentes los compuestos orgánicos volátiles, la acidificación no es recomendable. Analizar en las primeras 8 h.
	P	100	Congelar a -20°C	1 mes	
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	P o V	100	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4,	1 mes	6 meses[c]
	P	100	Congelar a -20°C	1 mes	6 meses[c]
Cloraminas	P o V	500		5 min	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad. Los análisis deben ser realizados en sitio, dentro de los 5 minutos después de la recolecta de muestra
Cloratos	P o V	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	7 días	
Cloruros	P o V	100		1 mes	
Disolventes clorados	V, viales con espacio de cabeza con	250 Llenar el	Acidificar a pH de 1 a 2 con HCl	24 h	Si la muestra está clorada, por cada 250 ml

	tapones de PTFE (head space)	recipiente completamente para excluir el aire	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	de muestra, adicionar 20 mg de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ al recipiente antes del análisis. Para purga y trampa, el HCl interfiere. Ver los estándares específicos para la preservación.
Dióxido de cloro	P o V	500		5 min	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad. Los análisis deben ser realizados en el campo, dentro de los 5 minutos después de la recolecta de muestra
Cloro residual	P o V	500		5 min	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad. Los análisis deben ser realizados en el campo, dentro de los 5 minutos después de la recolecta de muestra
Clorito	P o V	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	5 min	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad. Los análisis deben ser realizados en el sitio, dentro de los 5 minutos después de la recolecta de muestra
Clorofila	P o V	1000	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	Transportar en botellas color ámbar
	P	1000	Después de la	1 mes	

			filtración y extracción con etanol caliente, congelar a -20°C		
	P	1000	Después de la filtración, congelar a -80°C	1 mes	
Cromo	P lavado con ácido o V lavado con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3	1 mes	6 meses[c]
Cromo (VI)	P lavado con ácido o V lavado con ácido	100	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	La reducción y oxidación durante el almacenamiento puede cambiar la concentración de la muestra
Cobalto	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3	1 mes	6 meses[c]
Color	P o V	500	Enfriar entre 1°C y 5°C	5 días	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad. En aguas subterráneas, ricas en hierro (II), los análisis deben ser realizados en el sitio, dentro de los 5 minutos después de la recolecta de muestra
Conductividad	P o VB	100 Llenar el recipiente completamente para excluir el aire	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	Analizar preferiblemente en sitio
Cobre	P lavada con ácido o V lavada con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3	1 mes	6 meses[c]

Cianuros por difusión a pH 6	P	500	Adicionar NaOH a pH > 12. Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	
Cianuros fácilmente liberados	P	500	Adicionar NaOH a pH > 12. Refrigerar entre 1°C y 5°C	7 días 24 h si se presentan sulfuros	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad
Cianuro total	P	500	Adicionar NaOH a pH > 12. Refrigerar entre 1°C y 5°C	7 días 24 h si se presentan sulfuros	14 días[c] Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad
Cloruros de cianógeno	P	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	
Detergentes	ver “Surfactantes”				
Sólidos disueltos (residuo seco)	Ver “Sólidos totales (residuo total)”				
Fluoruros	P , no PTFE	200		1 mes	
Compuestos de Metales pesados (excepto mercurio)	P o VB	500	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3	1 mes	6 meses[c]
Hidrazina	V	500	Acidificar con HCl a 1 mol/L	24 h	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad
Hidrocarburos	V con disolvente usado en la extracción (p. ej. pentano)	1000 No pre enjuagar el recipiente con la muestra; los analitos se adhieren a las paredes de la botella. No llenar completamente el recipiente de la muestra	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4 o con HCl	1 mes	Extraer en sitio de ser posible
Hidrocarbonatos	Ver “Acidez y Alcalinidad”				

Ioduro	V	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1 mes	
Iodo	V	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad
Fierro (II)	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3 y excluir el oxígeno atmosférico	7 días	
Fierro total	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Nitrógeno Kjeldahl	P o VB	250	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4	1 mes	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad. 6 meses para ambas técnicas[c]
	P	250	Congelar a -20°C	1 mes	
Plomo	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	100	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	6 meses[c]
Litio	P	100	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Magnesio	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	100	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Manganeso	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	100	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Mercurio	VB lavada con ácido	500	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	Es necesario tener cuidado para asegurar

			y adicionar $K_2Cr_2O_7$ [0,05 % por concentración de masa final]		que la muestra está libre de contaminación
Hidrocarburos aromáticos monocíclicos	V, viales con septum revestidos de PTFE	500 Llenar el recipiente completamente para excluir el aire	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4	7 días	Si la muestra está clorada, por cada 1000 mL de muestra, adicionar 80 mg de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ al recipiente antes de la recolecta de la muestra
Níquel	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	100	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	6 meses[c]
Nitrato	P o V	250	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	
	P o V	250	Acidificar a pH de 1 a 2 con HCl	7 dias	
	p	250	Congelar a -20°C	1 mes	
Nitrito	P o V	200	Refrigerar entre 1°C y 5°C	24 h	El análisis preferentemente debe ser realizado en sitio 2 días[c]
Nitrógeno total	P o V	500	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4	1 mes	
	p	500	Congelar a -20°C	1 mes	
Olor	V	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	6 h	La prueba debe ser realizada en el sitio (análisis cualitativo)
Grasas y Aceites	V lavada con solvente	1000	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4 o HCl	1 mes	
Cloro orgánico	Ver “Haluros orgánicos adsorbibles (AOX)”				

Compuestos organoestánicos	V	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	7 días	La extracción de la muestra debe ser realizada en el sitio
Ortofosfatos disueltos	Ver “Fósforo disuelto”				
Ortofosfatos totales	Ver “Fósforo total”				
Oxígeno	P o V	300 El recipiente debe ser llenado completamente		4 días	Fijar el oxígeno en sitio y mantener las muestras almacenadas en la oscuridad. El método electroquímico puede ser aplicado en el sitio
Índice de permanganato	V o P	500	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4, 8 mol/L	2 días	Analizar tan pronto como sea posible
	V o P	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C y mantener las muestras almacenadas en la oscuridad	2 días	
	P	500	Congelar a -20°C	1 mes	
Pesticidas organoclorados, organofosforados y los que contienen nitrógeno orgánico	V lavado con disolvente con tapa revestida de PTFE Para glifosato, usar P	1000 a 3000 No pre enjuagar el recipiente con la muestra; los analitos se adhieren a la pared de la botella. No llenar completamente el recipiente.	Refrigerar entre 1°C y 5°C	El tiempo de preservación del extracto es de 5 días	Si la muestra está clorada, por cada 1000 mL de muestra adicionar 80 mg de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ al recipiente antes de recolectar la muestra. La extracción de la muestra se debe realizar dentro de las 24 h después de la recolecta
Petróleo y sus derivados	Ver “Hidrocarburos”				

pH	P o V	100 Llenar el recipiente completamente para excluir el aire	Refrigerar entre 1°C y 5°C	6 h	La prueba debe ser realizada tan pronto como sea posible y preferiblemente en el sitio inmediatamente después del muestreo
Índice de fenol	V	1000	Inhibir la oxidación bioquímica por adición de $CuSO_4$ y acidificar a pH<4 con H_3PO_4	21 días	
Fenoles	VB ámbar, lavada con disolvente con tapa revestida de PTFE	1000 No pre enjuagar el recipiente con la muestra; los analitos se adhieren a la pared de la botella. No llenar completamente el recipiente de la muestra.	Acidificar a pH < 4 con H_3PO_4 ó H_2SO_4	3 semanas	Si la muestra está clorada, por cada 1000 mL de muestra, adicionar 80 mg de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ al recipiente antes de la recolecta de la muestra. Para clorofenoles, el periodo de extracción es de 2 días.
Fósforo disuelto	V o VB o P	250	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1 mes	La muestra debe ser filtrada en sitio en el momento del muestreo. Antes del análisis, se deben eliminar los agentes oxidantes por adición de sulfato de Fierro (II) o arsenito de sodio
	P	250	Congelar a -20°C	1 mes	

Fósforo total	V o VB o P	250	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4[d]	1 mes	Ver "Fósforo disuelto". 6 meses para ambas técnicas[c]
	P	250	Congelar a -20°C	1 mes	
Bifenilos policlorados (PCBs)	V, lavado con disolvente con tapa revestida de PTFE	1000 No pre enjuagar el recipiente con la muestra; los analitos se adhieren a la pared de la botella. No llenar completamente el recipiente de la muestra	Refrigerar entre 1°C y 5°C	7 días	Si es posible, la extracción en el sitio. Si la muestra está clorada, por cada 1000 mL de muestra, adicionar 80 mg de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ al recipiente antes de la recolecta de la muestra
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)	V, enjuagada con disolvente con tapa revestida de PTFE	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	7 días	Si es posible, extraer en el sitio. Si la muestra está clorada, por cada 1000 mL de muestra, adicionar 80 mg de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ al recipiente antes de la recolecta de la muestra
Potasio	P	100	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Purgables por purga y trampa	V, con tapa revestida de PTFE	100	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4	7 días	14 días[c] Si la muestra está clorada, por cada 1000 mL de muestra, adicionar 80 mg de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ al recipiente antes de la recolecta de la muestra

Selenio	P lavado con ácido o V lavado con ácido	500	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Silicatos disueltos	P	200	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1 mes	La muestra debe ser filtrada en el sitio en el momento de la recolecta de la muestra.
Silicatos totales	P	100	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1 mes	
Plata	P lavada con ácido o V lavada con ácido	100	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Sodio	P o V	100	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Sólidos suspendidos	P o V	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C	2 días	
Sulfato	P o V	200	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1 mes	
Sulfuros (fácilmente liberados)	P	500 Llenar el recipiente completamente para excluir el aire	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1 semana	Fijar las muestras inmediatamente en el sitio, adicionando 2 mL de una solución de acetato de zinc al 10% (concentración en masa). Si la muestra está clorada, por cada 100 mL de muestra, adicionar 80 mg de ácido ascórbico al recipiente antes del análisis

Sulfito	P o V	500 Llenar el recipiente completamente para excluir el aire		2 días	Fijar en sitio adicionando 1 mL de solución EDTA al 2,5% (en masa) por 100 mL de muestra.
Surfactantes aniónicos	V, enjuagado con metanol	500	Acidificar a pH 1 a 2 con H_2SO_4. Refrigerar entre 1°C y 5°C.	2 días	La cristalería no debe ser lavada con detergente. Se puede combinar con no iónicos
Surfactantes catiónicos	V, enjuagada con metanol	500	Refrigerar entre 1°C y 5°C.	2 días	La cristalería no debe ser lavada con detergente
Surfactantes no iónicos	V	500 Asegurar que el recipiente es llenado completamente	Adicionar solución de formaldehido al 37% (en volumen) que da solución al 1% (por volumen); (Ver PRECAUCION al final de la tabla). Refrigerar entre 1°C a 5°C	1 mes	La cristalería no debe ser lavada con detergente
Estaño	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	100	Acidificar a pH 1 a 2 con HCl	1 mes	
Dureza total	Ver “Calcio”				
Sólidos totales (residuo total, extracto seco)	P o V	100	Refrigerar entre 1°C y 5°C.	24 h	
Trihalometanos	V, viales con septum con revestimiento de PTFE	100 Llenar el recipiente completamente para excluir el aire	Refrigerar entre 1°C y 5°C.	14 días	En muestras cloradas, a cada 100 mL de muestra, adicionar 8 mg de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ al reciente antes de la recolecta de la muestra

Turbiedad	P o V	100	Refrigerar entre 1°C y 5°C. Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad	24 h	Preferiblemente determinarla en el campo.
Uranio	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	200	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Vanadio	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	100	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	
Zinc	P lavada con ácido o VB lavada con ácido	100	Acidificar a pH de 1 a 2 con HNO_3	1 mes	6 meses[c]

PRECAUCIÓN: Cuidado con los vapores del formaldehido. No almacenar grandes números de muestras en pequeñas áreas de trabajo.

[a] P = Plástico [p. ej. polietileno, PTFE (politetrafluoroetileno), PVC (cloruro de polivinil), PET (tetraftalato de polietileno)
V = vidrio
VB = Vidrio de borosilicato

[b] El volumen es indicativo para una prueba simple

[c] Se han validado los tiempos de preservación prolongada

[d] No recomendable para procedimientos simultáneos de oxidación/digestión con persulfato

Tabla 2.- Técnicas de preservación para usar con múltiples parámetros

Técnica de preservación	Útil para…	No útil para…
Acidificación a pH 1 a 2 con HNO_3	Metales alcalinos (potasio, sodio) Metales alcalino térreos (calcio, magnesio) Metales pesados (excepto mercurio) Mercurio (con $K_2Cr_2O_7$) Haluros orgánicos adsorbibles (AOX) Aluminio, antimonio, arsénico, bario, berilio, calcio, cadmio, cromo, cobalto, cobre, fierro (total), plomo, litio, magnesio, manganeso, níquel, selenio, plata, uranio, vanadio, zinc. Dureza total	Cianuros Sulfuros Carbonato, bicarbonato, dióxido de carbono Nitritos Jabones y ésteres Hexametilentetraamina Tiosulfato
Acidificación a pH 1 a 2 con HCl	Herbicidas ácidos Antimonio	Cianuros Plata

	Arsénico Disolventes clorados Hidrocarburos Hidrazina hasta 1 mol/L Fierro (II) Nitratos Grasas y Aceites Petróleo y sus derivados Estaño	Talio Plomo Bismuto Mercurio (II)
Acidificación a pH < 4 con H_3PO_4	Fenoles	Cianuros
Acidificación a pH 1 a 2 con H_2SO_4	Haluros orgánicos adsorbibles (AOX) Amonio, libre y ionizado Carbón Orgánico Total (COT) Demanda Química de Oxígeno (DQO) Hidrocarburos Nitrógeno Kjeldahl Hidrocarburos aromáticos monocíclicos Nitrógeno total Grasas y Aceites Ortofosfatos totales Índice de permanganato (8 mol/L) Petróleo y sus derivados Fenoles Fósforo total Purgables por purga y trampa Surfactantes aniónicos	Cianuros Bario Calcio Estroncio Radio Plomo
Adición alcalina a pH > 12 con NaOH	Cianuro total y fácilmente liberado	La mayoría de los compuestos orgánicos Metales pesados, especialmente en estados de valencia bajos Algunas formas solubles de aniones metálicos en estados de valencia altos Amoniaco/Amonio Aminas y amidas Hidrazina Hidroxilamina
Congelar a -20°C	Aniones Amoniaco, libre y ionizado Nitratos Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) Pesticidas carbamatos Clorofila (se requiere una temperatura de -80°C) Demanda Química de Oxígeno (DQO) Nitrógeno Kjeldahl Nitrógeno total	Puede ocurrir la precipitación (y polimerización) haciendo difícil la redisolución. Por el contrario, algunos pesticidas se despolarizan. Es conveniente evaluar la utilidad antes de usarlo rutinariamente.

	Carbón Orgánico Total (COT) Ortofosfatos (totales y disueltos) Índice de permanganato Fósforo (total y disuelto) Bioensayos, pruebas de toxicidad	

Tabla 3.- Técnicas generalmente útiles para la preservación de muestras –Análisis biológicos.

Parámetro a ser estudiado	Tipo de recipiente[a]	Técnica de preservación	Volumen típico (mL)	Tiempo máximo de preservación recomendado antes del análisis[b]	Observaciones
Conteo e identificación					
Muestras grandes de macro invertebrados bénticos	P o V	Adicionar etanol a la muestra para dar una concentración de al menos 70% (fracción de volumen)	1000	1 año	Primero debe ser decantada el agua de la muestra para maximizar la concentración del preservador
	P o V	Adicionar formaldehido al 37% (ver PRECAUCIONES al final de la tabla) neutralizado con tetraborato de sodio o hexametilenetetraamina (100 g/L de solución de formalina, para obtener una solución final de 3,7% de formaldehido (correspondiente a una dilución de 1 a 10 de solución de formalina)	1000	1 año (3 meses de tiempo mínimo de preservación antes del análisis)	
Muestras pequeñas de macro invertebrados bénticos (por ejemplo, colecciones de referencia)	V	Transferir a una solución preservadora, consistente de al menos 70% por volumen de etanol, 37% por volumen de formaldehido (Ver	100	Indefinidamente	Se requiere de métodos especiales para grupos de invertebrados que son deformados por un tratamiento preservador normal (por

		PRECAUCIONES al final de la tabla) y glicerol (en proporción 100:2:1, respectivamente			ejemplo platyhelmintes[6]
Algas	V o P con tapa hermética	Adicionar 0,5 partes a 1 parte por volumen de solución de lugol (ácida o alcalina) a 200 partes por volumen de muestra. Refrigerar de 1°C a 5°C.	200	6 meses	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad. El lugol alcalino es generalmente aplicable en aguas dulces y el lugol ácido en aguas marinas con flagelados delicados. Para una determinación específica, ver estándares específicos. La adición de más solución de lugol puede ser necesaria, si ocurre la decoloración.
Fitoplancton	V	Ver “algas”	200	6 meses	Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad
Zooplancton	P o V	Adición de formaldehido al 37% en volumen (Ver PRECAUCIONES al final de la tabla), neutralizado con borato de sodio para dar una solución final de formaldehido al 3,7% o adición de solución de lugol como para las algas	200	1 año	Puede ser necesaria la adición de más solución de lugol, si ocurre la decoloración.
Masa húmeda y seca					
Macro invertebrados bénticos Macrofitas Algas Fitoplancton Zooplancton	P o V	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1000	24 h	No congelar a -20°C. Los análisis deben ser realizados tan pronto como sea posible y no después de 24 h
Peces	P o V	Adición de	1000	3 meses como	Notar que las

		formaldehido al 37% en volumen (Ver PRECAUCIONES al final de la tabla), neutralizado con tetraborato de sodio o hexametilentetraamina (solución de formalina de 100 g/L) para obtener una solución final de 3,7% de formaldehido (correspondiendo a una dilución de 1 a 10 de la solución de formalina)		tiempo mínimo de preservación antes del análisis	determinaciones de la (bio) masa húmeda o seca de perifiton y fitoplancton se basan generalmente en mediciones del volumen celular hechos durante el proceso de conteo e identificación de las muestras preservadas.
Masa de cenizas					
Macro invertebrados bénticos Macrofitas Algas Fitoplancton	P o V	Adición de formaldehido al 37% en volumen (Ver PRECAUCIONES al final de la tabla), neutralizado con tetraborato de sodio o hexametiletilentetraamina (solución de formalina de 100 g/L) para obtener una solución final de 3,7% de formaldehido (correspondiendo a una dilución 1 a 10 de la solución de formalina)	1000	3 meses de tiempo mínimo de preservación antes del análisis	Notar que las determinaciones de la (bio) masa húmeda o seca de perifiton y fitoplancton se basan usualmente en mediciones del volumen celular hechos durante el proceso de conteo e identificación de las muestras preservadas.
Masa seca y masa de cenizas					
Zooplancton		Congelar a -20°C	200	6 meses	La muestra es filtrada a través de un filtro de membrana de fibra de vidrio pre pesado y congelado a -20°C
Pruebas de toxicidad					
	P o V	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1000	24 h	El periodo de preservación puede variar de acuerdo al método de análisis a ser usado.
	P	Congelar a -20°C	1000	2 semanas	

					Ver también ISO 5667-16

PRECAUCION- Cuidado con los vapores del formaldehido. No almacenar grandes números de muestras en áreas pequeñas de trabajo.

[a] P = Plástico [p. ej. polietileno, PTFE (politetrafluoroetileno), PVC (cloruro de polivinil), PET (polietileno terftalato)]

V = Vidrio

VB= Vidrio de borosilicato

[b] Si no se especifica el periodo de preservación, generalmente no es importante. La indicación “1 mes” representa la preservación sin dificultades particulares.

Tabla 4.- Técnicas generalmente útiles para la preservación de las muestras –Parámetros radioquímicos

Parámetro a ser estudiado	Tipo de recipíente[a]	Técnica de preservación	Volumen típico (mL)	Tiempo máximo de preservación recomendado antes del análisis	Observaciones
Actividad alfa	P	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3	2000	1 mes	No acidificar si la muestra es evaporada antes del análisis. Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad
		Refrigerar entre 1°C y 5°C	2000	1 mes	
Actividad Beta (excepto radioiodo)	P	Acidificar a pH 1 a 2 con HNO_3	2000	1 mes	No acidificar si la muestra es evaporada antes del análisis. Mantener las muestras almacenadas en la oscuridad
		Refrigerar entre 1°C y 5°C	2000	1 mes	
Actividad gamma	P	Refrigerar entre 1°C y 5°C	5000	2 días	
Iodo radiactivo	P	Refrigerar entre 1°C y 5°C	3000	2 días	Adicionar 2 mL a 4 mL de una solución de hipoclorito de sodio (10% por masa) por litro de muestra, asegurando un exceso de cloro libre.
Isótopos de Radón, Radio por formación de radón	VB	Refrigerar entre 1°C y 5°C	2000	2 días	Mínimo 4 semanas en desarrollo de los nucleidos de radio
Radio por otros métodos	P	Acidificar a pH 1 con HNO_3	2000	2 meses	Mínimo 4 semanas en desarrollo de los nucleidos de radio
		Enfriar entre 1°C y 5°C	2000	2 meses	
Estroncio radiactivo	P	Refrigerar entre 1°C y 5°C	1000	1 mes	Mínimo 2 semanas en desarrollo de itritium-90
Cesio radiactivo	P	Refrigerar entre 1°C y 5°C	5000	2 días	
Agua tritiada	P	Refrigerar entre	250	2 meses	La muestra es

		1°C y 5°C			destilada antes del análisis
Uranio	P	Acidificar a pH < 1 con HNO_3	2000	1 mes	
		Refrigerar entre 1°C y 5°C	2000	1 mes	
Plutonio	P	Acidificar a pH < 1 con HNO_3	2000	1 mes	
		Refrigerar entre 1°C y 5°C	2000	1 mes	

PRECAUCIÓN: Las precauciones de seguridad y protección dependen de la actividad de la muestra.

La contaminación de la muestra debe ser evitada, especialmente si la actividad de la muestra es muy baja. Algunos sitios de muestreo pueden tener actividad medible en el suelo o aire o en otras aguas distintas a las que han sido muestreadas. Los laboratorios, así como algunos objetos de uso doméstico, pueden contener material radiactivo.

Cuando la muestra se precipite, cualquier requerimiento adicional a esta tabla se da en la ISO5667-8. La recolecta de suficiente muestra puede requerir periodos de días, los tiempos de inicio y término y fechas y deben ser registrados. Debe ser añadido un registro de la precipitación en la recolecta para la estación de muestreo en un periodo apropiado. Se puede añadir un estabilizador o llevar a cabo una adición, si esto es apropiado para el parámetro a ser medido.

NOTA: Algunas botellas de plástico concentran las muestras lentamente en un periodo de muchos meses, ya que son ligeramente permeables al agua. También considerar los comentarios para el radón.

[a] P = Plástico [p. ej. polietileno, PTFE (politetrafluoroetileno), PVC (polivinil cloruro), PET (Polietileno tetraftalato)]
V = Vidrio
VB = Vidrio de borosilicato

8 VIGENCIA

La presente norma mexicana entrará en vigor 60 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el **Diario Oficial de la Federación**.

9 BIBLIOGRAFÍA

[1] ISO 5667-3: 1994, *Water quality –Sampling- Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples*.

[2] ISO 5667-8, *Water quality –Sampling- Part 8: Guidance on the sampling of wet deposition*

[3] ISO 10304-1, *Water quality- Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions- Part 1: Method for water with low contamination*.

[4] ANVM project 209 *Evaluation of preservation methods and maximum storage times for water samples*. Neaderlands Normalisatie-instituut (NEN), Delft, The Netherlands, 2001.

[5] *Standard Methods for the examination of waste water*, 20th edition, 1060-1, American Public Health Association (APHA) –American Water Works Association (AWWA) - American Water Environmental Federation (AWEF), 1998.

[6] Schwoerbel, J. *Methoden der Hydrobiologie*. “Süsswasserbiologie”, 3rd edition, Fischer Verlag, Stuttgart, 1980.

10 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma coincide totalmente con la Norma Internacional ISO 5667-3-2003.- Water quality -- Sampling -- Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples

México D.F., a

DR. FRANCISCO RAMOS GÓMEZ
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS

APÉNDICE INFORMATIVO

ANEXO A

Investigación holandesa sobre tiempos prolongados de preservación

A.1 Introducción

Los estudios que han sido llevados a cabo en Holanda durante 1999 y 2000 sobre los tiempos máximos de preservación se dan en la segunda edición de la ISO 5667-3 (ISO 5667-3:1994)[1].

Este trabajo fue financiado por la Fundación STOWA (acrónimo holandés para la Fundación de la Investigación aplicada sobre el manejo del agua y análisis de aguas residuales) y por el Ministerio de la Vivienda de los Países Bajos, Ordenación Territorial y el Medioambiente (VROM).

El proyecto incluyó los siguientes parámetros:

Estudio de gabinete y laboratorio

- DQO
- DBO
- Nitrógeno Kjeldahl
- Fosfato total
- Metales pesados (arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, níquel, zinc y mercurio)

Estudio solo de gabinete

- Nitratos
- Amonio
- Cloruro
- Compuestos organohalogenados extractables
- Compuestos organohalogenados volátiles
- Aceites minerales
- Compuestos aromáticos volátiles
- PAHs
- Pesticidas organoclorados y PCBs
- Fenoles (clorados)
- Pesticidas de nitrógeno- y fósforo-
- Fenil urea
- Ácidos clorofenoxy-carbónicos
- Carbamatos
- Ftalatos
- Grasas y Aceites
- Clorofila/Feofitina
- Compuestos organoestánicos

El estudio de gabinete incluyó revisión bibliográfica, encuestas entre laboratorios y un inventario de estándares internacionales. En el estudio de laboratorio, fueron

evaluadas las técnicas de preservación como se establece en la ISO 5667-3:1994, especialmente respecto a los tiempos máximos de preservación.

A.2 Estudio de Gabinete

Dentro del objetivo de este proyecto, se hizo una encuesta entre 25 laboratorios de calidad del agua regionales y gubernamentales, así como laboratorios comerciales, con respecto a las matrices aguas de desecho, aguas superficiales, sedimentos y lodos de desecho.

De las 18 encuestas regresadas, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El uso de las técnicas de preservación, materiales de empaque y almacenamiento de las muestras de agua utilizadas por laboratorios holandeses están de acuerdo con la ISO 5667-3:1994.
- Los tiempos máximos de preservación especificados en la ISO 5667-3:1994 no siempre se respetan debido a que en la práctica, los análisis no siempre son realizados dentro del tiempo máximo especificado en la ISO 5667-3:1994.
- Las técnicas de preservación establecidas en diferentes Estándares Internacionales son idénticas, excepto para mercurio (con respecto a la aplicación de un agente oxidante) y, en menor grado, el fosfato total. Sin embargo, existen diferencias en los tiempos máximos de preservación.
- Los métodos de preservación citados en la ISO 5667-3:1994 y los estándares de EUA se encuentran en la literatura. Existe una diferencia básica en el enfoque dado en los métodos de preservación. En los EUA, los preservadores son adicionados a la muestra cada vez que es posible, mientras que en ISO 5667-3:1994, se recomienda que se refrigeren las muestras y que sean llevadas a tiempos máximos de almacenamiento.
- Existe el suficiente sustento científico para verificar las técnicas de preservación establecidas en la ISO 5667-3:1994, excepto para algunos de los tiempos máximos de preservación.
- En Holanda, se permite la ultra congelación como un posible método de preservación y la técnica fue validada en un estudio de laboratorio.
- Para matrices de sedimentos y lodos de desechos, la refrigeración simple es aplicada generalmente como una técnica útil de preservación.
- Para la DBO, refrigerar por 24 h es generalmente aplicada como una técnica adecuada de preservación, aunque los estándares

internacionales y europeos establecen que el análisis debe iniciarse tan pronto como sea posible.

- Están disponibles los resultados validados para ciertas técnicas de preservación y tiempos máximos de almacenamiento. Basados en estos resultados, en algunos casos es conveniente usar una técnica alternativa de preservación con objeto de alcanzar un periodo largo de tiempo.

A.3 Estudio de Laboratorio

El estudio incluyó 10 muestras de agua, incluyendo muestras de aguas residuales y superficiales. El trabajó incluyó análisis de metales, siendo arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo, níquel, zinc y mercurio, y los parámetros DQO, DBO, nitrógeno Kjeldahl y fósforo total. Se investigaron todas las técnicas de preservación, establecidas en la ISO 5667-3, correspondientes a estos parámetros, incluyendo:

- Adición de ácido sulfúrico a pH < 2, refrigeración entre 2°C y 4°C, almacenando en la oscuridad; los parámetros DQO, nitrógeno Kjeldahl y fósforo total;
- Ultra congelación profunda a -18°C; parámetros DQO, DBO y nitrógeno Kjeldahl,
- Adición de ácido nítrico a pH < 2; parámetros metales pesados y mercurio,
- Adición de ácido nítrico a pH < 2, adición de $K_2Cr_2O_7$ (concentración final de 0,05%); parámetro mercurio.

El primer día, cada parámetro en cada sub muestra individual fue analizado 9 veces. Fueron calculadas la media y desviación estándar de cada parámetro. Las sub muestras almacenadas fueron analizadas en diferentes fechas pre determinadas durante 224 días. En varios intervalos, cada sub muestra fue analizada por duplicado. Los resultados de la prueba en cada intervalo fueron comparados con la media y la desviación estándar del día cero. El tiempo de preservación se consideró excedido cuando los resultados promedio de la prueba de la sub muestra almacenada difería de los resultados promedio de la prueba de la sub muestra del día cero por más de una desviación estándar.

Con las técnicas de congelación profunda y acidificación, se presentaba floculación y partículas, o la adsorción de estas partículas dentro de la pared del contenedor de la muestra. Este efecto puede dar origen a una desviación estándar alta en los resultados analíticos. Sin embargo, se puso atención extra en el sub

muestreo de las muestras almacenadas. El efecto difiere en intensidad para las botellas de vidrio y los vasos de polipropileno.

A.4 Conclusiones del estudio de Holanda

De los resultados del estudio de Holanda, se concluye que:

a) Las técnicas de preservación establecidas en ISO 5667-3:1994 son adecuadas y proporcionan tiempos largos de preservación que los establecidos en los estándares.

b) Las técnicas investigadas en este trabajo son adecuadas para preservar muestras durante un tiempo total de almacenamiento de 224 días con la excepción de los parámetros DBO y nitrógeno Kjeldahl, donde el tiempo máximo de preservación depende de la matriz de la muestra para muestras que contienen concentración de nitrógeno < 8 mg/L o una DBO < 50 mg/L.

c) Para muestras que contienen partículas, la técnica de preservación usada puede dar origen a discrepancias en los resultados analíticos. Esto es probablemente causado por las dificultades encontradas en el sub muestreo. El sub muestreo, por lo tanto, requiere de una atención extra detallada.

d) Vale la pena revisar la guía dada en esta parte de ISO 5667.