COLECTA, CONSERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS DE AGUA

1. INTRODUCCIÓN

Es prácticamente imposible preservar de manera completa e inequívoca las muestras acuosas. Independientemente del tipo de muestra, nunca se puede lograr la completa estabilidad de cada constituyente. En el mejor de los casos, las técnicas de preservación pueden únicamente retardar los cambios químicos y biológicos que inevitablemente continúan después de remover la muestra de la fuente.

1.1. Cambios químicos.

1.1.1. Ciertos cambios ocurren en la estructura química de los constituyentes, la cual es una función de las condiciones físicas.
1.1.2. Los cationes metálicos pueden precipitar como hidróxidos o pueden formar complejos con otros constituyentes.
1.1.3. Los cationes o aniones pueden cambiar los estados de valencia al estar sujetos a ciertas condiciones oxidantes o reductoras.
1.1.4. Otros constituyentes pueden disolverse o volatilizarse con el paso del tiempo
1.1.5. Los cationes metálicos tales como hierro o plomo pueden ser adsorbidos por la superficie del recipiente de almacenamiento (vidrio, plástico, cuarzo).

1.2. Cambios biológicos

1.2.1. Pueden cambiar la valencia de un elemento o de un radical.
1.2.2. Los constituyentes solubles pueden ser convertidos a materiales ligados orgánicamente en las estructuras celulares, o la ruptura celular puede resultar en la libración de material celular hacia la solución.
1.2.3. Los ciclos del nitrógeno y del fósforo son ejemplos de la influencia biológica en la composición de la muestra.

Por lo anterior y como regla general, se debe proceder a analizar las muestras lo más pronto posible después de ser colectadas. Esto es especialmente importante cuando se espera que la concentración de los analitos sea muy baja.

Los métodos de preservación de las muestras son relativamente limitados y generalmente intentan:

1) Retardar la acción biológica
1) Retardar la hidrólisis química de compuestos y complejos
2) Reducir la volatilidad de constituyentes
3) Reducir los efectos de adsorción por parte del material del envase.

Los métodos de preservación generalmente se limitan a:

1) Control de pH
2) Adiciones químicas
3) Refrigeración
4) Congelación.

2. RECOMENDACIONES GENERALES

2.1 Los envases para el muestreo deben de ser lavados de acuerdo con la técnica que más adelante se describe; además considerar el material de dichos envases dependiendo del tipo de muestra tomando en cuenta las recomendaciones de la Tabla 1 y es importante estimar una cantidad suficiente valorando el máximo posible de muestras, rupturas en los envases, duplicados, blancos, más un 5% extra.

2.2 Los preservadores deben de ser de buena calidad (reactivos de alta pureza) para descartar que estos puedan ser una fuente de contaminación. Considere que muchos preservadores pueden causar quemaduras en ojos y la piel, y tienen que ser manejados con cuidado.

2.3 Los preservadores se agregarán directamente en campo y ya con la muestra en el envase.

2.4 Las botellas para muestras deben ser etiquetadas con: la clave del sitio muestreado, fecha, personal que muestreo, el tipo de químicos (preservadores) usados, si se filtró o no y el tipo de análisis a realizarse. También es recomendable colocar la clave del sitio en la tapa de la muestra y sellar la muestra con Parafilm.

2.5 Las hieleras usadas para el transporte de las muestras tienen que ser lo suficientemente grandes para almacenar envases, materiales de empaque y hielo ya que la temperatura mínima recomendada de almacenamiento es de 4°C. Nunca almacene las hieleras y envases cerca de solventes, combustible u otras fuentes de contaminación o combustión. En tiempo caluroso, mantenga las hieleras y muestras en la sombra.

2.6 Si usted está muestreando para la presencia de metales, no use equipos de muestreo con componentes de metales.

2.7 Todos los equipos y los recipientes usados en la colecta de la muestra y cualquier otro material que esté en contacto con la muestra deben ser lavados cuidadosamente con el siguiente procedimiento antes de ser usados:

1. Lave el material con detergente sin fosfatos DELET
2. Enjuague con agua destilada;
3. Enjuague con una solución al 10% de ácido nítrico;
4. Enjuague tres veces con agua desionizada

2.8 Obtención de muestras de Control de Calidad (QA/QC)

2.8.1 Blancos de campo. Este blanco es preparado en la estación de muestreo, llenando un recipiente con agua desionizada, que se etiqueta, empaqueta, sella y se envía al laboratorio con las otras muestras. El recipiente debe tener las mismas características y debe haber pasado por el mismo procedimiento de limpieza que los recipientes empleados para colectar las muestras. Este blanco se usa para investigar la contaminación durante la colecta y envío de las muestras. El laboratorio requiere un blanco de campo por cada día del muestreo.

2.8.2 Muestras Duplicadas. Se usan para verificar la precisión de la colecta de campo o el análisis de laboratorio. Se colectan las duplicadas en una cantidad de una en cada diez o 10% al día, lo que sea más grande.

2.9 Envuelva y empaque las muestras con seguridad para que los envases de muestra no se rompan en camino al laboratorio. Asegúrese de empacar los blancos en la misma manera de las demás.

2.10 No se debe comer, beber y fumar cerca del lugar de muestreo o en el laboratorio.

3. CONSERVACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE METALES

Para la determinación de elementos traza, la contaminación y las pérdidas son de gran importancia, por lo cual se debe poner especial atención en la limpieza de equipos y recipientes, así como durante la colecta y tratamiento de las muestras. Como fuentes de potencial contaminación se pueden considerar el polvo en el ambiente del laboratorio, las impurezas en los reactivos y las impurezas en los aparatos que entran en contacto con la muestra. Los recipientes en que se almacenan las muestras pueden introducir errores positivos o negativos en la determinación de metales traza por (a) contribución de contaminantes por lixiviación o desorpción de la superficie; y (b) al reducir la concentración por adsorción en las paredes.
Antes de colectar una muestra acuosa se debe decidir el tipo de análisis requerido de tal manera que se puedan tomar los pasos apropiados de conservación y pre-tratamiento. En la Tabla 1 se presenta información sobre el tipo de recipiente, tiempo máximo de almacenamiento y procedimientos de conservación de muestras.

3.1 Para el análisis de metales disueltos:

3.1.1 Filtrar la muestra directamente en el sitio de muestreo tan pronto como sea posible usando un dispositivo plástico de filtrado con vacío o presión, el cual contenga un soporte para filtro de plástico o TFE y un filtro de membrana (policarbonato o acetato de celulosa) prelavado y con diámetro de poro de 0.40-0.45μ.

3.1.2 Hacer una acondicionamiento previo del filtro y del dispositivo de filtro, filtrando una porción de la muestra (50-100 mL) y enjuagando 3 veces la botella de filtrado con esta porción; descarte el filtrado y colecte el volumen requerido.

3.1.3 El filtrado se debe acidificar inmediatamente después de la filtración con ácido nítrico concentrado hasta obtener un pH<2 (asegúrese que el reactivo utilizado no contenga el elemento a analizar en concentraciones que puedan afectar la determinación).

3.1.4 Si en el *blanco de campo* en encuentran concentraciones significativas de metales, se deben remojar los porta filtros en HCl 0.5N o HNO_3 1+1 y enjuagar con agua desionizada antes de volverlos a usar.

3.1.5 Si se pretende analizar cromo hexavalente, antes de acidificar la muestra se debe colectar una porción de filtrado en otro recipiente. Este analito se debe determinar lo más pronto posible.

3.1.6 Se debe comprobar el pH de todas las muestras acuosas inmediatamente antes de tomar la alícuota para el análisis, para asegurar que la muestra ha sido conservada apropiadamente. Si por alguna razón, tal como alta alcalinidad, se verifica que la muestra tiene pH > 2, se debe añadir más ácido y la muestra se debe conservar 16 horas hasta que se verifique que tiene pH < 2.

3.1.7 Estas muestras no requieren de tratamiento adicional y pueden ser analizadas directamente.

NOTA: Si se forma un precipitado después de la acidificación, la muestra debe ser digerida con ácido diluido antes de su análisis.

3.2 Para el análisis de metales totales y metales recuperables totales

3.2.1 Para la conservación adecuada, las muestras **no** son filtradas, sino acidificadas al momento de la colecta con ácido nítrico (1+1) a pH < 2. La conservación debe ser hecha al momento de colectar la muestra. Después de acidificarla, la muestra se debe mezclar y conservar por 16 horas. (Normalmente, 3 mL de ácido nítrico (1+1) por litro de muestra es suficiente para la mayoría de las muestras ambientales y potables).

3.2.2 Se debe comprobar el pH de todas las muestras acuosas inmediatamente antes de tomar la alícuota para su procesamiento y análisis, para asegurar que la muestra ha sido conservada apropiadamente. Si por alguna razón, tal como alta alcalinidad, se verifica que la muestra tiene pH > 2, se debe añadir más ácido y la muestra se debe conservar 16 horas hasta que se verifique que tiene pH < 2.

3.2.3 Las muestras conservadas adecuadamente en ácido se pueden almacenar hasta 6 meses antes del análisis.

3.2.4 Estas muestras deben ser sometidas a un proceso de digestión usando el método adecuado.

3.3 Para el análisis de metales suspendidos

3.3.1 Un volumen representativo de la muestra **no** acidificada se debe filtrar utilizando un filtro de membrana de 0.45 micras. Registre el volumen filtrado y transfiera el filtro de membrana a un matraz Griffin.

3.3.2 Proceder a la digestión del material colectado en el filtro usando el método adecuado.

4.0 CONSERVACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE ANIONES

1.1 Filtrar la muestra directamente en el sitio de muestreo tan pronto como sea posible usando un dispositivo plástico de filtrado con vacío o presión, el cual contenga un soporte para filtro de plástico o TFE y un filtro de membrana (policarbonato o acetato de celulosa) prelavado y con diámetro de poro de 0.40-0.45µ. Se colecta un volumen representativo de la muestra, el cual dependerá del número de aniones a determinar.

1.2 Las muestras para análisis de aniones **no** deben ser acidificadas.

1.3 El tipo de material de los recipientes usados y el tiempo máximo de almacenamiento se pueden consultar en la Tabla 1.

1.4 Para el análisis de nitratos se recomienda analizar las muestras inmediatamente después de la colecta debido a que la degradación biológica puede afectar la concentración de nitratos.

1.5 Si no es posible realizar el análisis en campo, las muestras pueden ser tratadas para inhibir el crecimiento biológico con una solución preservadora que debe ser añadida a las muestras al momento de ser colectadas. Preparar una solución 1M de ácido bórico disolviendo 6.2 g de ácido bórico en 100 mL del agua hirviendo. Añadir 1 mL de solución preservadora a 100 mL de muestra para prevenir la degradación biológica de las soluciones.

1.6 Estas muestras pueden ser analizadas directamente.

5.0 BIBLIOGRAFÍA

Arizona Water Research Center, 1995, Manual de Campo para el muestreo de la calidad del agua. 56 p.

Centro Nacional de Metrología (CENAM), 1944, Manual de Buenas Prácticas de Laboratorio: Centro Nacional de Metrología (CENAM), Publicación Técnica CNM-MRD-PT-008.

Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. (eds.), 1992, Standard Methods for the examination of water and wastewater: USA, Washington, American Public Health Association, 18 th Edition.

Environmental Protection Agency (EPA), 1983, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes: Washington, USA, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Method EPA-600/4-79-020, 552 p.

Tabla 1. Tipo de recipientes, volumen mínimo requerido, medidas de preservación y tiempos máximos de almacenamiento recomendados para muestras destinadas a la determinación de analitos inorgánicos en muestras acuosas.

TIPO DE ANÁLISIS	TIPO DE RECIPIENTE	VOLUMEN REQUERIDO	PRESERVACIÓN	TIEMPO MÁXIMO DE ALMACENAMIENTO
Analitos disueltos	Polipropileno (HDPE)	30 ml por analito	Filtrar en el sitio de recolección, acidificar con HNO_3 conc. a pH<2 Temp. 4°C	6 meses
Analitos totales	Polipropileno (HDPE)	50 mL	Acidificar con HNO_3 conc. a pH<2 Temp. 4°C	6 meses
Analitos suspendidos	Polipropileno (HDPE)	50 mL	Filtrar en el sitio de recolección. Temp. 4°C	6 meses
Cloruros	Vidrio o Polietileno	50 mL	No requiere	28 días
Fluoruros	Polietileno	50 mL	No requiere	28 días
Nitratos	Vidrio o Polietileno	50 mL	Analizar lo más pronto posible	48 horas
Yoduro	Vidrio o Polietileno	50 mL	Analizar inmediatamente	25 minutos
Sulfatos	Vidrio o Polietileno	50 mL	Refrigeración	28 días