



NORMA MEXICANA

NMX-AA-105-SCFI-2014

**SUELOS – HIDROCARBUROS FRACCIÓN LIGERA POR
CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTORES DE
IONIZACIÓN DE FLAMA O ESPECTROMETRÍA DE MASAS
(CANCELA A LA NMX-AA-105-SCFI-2008)**

**SOILS – LIGHT FRACTION HYDROCARBONS BY GAS
CHROMATOGRAPHY USING FLAME IONIZATION OR MASS
SPECTROMETRY DETECTORS**

PREFACIO

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

- ALS-INDEQUIM, S.A. DE C.V.
- ASOCIACIÓN NACIONAL DE RESTAURADORES AMBIENTALES, A.C.
- CÁMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE TRANSFORMACIÓN
- CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN Y CAPACITACIÓN AMBIENTAL
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- CONTROL QUÍMICO NOVAMANN INTERNACIONAL, S. A. DE C.V.
- ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACIÓN, A.C.
- GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL
Secretaría del Medio Ambiente
- INGENIERÍA DE CONTROL AMBIENTAL Y SANEAMIENTO, S.A. DE C.V.
- INTERTEK TESTING SERVICES DE MÉXICO, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO ABC QUÍMICA INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICOS CIATEC, A.C.
- LABORATORIO SAS, S. A. DE C. V.
- PETRÓLEOS MEXICANOS
- PROCURADURÍA FEDERAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S. A. DE C.V.
- SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

NMX-AA-105-SCFI-2014

- TECNOLOGÍA AMBIENTAL Y SERVICIOS INTEGRALES, S.A. DE C.V.
- TECNOLOGÍA DEL AMBIENTE, S.A. DE C.V.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Instituto de Ingeniería

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo		Página
0	INTRODUCCIÓN	1
1	OBJETIVO	2
2	CAMPO DE APLICACIÓN	2
3	RESUMEN	3
4	REFERENCIAS	3
5	DEFINICIONES	4
6	ACRÓNIMOS	5
7	SEGURIDAD	5
8	EQUIPO Y MATERIALES	6
9	REACTIVOS Y MATERIALES DE REFERENCIA	11
10	RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	14
11	CONTROL DE CALIDAD	15
12	PROCEDIMIENTO	19
13	CÁLCULOS	30
14	MANEJO DE RESIDUOS	33
	Apéndice Normativo A	34
15	VIGENCIA	35
16	BIBLIOGRAFÍA	35
17	CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES	36

NORMA MEXICANA

NMX-AA-105-SCFI-2014

SUELOS – HIDROCARBUROS FRACCIÓN LIGERA POR CROMATOGRFÍA DE GASES CON DETECTORES DE IONIZACIÓN DE FLAMA O ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CANCELA A LA NMX-AA-105-SCFI-2008)

SOILS – LIGHT FRACTION HYDROCARBONS BY GAS CHROMATOGRAPHY USING FLAME IONIZATION OR MASS SPECTROMETRY DETECTORS

0 INTRODUCCIÓN

Los derrames de hidrocarburos, por las sustancias que involucran, pueden poner en peligro la integridad de los ecosistemas, así como la preservación de los recursos naturales, en los lugares donde se producen.

Cuando un derrame de hidrocarburos permanece sin ser atendido, puede causar daños constantes y crecientes al suelo y a otros recursos naturales.

Para dar certidumbre jurídica a los responsables de la remediación de suelos contaminados y asegurar sus resultados, el 10 de septiembre de 2013, se publicó en el Diario Oficial de la Federación, la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación.

Dicha norma presenta, como Anexo, los resúmenes de los métodos analíticos publicados por la United States Environmental Protection Agency (USEPA) para evaluar las concentraciones de hidrocarburos en el suelo.

Sin embargo, estos métodos pueden ser interpretados en forma diferente, por lo que es necesario proporcionar a los laboratorios en México, los elementos que les permitan generar resultados homogéneos y confiables, así como acreditarse y aprobarse ante los organismos y dependencias autorizados para tal fin. Para ello, y para apoyar el cumplimiento y la verificación de la norma NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 o sus actualizaciones, se publicó, el 14 de marzo de 2008, en el Diario Oficial de la Federación, la Declaratoria de vigencia de la norma mexicana NMX-AA-105-SCFI-2008 Suelos - Hidrocarburos fracción ligera por cromatografía de gases con detectores de ionización de flama o espectrometría de masas.

La norma mexicana NMX-AA-105-SCFI-2008 incluye el método para el análisis de los Hidrocarburos Fracción Ligera (HFL), una estructura común para la cromatografía y describe en los apartados específicos los detalles técnicos necesarios para el uso de detectores de ionización de flama (DIF) y espectrometría de masas (EM) a partir de las referencias EPA 8015C, 2000 y EPA 8260B, 1996.

La modificación a dicha norma mexicana obedece a la necesidad de realizar correcciones técnicas sobre la temperatura de congelación y del tiempo máximo de conservación de las muestras, con el fin de dar mayor precisión a la norma; así como, de revisar la nomenclatura de las unidades de medida.

Durante el desarrollo del método se recomienda que el laboratorio no omita ninguna de las especificaciones establecidas en el mismo.

1 OBJETIVO

- 1.1** Esta norma mexicana describe el método para determinar hidrocarburos fracción ligera en suelos. Los compuestos a determinar son los siguientes: Hidrocarburos Fracción Ligera que cubran el intervalo de átomos de carbono de C₅ a C₁₀.

2 CAMPO DE APLICACIÓN

- 2.1** Esta norma mexicana aplica a los laboratorios de pruebas en el territorio nacional, que pretendan obtener la acreditación y aprobación de las autoridades correspondientes, con el fin de proporcionar el servicio a terceros para la evaluación de la conformidad de la norma NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 (véase 4 Referencias), respecto de los Hidrocarburos Fracción Ligera en suelos.

3 RESUMEN

Para realizar este método se deben utilizar las siguientes técnicas de introducción de muestra, acopladas al sistema de Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Flama (CG/DIF) o al sistema de Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas (CG/EM): Purga y Trampa Sistema Abierto (EPA 5030B, 1996) y Purga y Trampa Sistema Cerrado (EPA 5035A, 2002).

El método describe los procesos para la introducción de muestra por los dos sistemas de purga y trampa (PyT) y para el análisis de Hidrocarburos Fracción Ligera con detectores de CG/DIF y CG/EM.

El análisis de Hidrocarburos Fracción Ligera cubre el intervalo de átomos de carbono de C_5 a C_{10} , en su mayoría compuestos volátiles. La determinación cuantitativa se realiza por CG/DIF o CG/EM, obteniendo como resultado un perfil de picos cuya separación está en función de los pesos moleculares de los hidrocarburos presentes. Se realiza una extracción de la muestra mediante la técnica de purga y trampa (PyT) utilizando cualquiera de los sistemas de introducción (sistema abierto o sistema cerrado), los cuales tienen como objetivo principal evitar la pérdida de los hidrocarburos por volatilización. Cualquiera de los sistemas de introducción va acoplado al cromatógrafo, con la finalidad de introducir los hidrocarburos directamente a la columna de separación inmediatamente después de haber sido extraídos del suelo.

El intervalo de trabajo para determinar Hidrocarburos Fracción Ligera (HFL) en suelos estará en función de los límites máximos permisibles (LMP) para la norma NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 (véase 4 Referencias), y de la técnica utilizada de introducción de la muestra (análisis directo o extracción).

El límite de cuantificación del método deberá estar al menos 10 veces por debajo del LMP de la norma citada.

4 REFERENCIAS

Para la correcta aplicación de la presente norma mexicana, se debe consultar la siguiente norma oficial mexicana vigente o las que las sustituya:

- NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación,

publicada en el Diario Oficial de la Federación el 10 de septiembre de 2013.

5 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma se establecen las siguientes definiciones:

5.1 Blanco de campo:

Muestra de suelo natural o sintético, libre de los analitos de interés, suelo o matriz equivalente que es colocada en un envase para muestra en el laboratorio, empacada para el muestreo y tratada como una muestra en todos los aspectos, incluyendo el contacto con los equipos de campo y expuesta a las condiciones del sitio de muestreo, almacenaje, preservación y a todos los procedimientos analíticos.

5.2 Límite de cuantificación del método (LCM):

Es la menor concentración de un analito en una muestra, la cual puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

5.3 Límite de detección del método (LDM):

Es la mínima concentración de un analito en una muestra, la cual puede ser detectada con un 99 % de confianza de que el analito es mayor a cero, pero no necesariamente cuantificada y se determina del análisis de una muestra en una matriz determinada que contenga al analito, bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

5.4 Muestra de control de calidad:

Muestra sintética tratada bajo las mismas condiciones del procedimiento, que contiene una concentración conocida de los compuestos de interés. Se usa para evaluar el desempeño del laboratorio.

5.5 Muestra adicionada:

Es una muestra real preparada adicionando una concentración conocida del analito de interés, la cual es llevada a través de todo el proceso analítico. Se utiliza para evaluar interferencias de matriz.

6 ACRÓNIMOS

Para los propósitos de esta norma se establecen los siguientes acrónimos:

- 6.1 **CG:** Cromatografía de Gases/Cromatógrafo de Gases
- 6.2 **CG / DIF:** Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Flama
- 6.3 **CG / EM:** Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas
- 6.4 **DI:** Diámetro Interno
- 6.5 **% D:** por ciento de la Diferencia
- 6.6 **DER:** Desviación Estándar Relativa
- 6.7 **DIF:** Detector de Ionización de Flama
- 6.8 **DPR:** Diferencia Porcentual Relativa
- 6.9 **EM:** Espectrometría de Masas/Espectrómetro de Masas
- 6.10 **HFL:** Hidrocarburos Fracción Ligera
- 6.11 **LMP:** Límite Máximo Permisible
- 6.12 **PTFE:** PoliTetraFluoroEtileno o Teflón
- 6.13 **PyT:** Purga y Trampa
- 6.14 **USEPA:** United States Environmental Protection Agency
- 6.15 **u:** Unidad de Masa Atómica

7 SEGURIDAD

- 7.1 Este método no menciona todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las

sustancias químicas especificadas en el método. Se debe tener un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad, el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.

- 7.2** La carcinogenicidad de todos los reactivos no ha sido determinada con precisión; sin embargo, cada sustancia química debe ser tratada como de potencial peligro a la salud. La exposición a estas sustancias químicas debe ser reducida al menor nivel posible.
- 7.3** Las muestras de suelo de composición desconocida pueden contener concentraciones altas de compuestos volátiles tóxicos. Los contenedores deben abrirse en campana de extracción y manejarse con guantes.
- 7.4** Cuando se trabaje con alguna de las sustancias químicas descritas en esta norma, deben aplicarse las medidas de seguridad apropiadas. Usar ropa y equipo de protección como: batas, guantes, mascarilla, lentes de seguridad y zapatos de seguridad.

8 EQUIPO Y MATERIALES

8.1 Dispositivo de purga y trampa sistema abierto

El sistema deberá constar de una unidad en la que se pueden adicionar, de forma manual o automática, estándares *surrogados*, una cantidad conocida de los analitos de interés a la matriz, a las muestras que se encuentran en viales en volúmenes apropiados, por ejemplo de 5 mL o 25 mL, así como, transferir la muestra al dispositivo de purga, el cual libera los HFL usando una fuente de gas inerte y también los atrapa para posteriormente desorberlos e introducirlos al cromatógrafo de gases. Tales sistemas se encuentran disponibles comercialmente y deberán cumplir las siguientes especificaciones:

NOTA 1: Para fines de esta norma se utiliza el término de *surrogado* debido a que es el que se usa comúnmente en la rama analítica y puede ser entendido con mayor facilidad, en lugar de subrogado que es el término correcto en español.

- 8.1.1** La cámara de purga recomendada está diseñada para aceptar muestras de 5 mL con una columna de agua como mínimo de 3 cm de profundidad. El espacio libre o superior (*headspace*) gaseoso entre la columna de agua y la trampa debe tener un volumen total de al menos 15 mL. El gas de purga debe pasar a

través de la columna de agua como burbujas finamente divididas con un diámetro mínimo de 3 mm en el origen de la salida del gas. El gas de purga debe introducirse a no más de 5 mm de la base de la columna de agua. Se pueden usar otros sistemas de purga, si se demuestra que su desempeño es adecuado.

El sistema de purga y trampa debe estar ensamblado como una unidad separada y puede acoplarse al cromatógrafo de gases.

8.2 Dispositivo de purga y trampa sistema cerrado

El sistema de purga y trampa debe constar de una unidad que automáticamente añade agua, estándares internos y *surrogados* a un vial que contiene la muestra y que purga los HFL a través de un flujo de gas inerte, mientras se agita el contenido del vial, atrapando también los HFL liberados para su posterior desorción en el cromatógrafo de gases. Tales sistemas están disponibles comercialmente y deberán cumplir las siguientes especificaciones:

8.2.1 El dispositivo de purga debe ser capaz de aceptar un vial lo suficientemente largo como para contener 5 g de muestra, además de una barra magnética de agitación y 10 mL de agua, calentar el vial que contiene el suelo a 40 °C y mantenerlo a esta temperatura mientras el gas inerte de purga pasa a través de la muestra y se atrapan los vapores desplazados del espacio libre o superior (*headspace*). Los analitos purgados deben transferirse cuantitativamente a una trampa de adsorción. La trampa debe ser capaz de transferir los HFL adsorbidos al cromatógrafo de gases.

8.3 Cromatógrafo de gases (CG)

El cromatógrafo de gases (CG) deberá estar equipado para inyección *split/splitless*, con controladores de flujo, de modo que la velocidad de flujo en la columna permanezca constante durante toda la desorción y el programa de temperatura de operación. Para algunas configuraciones de la columna, el horno deberá enfriarse al menos a 35 °C, por lo tanto, podría ser necesario un controlador de temperatura criogénico o subambiente.

8.4 Detector de Ionización de Flama (DIF)

El DIF debe constar de un *jet* adecuado para columnas capilares. Dicho detector tiene la función de hacer pasar la muestra con el gas acarreador de la

columna a una flama formada por aire e hidrógeno en el *jet*. Dicha flama por si sola crea ciertos iones, pero cuando un compuesto orgánico es quemado, se da un incremento en los iones producidos. Una polarización de voltaje atrae estos iones hacia el colector localizado cerca de la flama. La corriente producida es proporcional a la cantidad de muestra quemada.

Esta corriente es medida por un electrómetro que la convierte a forma digital y la envía a un aparato de salida en forma de pico.

8.5 Espectrómetro de masas (EM)

El espectrómetro de masas deberá ser capaz de hacer barridos de 35 a 300 u cada 2 s o menos, usando 70 electrón volts (eV) de energía nominal en el modo de ionización por impacto electrónico. El espectrómetro debe ser capaz de producir espectros de masas para el compuesto 4-bromofluorobenceno (BFB) cuando se inyectan de 5 ng – 50 ng al cromatógrafo de gases (CG/EM).

Nota 2: El símbolo “uma” ya no se emplea, se sustituyó por “u” que es la unidad de masa atómica unificada.

8.5.1 El espectrómetro de masas con analizador de trampa iónica puede ser usado si éste es capaz de realizar una modulación axial para reducir reacciones de ión-molécula y pueda producir espectros similares a los obtenidos por impacto electrónico como espectros que correspondan con los disponibles en la biblioteca. En un espectrómetro de masas de trampa iónica, dado que las reacciones de ión-molécula con agua y metanol pueden producir interferencias que coeluyan con clorometano y cloroetano, el pico base para estos dos analitos será en una m/z 49. Este ión puede ser usado como ión de cuantificación en este caso. El espectrómetro de masas debe ser capaz de producir un espectro de masas para BFB el cual debe cumplir con el criterio de la tabla 2.

8.5.2 Interface CG/EM: La interface debe acoplarse de forma directa mediante la inserción de la columna en el espectrómetro de masas, que es generalmente usado para columnas de 0,25 mm – 0,32 mm de diámetro interno (DI).

8.6 Sistema de datos

Se debe contar con un sistema informático que permita la adquisición y el almacenamiento continuo, en un medio de lectura automatizado, de todos los espectros o cromatogramas obtenidos a lo largo del programa de análisis.

8.7 Columna de cromatografía sugerida

- 8.7.1 Columna 1. Columna capilar de 60 m x 0,75 mm D.I., cubierta con VOCOL, con una película de 1,5 μm de espesor, o equivalente.
- 8.7.2 Columna 2. Columna capilar de 30 - 75 m x 0,53 mm D.I., cubierta con DB-624, con una película de 3 μm de espesor o equivalente.
- 8.7.3 Pueden ser empleadas otras columnas de dimensiones diferentes, siempre y cuando el analista puede demostrar un desempeño aceptable para la misma aplicación.

8.8 Trampas

En este método se pueden emplear diferentes tipos de trampas y de material adsorbente.

Cualquier trampa utilizada debe demostrar su capacidad de adsorción y desorción, características que deben cumplir con los límites de cuantificación de todos los hidrocarburos fracción ligera, así como, con los requisitos de control de calidad establecidos en el método EPA 8000 B (1996), sección 7 y el EPA 8260 (1996), sección 8. La trampa debe ser capaz de desorber al último compuesto en eluir.

El acondicionamiento de la trampa deberá ser de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

Antes de iniciar los análisis, la trampa debe ser acondicionada por 30 min a 180 °C con venteo o de acuerdo a las recomendaciones del fabricante.

- 8.8.1 Materiales de empaque para trampas para el sistema abierto y cerrado
 - Polímero, óxido de 2,6 difenileno malla 60/80, grado cromatográfico (Tenax CG o equivalente).

- Empaque de metil-silicona OV-1 (3 %) sobre malla 60/80, o equivalente.
- Sílica gel malla 35/60, grado 15 o equivalente.
- Carbón activado pasado a través de una malla 26.

8.8.2 Materiales alternativos para trampas

Se pueden utilizar materiales como la malla molecular de carbono hidrofóbico y el negro de humo grafitado o combinaciones de estos materiales, los cuales han demostrado que proporcionan propiedades de retención similares a las trampas de Tenax/sílica gel/carbón, siempre que las características de adsorción y desorción obtenidas logren la precisión y sensibilidad equivalente o mayor a la que establece el método, en comparación al desempeño apropiado para la aplicación requerida.

Los siguientes materiales alternativos han demostrado ser viables para la mayoría de los compuestos de interés en esta norma.

- 7,6 cm Carbopack™ B/1,3 cm Carbosieve™ S-III.
- VOCARB 3000- 10,0 cm Carbopack™ B/6,0 cm Carboxin™ 1000/1,0 cm Carboxin™ 1001.
- VOCARB 4000 – 8,5 cm Carbopack™ C/10 cm Carbopack™ B/6,0 cm Carboxin™ 1000/1,0 cm Carboxin™ 1001.

Estas combinaciones requieren un calentamiento a una temperatura de desorción entre 245 – 270 °C; se sugiere seguir las instrucciones del fabricante, con el fin de aumentar la vida útil de la trampa.

NOTA 3: Incluso las trampas nuevas pueden contaminarse antes de su primer uso por vapores en el aire. Estos materiales altamente adsorbentes deben mantenerse totalmente sellados en un área con la mínima contaminación de vapores de compuestos orgánicos. Se deben seguir los mismos cuidados que los utilizados para las trampas del sistema de purga y trampa abierta.

8.8.3 Viales de vidrio de 40 mL, con tapas y *septa* de silicón recubiertos con PTFE (PoliTetraFluoroEtileno o Teflón), para la colección de muestras y para la determinación de la masa seca.

8.9 Micro jeringas de 10 µL, 25 µL, 100 µL, 250 µL, 500 µL y 1000 µL.

- 8.10 Jeringas de 5 mL y 25 mL con válvula de dos vías y terminación *Luer*, aplicable al dispositivo de purga.
- 8.11 Jeringas herméticas (*gas-tight*) de 5 mL, 10 mL, ó 25 mL o equivalente.
- 8.12 Balanza analítica con una sensibilidad mínima de 0,000 1 g.
- 8.13 Barras de agitación magnética pueden ser usadas alternativamente, siempre y cuando sean recubiertas con PTFE del tamaño apropiado para entrar en los viales de las muestras. Las barras magnéticas pueden ser reusadas siempre y cuando se tenga la seguridad de que éstas han sido limpiadas apropiadamente entre cada uso de muestra.
- 8.14 Viales para el automuestreador del CG.
- 8.15 Pipetas Pasteur desechables.
- 8.16 Matraces volumétricos clase A de diferentes capacidades.
- 8.17 Espátula de acero inoxidable.

9 REACTIVOS Y MATERIALES DE REFERENCIA

En todas las pruebas se deben usar disolventes grado reactivo a menos que se indique otra cosa. Se pueden usar otros grados de pureza si se asegura que no disminuye la exactitud de la determinación.

- 9.1 Agua grado reactivo: agua libre de compuestos orgánicos volátiles.
- 9.2 Metanol CH₃OH. Libre de interferencias orgánicas volátiles.
- 9.3 Materiales de referencia certificados para Hidrocarburos Fracción Ligera.
 - 9.3.1 Disoluciones iniciales (primarias). Éstas deben ser preparadas en metanol gravimétricamente o volumétricamente (siempre y cuando se cuente con material calibrado y/o verificado), según sea el caso, a partir de materiales de referencia certificados (MRC) puros o de aquellos adquiridos como mezclas.

- 9.3.1.1** Pueden usarse disoluciones comerciales de concentración acorde al intervalo de medición. Transferir las disoluciones a un vial cuya tapa tenga *septa* de teflón. Almacenar con un mínimo de espacio libre y protegido de la luz a temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, o seguir las especificaciones del fabricante. Las disoluciones deben usarse frescas, tan pronto como el analista las haya preparado, para evitar la evaporación de los compuestos volátiles
- 9.3.1.2** Las diluciones preparadas a partir de materiales de referencia en estado líquido deberán ser monitoreadas frecuentemente para asegurar su integridad y en caso necesario, remplazarlas de acuerdo a los criterios de controles de calidad de esta norma.
- 9.3.2** Disoluciones de trabajo (secundarias). Usar las disoluciones iniciales (inciso 9.4.1), que contengan los compuestos de interés y diluir con metanol. Almacenarlas en refrigeración. Verificar en cada análisis la presencia de signos evaporación y/o de degradación.
- 9.4** Estándares *surrogados*:
- 9.4.1** Si el análisis se va a realizar en el detector DIF, se recomienda utilizar como *surrogado* el fluorobenceno.
- 9.4.2** Para el caso de que se utilice el detector de espectrometría de masas, los *surrogados* recomendados son: tolueno-d8, 4-bromofluorobenceno y 1,2-dicloroetano-d4.
- 9.4.3** Es posible usar otros compuestos como *surrogados* dependiendo de los requerimientos del análisis.
- 9.5** La cuantificación se realiza empleando la técnica de estándar externo por suma de áreas.
- 9.6** Estándar 4-bromofluorobenceno (BFB).- En el caso de análisis por espectrometría de masas se debe preparar una disolución estándar de 25 ng/ μL de BFB en metanol para la verificación de afinación del equipo.

9.7 Disoluciones de calibración

Preparar disoluciones de calibración a partir de las disoluciones iniciales (primarias) o de trabajo (secundarias), que simulen una gasolina, de acuerdo a las concentraciones requeridas (ver tabla 1).

Cuando exista producto libre, éste deberá entregarse junto con la muestra para preparar la curva de calibración y cuantificar la cantidad de producto derramado.

NOTA 4: En este caso preparar una disolución para establecer la ventana de tiempos de retención.

TABLA 1. Disolución patrón de calibración para los hidrocarburos fracción ligera (en metanol)

Compuesto	Concentración (mg/L)
Pentano	100
2 - metilpentano	100
MTBE	100
2, 2, 4 - trimetilpentano	100
Benceno	100
Tolueno	100
n - nonano	100
n - decano	100
Etilbenceno	100
m, p, o - xilenos	300
1, 2, 4 - trimetilbenceno	100
n - butilciclohexano	100
Naftaleno	100
Total	1 500

9.7.1 Disoluciones para la calibración inicial (primaria)

Se deben preparar un mínimo de cinco niveles de concentración a partir de la disolución inicial (primaria) o de trabajo (secundaria) que se encuentra en metanol. Preparar estas disoluciones en agua libre de compuestos orgánicos.

9.7.2 Disolución de estándares de verificación de la curva de calibración

Se debe preparar a una concentración cercana al punto medio de la curva de calibración inicial.

9.7.3 Disoluciones de estándares para matrices adicionadas y para muestras control de laboratorio

Estas disoluciones se deben preparar a partir de compuestos orgánicos, los cuales deberán ser representativos a los que son investigados (ver tabla 1). Si el cliente lo solicita y presenta el producto libre derramado, la calibración se puede hacer con éste.

NOTA 5: El laboratorio deberá asegurar que los reactivos y disolventes utilizados en esta prueba no presenten concentraciones iguales o superiores al límite de detección del método.

10 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

10.1 Para recolectar, preservar y almacenar muestras se deben utilizar cartuchos con contratapa o sello de PTFE, que aseguren la integridad de las muestras hasta su análisis. Cuando la consistencia de la muestra no permita el uso de cartucho, se permitirá el uso de frascos de vidrio de boca ancha, con contratapa o sello de PTFE.

10.2 Colección de la muestra

Se debe colectar la muestra de acuerdo a los procedimientos del plan de muestreo. Cualquier procedimiento de muestreo debe evitar al máximo la pérdida de compuestos volátiles. Pueden usarse algunas técnicas para transferir una muestra por una abertura relativamente estrecha a un vial que contendrá el suelo. Cuando se manejen viales con pesos tarados se deberán usar siempre guantes.

10.2.1 El laboratorio debe asegurarse de contar con la cantidad necesaria de muestra para el análisis y cumplir con los requerimientos de control de calidad, así como para la determinación de masa seca.

10.2.2 Con el fin de poder realizar la repetición del análisis, en caso de ser necesario, se sugiere contar al menos con una muestra adicional para el análisis, la cual debe tomarse del mismo estrato de suelo que ha sido muestreado, el cual deberá ser llenado simultáneamente en dos frascos, en el mismo lugar de suelo donde se colectó la muestra original.

10.3 Preservación, manejo y transporte de la muestra

10.3.1 Desde la toma de muestra y durante el transporte, todas las muestras para análisis de compuestos volátiles deben preservarse a 4 ± 2 °C; asimismo deben ser empacadas en contenedores apropiados.

10.4 Almacenamiento de la muestra

10.4.1 Una vez en el laboratorio, refrigerar las muestras a 4 °C $\pm$ 2 °C hasta el análisis. El área de almacenamiento de muestras debe estar libre de vapores de disolventes orgánicos volátiles.

10.4.2 El tiempo máximo de conservación de la muestra es de 14 días. El tiempo máximo de conservación se refiere al lapso que no debe ser extendido desde que se toma la muestra hasta que se realiza el análisis del mismo.

10.4.3 Todas las muestras deben ser analizadas tan pronto como sea posible, y dentro del periodo del tiempo máximo para análisis. Las muestras no analizadas en este periodo deben ser registradas y los datos considerados como valores mínimos. Si la muestra se extrae con metanol se puede aceptar un tiempo adicional de almacenamiento de otros 14 días para completar el análisis.

11 **CONTROL DE CALIDAD**

En la preparación de muestras para el análisis de compuestos orgánicos volátiles se deben referir los procedimientos de control de calidad específicos.

11.1 Ventanas de tiempo de retención

El intervalo de tiempo de retención para HFL se define durante la calibración interna. Para establecer el intervalo se utilizan dos componentes específicos de la gasolina: pentano y naftaleno.

11.1.1 Antes de establecer las ventanas de tiempo de retención, se debe asegurar que el sistema cromatográfico esté operando adecuadamente y que las condiciones hayan sido optimizadas para los analitos de interés y para los *surrogados*.

Hacer tres inyecciones de los analitos de interés repartidos en un periodo de 72 h. Si se hacen inyecciones en serie o en un lapso menor a 72 h, se obtendrán resultados de valores de ventanas de tiempos de retención muy cerrados.

Registrar los tiempos de los componentes que marcan el intervalo con tres cifras decimales (por ejemplo: 0,007). Calcular la media y la desviación estándar de los tres tiempos de retención absolutos para cada componente y *surrogados*.

Si la desviación estándar es 0,000, entonces se deben recolectar datos adicionales de inyección de estándares o usar una desviación estándar de 0,01 min.

El ancho de la ventana de tiempo de retención para cada analito y *surrogado* se define como ± 3 veces la desviación estándar del promedio del tiempo de retención absoluto establecido a lo largo de 72 h.

El centro de la ventana de tiempo de retención la establece el estándar de verificación de cada corrida analítica.

El laboratorio debe calcular las ventanas de tiempo de retención absoluta para cada analito y *surrogado*, para cada columna analítica y por equipo.

11.2 Adicionalmente el análisis con el sistema EM requiere realizar la siguiente verificación:

11.2.1 Se debe realizar la sintonía al instrumento con respecto a una sustancia de referencia llamada perfluorotributilamina PFTBA, al inicio del análisis.

11.2.2 La sintonía del sistema deberá ser verificada para cumplir con las especificaciones del método, inyectando un estándar de 4-bromofluorobenceno cada $24 \text{ h} \pm 2 \text{ h}$. Para verificar que el pico de BFB cumpla con los criterios de aceptación establecidos en la tabla 2.

TABLA 2. Criterios de evaluación para la sintonía del sistema empleando BFB

Relación del Ión	Criterio de abundancia relativa
15 a 40 % de la masa 95	50
30 a 60 % de la masa 95	75
Pico base 100 % abundancia relativa	95
5 a 9 % de la masa 95	96
< 2 % de la masa 174	173
Mayor del 50 % de la masa 95	174
5 a 9 % de la masa 174	175
Más del 95 %, pero menor del 101 % de la masa 174	176
5 a 9 % de la masa 176	177

11.3 Demostración inicial de desempeño

Cada laboratorio debe demostrar la capacidad inicial en la preparación de muestras, en combinación con el método para la determinación, generando datos de exactitud y precisión aceptables para los analitos de interés en una matriz limpia. El laboratorio debe repetir la demostración, si un analista nuevo es capacitado.

11.4 Preparación y análisis de muestras de control de calidad de laboratorio

El laboratorio debe contar con procedimientos que documenten los efectos de matriz en el desempeño del método (límites de detección, precisión y exactitud). Como mínimo, los analistas de muestra de control de calidad deben incluir un blanco de método, una matriz adicionada, una matriz adicionada duplicada y la muestra control de calidad en cada lote analítico, así como la adición de estándares *surrogados* para cada blanco y muestras.

11.4.1 Adicionar la matriz por duplicado con los analitos de interés; la concentración final obtenida para cada analito adicionado deberá estar cerca del punto medio de la curva. Analizar la matriz adicionada y la matriz adicionada duplicada bajo las condiciones instrumentales establecidas.

11.4.2 Calcular el por ciento de recobro y la desviación estándar relativa (% DER) o la diferencia porcentual relativa (% DPR) entre la

matriz adicionada y la matriz adicionada duplicada; los criterios de aceptación serán establecidos estadísticamente por el laboratorio. El objetivo de analizar muestras adicionadas es conocer el efecto de la matriz en el recobro del analito.

11.4.3 Al inicio del lote analítico se procederá a analizar un blanco de reactivos, con el propósito de asegurar la ausencia de analitos de interés de esta norma. Después de procesar muestras de alto contenido de alguno de los analitos de esta norma, se debe asegurar, a través del análisis de un blanco, que el sistema analítico esté libre de contaminantes. Los blancos deben seguir todas las etapas de la preparación de muestras.

11.4.4 Las muestras de control de calidad deberán ser incluidas en cada lote analítico. Las muestras de control de calidad consisten en una alícuota de la matriz limpia, adicionadas con los analitos de interés.

11.5 Recuperación de *surrogados*

El laboratorio debe evaluar los datos de recuperación de los compuestos *surrogados* en todas las muestras individuales y controles de calidad, con respecto a los criterios de control obtenidos para éstos en el laboratorio.

11.5.1 Estándar *surrogado* para el sistema CG/DIF es:

<i>Surrogado</i>	% Recuperación Suelo / Sedimento
4-Bromofluorobenceno	70 – 130 o los establecidos por el laboratorio

11.5.2 Los estándares *surrogados* para el sistema CG/EM son:

<i>Surrogado</i>	% Recuperación Suelo / Sedimento
4-Bromofluorobenceno	74 - 121
Tolueno-d8	81 – 117
1,2-Dicloroetano-d4	80 - 120

NOTA 6: Al realizar la cuantificación de los HFL por suma de áreas, eliminar la contribución de los *surrogados* ya que éstos eluyen dentro de la ventana de tiempo de retención. Para lo cual, se recomienda utilizar la técnica de cuantificación por grupos.

12 PROCEDIMIENTO

12.1 Este método proporciona procedimientos alternativos para la introducción de la muestra, sin embargo, cualquiera que sea el procedimiento utilizado, los *surrogados* y los compuestos de adición de matriz deben agregarse a la muestra antes de su introducción al sistema.

12.2 Inyección por purga y trampa

Este método se recomienda para muestras sólidas (ver EPA 5035, 1996) y muestras líquidas (ver EPA 5030 B, 1996). Las muestras líquidas se refieren a extractos en metanol de muestras de suelo y residuos.

En el caso de la muestra de suelo se recomienda el análisis de 1 a 20 g de muestra, dependiendo de la concentración de la muestra y del equipo con el que se cuente. Esta porción de muestra se adiciona a un volumen que puede ir de 5 a 25 mL de agua grado reactivo y *surrogados*, e introducir al equipo de purga y trampa. La cantidad de agua grado reactivo que se utiliza en el método depende del equipo con el que se cuente. Es importante mantener la cantidad de suelo y agua constante durante la calibración y el análisis de muestras para minimizar variaciones en el proceso. Si se cambia la cantidad de muestra con el objetivo de diluir con respecto a la que se utilizó en la calibración del equipo, se debe considerar este cambio en el cálculo de concentración final.

También se puede realizar una extracción de la muestra o residuo, en 10 mL de metanol. Dependiendo de la concentración de la muestra, se puede realizar una o varias diluciones intermedias en metanol. Al final se tomará una alícuota del extracto (o de la dilución realizada) no mayor a 100 μL de acuerdo a la tabla 3, y en caso de requerir alícuotas mayores considérese en el cálculo final. Se adicionará de 5 a 25 mL de agua grado reactivo más los *surrogados*, para introducir en el equipo PyT. La cantidad de agua grado reactivo que se utiliza en el método depende del equipo con el que se cuente. Es importante mantener la cantidad de agua constante durante la calibración y el análisis de muestras para minimizar variaciones en el proceso. La cantidad de muestra extraída y las diluciones realizadas deben ser consideradas en el cálculo de concentración final.

Tradicionalmente el sistema de purga y trampa para muestras líquidas es utilizado a temperatura ambiente, mientras que para muestras sólidas es purgada a 40 °C para mejorar la eficiencia de la purga.

Las muestras líquidas purgadas a temperaturas elevadas (hasta 80 °C) pueden mejorar la purga de muchos de los compuestos solubles en agua, los cuales tienen baja eficiencia de purgado a temperatura ambiente o a 40 °C. Es necesario que los estándares de calibración, muestras y muestras de control de calidad sean purgadas a la misma temperatura, usando materiales apropiados para manejar el exceso de agua y demostrar el aceptable desempeño del método en el laboratorio.

12.3 Condiciones cromatográficas sugeridas:

- Temperatura del inyector: 200 °C
- Temperatura del detector: 340 °C
- Para el caso de EM, la temperatura de la línea de transferencia: 250 – 300 °C
- Flujo del gas acarreador (helio): 5-7 mL/min
- *Make-up* (helio): 30 mL/min
- Relación de *split*: 100:2

Programa de temperatura:

- Temperatura inicial: 45 °C durante 1 min
- Primera rampa: 45 °C hasta 100 °C, a 5 °C/min
- Segunda rampa: 100 °C hasta 275 °C, a 8 °C/min
- Temperatura final: 275 °C durante 5 min

12.4 Condiciones recomendadas para el análisis del Purga y Trampa

12.4.1 Para el sistema abierto:

- Gas de purga: Helio o Nitrógeno
- Flujo de Gas de Purga: 40 mL/min

- Tiempo de purga: 11 min
- Temperatura de la Purga: ambiente
- Temperatura de desorción: 180 °C
- Flujo de gas inerte (*backflush*): de 20 a 60 mL/min
- Tiempo de desorción: 4 min

12.4.2 Para el sistema cerrado:

- Precalentamiento: 40 °C por 1,5 min
- Gas de purga: Helio o Nitrógeno
- Flujo de Gas de Purga: de 20 mL/min a 40 mL/min
- Tiempo de purga: 11 min
- Temperatura de la Purga: 40 °C
- Temperatura de desorción: 245 °C
- Flujo de gas inerte (*backflush*): 10 mL/min
- Tiempo de desorción: 4 min

12.5 Verificación inicial del instrumento

12.5.1 Cromatógrafo de Gases

Verificar, mediante el blanco electrónico que el sistema analítico esté libre de interferencia. Verificar el valor de la señal electrónica del DIF.

12.5.2 Espectrómetro de masas

En el caso de usar como detector el espectrómetro de masas, tomar como guía las condiciones que se especifican a continuación:

- Intervalo de masas: 35 u – 260 u

- Tiempo de barrido: 0,6 – 2 barridos/s
- Temperatura de la fuente: de acuerdo a las especificadas o a las recomendadas por el fabricante
- Trampa de iones: fijar modulación axial, temperatura del multiplicador y la corriente de emisión, de acuerdo a las especificaciones del fabricante.
- El sistema CG/EM debe ser sintonizado para cumplir los criterios de intensidad de masas de 5 ng – 50 ng del 4-bromofluorobenceno. Los análisis se deben iniciar hasta que se cumplan con los criterios establecidos en la TABLA 2 (ver inciso 11.2.2).
- En ausencia de recomendaciones específicas por parte del fabricante sobre cómo adquirir el espectro de masas del BFB, la siguiente aproximación puede ser de utilidad:
- El espectro de masas del BFB se debe adquirir y promediar mediante tres evaluaciones del barrido (uno antes, otro en el ápice del pico y otro después del mismo). Es necesario restar la señal de fondo de un barrido individual tomado no más de 20 barridos previos a la elución del BFB. No debe restarse la señal de parte del pico del BFB. De igual forma el analista puede usar otras recomendaciones documentadas por el fabricante.

NOTA 7: Todos los análisis subsecuentes de blancos, estándares de calibración y/o muestras deben analizarse bajo condiciones instrumentales idénticas a las evaluadas con el BFB.

12.6 Calibración Analítica

12.6.1 Preparar una curva de calibración de al menos cinco niveles de concentración. Esta calibración deberá realizarse utilizando la misma técnica de introducción que fue usada para las muestras.

NOTA 8: La eficiencia de purgado para una alícuota de 5 mL de agua será mayor que para un volumen de 25 mL. Desarrollar la curva de calibración con el mismo volumen en el que se preparará la muestra.

12.6.2 Para preparar un estándar de calibración, agregar a un matraz o contenedor volumétrico una alícuota de agua grado reactivo libre de materia orgánica y adicionar un volumen adecuado del estándar secundario. La alícuota tomada del estándar secundario

se transfiere rápidamente al matraz volumétrico usando una microjeringa. Remover la aguja tan rápido como sea posible después de la inyección. Tapar y mezclar por inversión del matraz, sólo tres veces. Los estándares líquidos no son estables por lo que deben prepararse diariamente.

12.6.3 Transferir el volumen seleccionado al sistema de purga y trampa. Algunos métodos de introducción pueden proporcionar guías específicas sobre el volumen del estándar de calibración y la manera de transferirlos al dispositivo de purga y trampa.

12.6.4 La calibración de los hidrocarburos de fracción ligera es marcadamente diferente a la calibración de componentes individuales. En particular, la respuesta usada para la calibración, debe presentar el área completa del cromatograma dentro del intervalo de tiempos de retención, incluyendo los picos sin resolver que yacen debajo de los picos individuales.

El procedimiento de la calibración aplica tanto al método de CG/DIF como al de CG/EM. La calibración analítica y los tiempos de retención deben verificarse al inicio y como mínimo cada 12 h durante el proceso de análisis.

12.6.5 Calibración por estándar externo

Calcular el factor de calibración (FC) para cada disolución de calibración de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$FC = \frac{A_T}{m}$$

Dónde:

FC	es el factor de Calibración;
A_T	es el área total entre el intervalo de tiempos de retención establecidos, y
m	es la masa inyectada en nanogramos.

12.6.6 Linealidad de la calibración

Si la desviación estándar relativa (% DER) del factor de calibración es menor a 20 % sobre el intervalo de trabajo, la linealidad a través del origen puede asumirse y el promedio del factor de calibración puede ser usado en lugar de la curva de calibración.

Obtener el reporte de evaluación del por ciento de la diferencia (% D) de los factores de calibración o de concentración para cada uno de los compuestos. Si % D de cada compuesto es menor o igual a 20 %, la calibración está vigente.

Si el % DER es mayor a 20 % en el intervalo de trabajo, la linealidad a través del origen no puede asumirse. Si este es el caso, el analista puede emplear una ecuación de regresión lineal que no pase por el origen. La manera más fácil de hacerlo es por medio de una regresión lineal de la respuesta del instrumento (área o altura de pico) contra la concentración del estándar.

La linealidad debe cumplir con un coeficiente de correlación mayor o igual 0.99.

12.6.7 Verificación de calibración

La verificación de calibración se lleva a cabo analizando una o más disoluciones de la curva de calibración (normalmente el punto medio de la curva). La verificación se complementa midiendo un patrón de combustible.

Si durante la calibración inicial, la diferencia de la respuesta obtenida está dentro del ± 15 % de la respuesta, entonces se considera que la calibración inicial se mantiene válida y se puede continuar usando la curva de calibración. Si la respuesta varía más del ± 15 %, se deben tomar acciones correctivas y se debe preparar una nueva curva de calibración.

Verificación de una calibración lineal

Esta verificación involucra el cálculo del porcentaje de deriva o el porcentaje de la diferencia en la respuesta del instrumento entre la calibración inicial y cada análisis subsiguiente de la verificación del estándar de verificación. Se pueden utilizar las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ deriva} = \frac{C_c - C_t}{C_t} \times 100$$

Dónde:

C_c es la concentración calculada, y

C_t es la concentración teórica.

Cuando la concentración calculada se determina usando el promedio del factor de calibración de la calibración inicial y la concentración teórica es la concentración a la cual se preparó el estándar, el porcentaje de la diferencia se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{ diferencia} = \frac{CF_v - \overline{CF}}{\overline{CF}} \times 100$$

Dónde:

CF_v es el factor de calibración, y

$\overline{CF}$ es el factor de calibración promedio de la calibración inicial.

Esta diferencia debe ser menor o igual al $\pm 15 \%$.

Analizar un blanco de reactivos después de analizar el estándar de calibración intermedio para asegurar que el sistema está libre de contaminación. Si el blanco de reactivos presenta contaminación, entonces se deberá analizar el blanco de disolvente para demostrar que la contaminación no es resultado del arrastre o contaminación cruzada de los estándares o muestras.

NOTA 9: La verificación de la calibración se realiza con el estándar de combustible tipo o con una mezcla que simule el combustible y el intervalo de tiempo de retención donde se analiza el conjunto de hidrocarburos.

12.7 Calibración por regresión lineal

Se debe emplear el método de mínimos cuadrados ponderados si se utiliza una calibración multipuntos con réplicas, por ejemplo: tres para cada cinco puntos de la curva de calibración.

- 12.7.1** Para todos los demás casos, se debe usar un método de mínimos cuadrados convencional. Cuando se use una regresión de mínimos cuadrados ponderada, deberá usarse el siguiente factor de ponderación:

$$\frac{1}{DE^2}$$

Dónde:

DE es la desviación estándar de las réplicas de los resultados de cada concentración individual de los estándares de calibración

La regresión producirá los términos de pendiente y de la ordenada al origen de una ecuación lineal como la siguiente:

$$y = mx + b$$

Dónde:

Y es la respuesta del instrumento (área o altura del pico);
m es la pendiente de la línea;
x es la concentración del estándar de calibración, y
b es la ordenada al origen.

- 12.7.2** No forzar a que la línea pase por el origen; el valor de la ordenada al origen se obtendrá de los datos de los cinco puntos de la curva de calibración. De otra forma, se presentarán los problemas encontrados con los valores de DER, por ejemplo, la línea de regresión que pasa por el origen no cumplirá con las especificaciones de control de calidad. En resumen:

- No incluir el cero como un sexto punto de la curva de calibración.
- No usar la regresión lineal para extrapolar resultados fuera del intervalo de calibración demostrado por el análisis de patrones.

12.7.3 El cálculo de regresión generará un coeficiente de correlación (r) que es la medida de qué tan bien se ajustan los datos a una línea de regresión. Un valor de 1,00 indica un ajuste perfecto. Para que la ecuación pueda usarse con fines cuantitativos, (r) debe ser mayor o igual a 0,99.

12.7.4 En el cálculo de la concentración de una muestra, utilizando el método de estándar externo, la ecuación de regresión se modificará para encontrar la concentración (x) utilizando la ecuación siguiente:

$$x = \frac{(y-b)}{m}$$

12.7.5 Cuando se utiliza una línea de regresión ponderada, la ecuación de regresión se expresa como:

$$y = \frac{1}{DE^2}(mx+b)$$

12.8 Preparación de blancos

12.8.1 Blanco de reactivos. Utilizar agua grado reactivo y *surrogados*; éstos últimos en una concentración final de aproximadamente 50 µg/L, igual que para las muestras y procesar en el sistema de purga y trampa. Analizar de acuerdo a las condiciones instrumentales.

Para el caso del análisis de muestras secuenciales que contengan compuestos que excedan el intervalo de calibración, verificar la contaminación de reactivos; ésta debe medirse a través del análisis de la prueba de agua y de blancos de reactivos. El propósito del análisis de éstos es determinar los niveles de contaminación asociados con el proceso de análisis de las muestras.

12.8.2 El blanco de almacenamiento consiste en adicionar 5 mL de agua grado reactivo (la cual se ha mantenido en refrigeración junto con las muestras problema) al vial de análisis. Analizar por Purga y Trampa, adicionando los *surrogados* en la misma concentración que en las muestras, utilizar la concentración de acuerdo a la sensibilidad del espectrómetro de masas utilizado y/o a los límites requeridos. Analizar de la misma forma que el blanco de reactivos.

El propósito del blanco de almacenamiento es verificar que las muestras no se contaminaron durante el almacenamiento previo al análisis.

12.9 Análisis de muestras

12.9.1 Se recomienda realizar un análisis exploratorio en muestras con el objeto de minimizar la contaminación en el sistema utilizado.

12.9.2 Las muestras deben estar contenidas en los recipientes adecuados y preservarse de acuerdo a las especificaciones establecidas en la tabla del Apéndice Normativo A, desde el momento de la toma, hasta el análisis. Antes de analizarse, todas las muestras deberán llevarse a temperatura ambiente.

12.9.3 Pesar la muestra, lo más rápidamente posible, en el contenedor apropiado. Cerrar y/o extraer para analizar en el equipo de purga y trampa. Guardar en refrigeración el remanente de la muestra de suelo, de acuerdo a las especificaciones de la tabla del Apéndice Normativo A.

Sin dañar el sello hermético del contenedor de la muestra, agregar la cantidad necesaria de agua grado reactivo libre de compuestos orgánicos y *surrogados*.

En caso de requerir diluciones utilizar las cantidades establecidas en la tabla 3.

TABLA 3. Cantidad de extracto metanólico requerido para el análisis de altas concentraciones en suelo/sedimento

Intervalo de concentración aproximado mg / Kg	Volumen extracto metanólico (μ L) ¹
0,5 – 10	100
1 – 20	50
5 – 100	10
25 – 500	100 de una dilución 1/50 ²

Nota 10:

1. El volumen de metanol adicionado a los 5 mL de agua que serán purgados debe mantenerse constante, por lo que se debe añadir a

la jeringa de 5 mL el volumen de metanol que sea necesario para mantener un volumen total de 100 μ L de metanol.

2. Diluir una alícuota del extracto de metanol y después tomar 100 μ L para el análisis.

Calcular el factor de dilución apropiado para las concentraciones que excedan a las establecidas en la tabla 3.

12.10 Revisión de los datos

Si la concentración de cualquier perfil buscado excede el intervalo de calibración del instrumento, es necesario volver a analizar la muestra con un método para concentraciones mayores o realizar una dilución mayor de la muestra. Los resultados deben reportarse en mg/kg, base seca.

- 12.11** Todo el contenido del recipiente de muestreo corresponde a la muestra, por lo que no se debe eliminar ningún líquido sobrenadante. Mezclar el contenedor de la muestra por agitación, u otro principio mecánico, sin abrir el contenedor. Cuando la agitación no es suficiente, mezclar rápidamente el contenido del vial con una espátula metálica e inmediatamente resellar el contenedor.

Si los extractos no son analizados de forma inmediata, deben almacenarse en la oscuridad, de acuerdo a las especificaciones de la tabla del Apéndice Normativo A. Agregar una alícuota adecuada del extracto (ver tabla 3) al volumen requerido de agua libre de compuestos orgánicos y analizarla.

12.12 Determinación de la masa seca

Es muy recomendable que en el caso de muestras de alta concentración no preservadas, la determinación de la base seca se realice después de que el analista determine que ya no se requerirá muestra para análisis a partir del recipiente. Esto es para minimizar la pérdida de compuestos volátiles y evitar la contaminación del ambiente del laboratorio. No hay tiempo de caducidad asociada a la determinación de la masa seca. Entonces, esta determinación puede hacerse en cualquier momento antes del reporte de resultados, siempre y cuando el vial que contiene la muestra adicional haya permanecido sellado y adecuadamente almacenado.

Pesar 5 g - 10 g de la muestra a un recipiente (vidrio, aluminio o porcelana) a peso constante.

Secar la muestra durante $16 \text{ h} \pm 2 \text{ h}$ a $105 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$. Permitir que se enfríe en un desecador antes de pesar. Calcular el porcentaje de masa seca como sigue:

$$\% \text{ de masa seca} = \frac{\text{g de muestra seca}}{\text{g de muestra húmeda}} \times 100$$

ADVERTENCIA: La estufa de secado debe estar dentro de una campana o en un sitio ventilado. El secado de muestras de desechos peligrosos altamente contaminados puede provocar una contaminación significativa al ambiente.

13 CÁLCULOS

Reportar los resultados de la suma de áreas del intervalo establecido de C_5 a C_{10} , en mg/kg, todos en base seca.

Anexar la evidencia del análisis instrumental junto con el informe (cromatogramas).

13.1 Interpretación de datos

13.1.1 La determinación cualitativa del perfil de compuestos determinados por este método está basado en la comparación de los perfiles cromatográficos obtenidos del producto comercial y la muestra problema y en la delimitación del intervalo de interés con la ventana del tiempo de retención inicial y final correspondiente a la mezcla estándar C_5 y C_{10} .

13.1.2 Los tiempos de retención relativos de los componentes de la muestra deben estar dentro $\pm 0,06$ unidades de tiempo de retención relativo del componente estándar.

13.2 Análisis cuantitativo

13.2.1 Una vez identificado el intervalo en tiempos de retención de C_5 a C_{10} del perfil de compuestos, se efectúa la cuantificación por la integración de la suma de áreas de dicho intervalo y se genera el reporte de cuantificación (dato crudo), con respecto a la curva de calibración vigente.

13.2.2 Cuando la respuesta del DIF como del EM es lineal, es posible calcular la concentración del perfil del grupo de compuestos en la

muestra utilizando los métodos de factor de calibración, y en caso de no ser lineal se debe realizar la curva de calibración de acuerdo a los criterios establecidos en los incisos 12.6.5 *Calibración por estándar externo* y 12.7 *Calibración por regresión lineal*, dependiendo de cuál criterio se cumple para utilizar uno u otro:

- I) Cálculo para obtener la concentración en la muestra de suelo en base seca (BS) para los dos procedimientos de análisis utilizados por estándar externo:

a) Análisis de la muestra de suelo:

$$\text{Concentración en suelo BS (mg/kg)} = \frac{(A_s)}{(FC)(W_s)\left(\frac{\%ms}{100}\right)}\left(\frac{1}{1000}\right)$$

Dónde:

A_s	es el área (o altura) del pico para el analito en la muestra, y
FC	es el factor de calibración promedio de la calibración inicial en área por μg
W_s	es el peso de la muestra de suelo purgado (kg), y
$\% ms$	es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo.

b) Análisis del extracto de suelo:

$$\text{Concentración en suelo BS (mg/kg)} = \left(\frac{(A_s)(V_t)(D)}{(FC)(W_s)(V_i)\left(\frac{\%ms}{100}\right)} \right) \left(\frac{1}{1000} \right)$$

Dónde:

A_s	es el área (o altura) del pico para el analito en la muestra;
-------	---

FC	es el factor de calibración promedio de la calibración inicial en área por μg ;
V_t	es el volumen total del extracto (μL), (usando 10,000 μL o un factor de éste cuando se realicen diluciones);
V_i	es el volumen de extracto adicionado (μL) para purgar;
D	es el factor de dilución al extracto. Si solamente se realizó el extracto y una alícuota se adicionó al vial con agua para su purgado, este factor es uno;
W_s	es el peso de la muestra de suelo purgado (kg), y
% ms	es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo.

II) Cálculo utilizando la curva de calibración:

Análisis de la muestra de suelo o extracto:

Si se utiliza la curva de calibración, la concentración de la muestra se calcula del área (y), la pendiente (m) y la ordenada al origen (b), mencionada en el párrafo 12.7.4.

Una aproximación a éste cálculo se obtiene al desarrollar la regresión lineal original, utilizando la masa del analito en el volumen del extracto final o del volumen purgado. Entonces, la concentración del analito en la muestra puede calcularse como sigue:

$$\text{Concentración en suelo BS (mg/kg)} = \frac{(C_{ex})(V_t)(D)}{(W_s)(V_i)\left(\frac{\%ms}{100}\right)} \left(\frac{1}{1000}\right)$$

Dónde:

C_{ex}	es la masa del analito (en μg) en la muestra que se inyectó al equipo;
V_t	es el volumen total del extracto en mL. Si se analizó suelo y no extracto, este factor es 1;

- D es el factor de dilución del extracto, si la muestra de suelo o el extracto fueron diluidos antes del análisis. Si no hubo dilución del suelo o si solamente se realizó el extracto, y una alícuota se adicionó al vial con agua para su purgado, este factor es 1;
- W_s es el peso de la muestra purgada o de la muestra extraída en kg;
- V_i es el volumen del extracto de la muestra que es agregado al agua antes del purgado. Si se analizó suelo y no extracto, este factor es 1, y
- % ms es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo.

14 MANEJO DE RESIDUOS

Es responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referentes al manejo de residuos, particularmente con las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.

- 14.1** Cada laboratorio debe contemplar, dentro de su Programa de Control de Calidad, el destino final de los residuos generados durante la determinación.
- 14.2** Almacenamiento. El laboratorio debe contar con áreas especiales, que tengan señalamientos adecuados, para almacenar temporalmente las soluciones contaminadas

APÉNDICE NORMATIVO A

TABLA 4. Muestras

Matriz de muestra	Conservador	Tiempo de caducidad	Recomendación
Muestras sólidas	La muestra es introducida en un recipiente vacío, sellada y mantenida a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$	14 días	Las muestras deben ser refrigeradas a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$
	La muestra es introducida en recipiente vacío, sellada y refrigerada a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante el transporte al laboratorio y luego deberá almacenarse a temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ al momento de la recepción en el laboratorio	14 días	Las muestras deben ser refrigeradas a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$
	La muestra es introducida en un recipiente vacío, sellada y refrigerada durante su transporte	14 días	Las muestras deben ser refrigeradas a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$
	La muestra es transportada en el núcleo de muestreo y refrigerada a temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta que ingresa al laboratorio, donde la muestra es refrigerada en las mismas condiciones	14 días	Las muestras deben ser refrigeradas a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$
	La muestra es introducida en un recipiente que contiene metanol y enfriada a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$	14 días	Si la muestra se extrae con metanol se puede aceptar un tiempo adicional de almacenamiento de otros 14 días para completar el análisis.

15 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**.

16 BIBLIOGRAFÍA

- NOM-008-SCFI-2002 Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación, el 27 de noviembre de 2002.
- NMX-Z-013/1-1977 Guía para la Redacción, Estructuración y Presentación de las Normas Mexicanas. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 31 de octubre de 1977. Publicación del aviso a los industriales, comerciantes y público en general sobre la Relación de Normas Oficiales Mexicanas que cambian su designación publicada en el Diario Oficial de la Federación el 7 de enero de 1982.
- U.S. EPA Method 5000 "Sample Preparation for Volatile Organic Compounds" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 5035A "Closed System Purge and Trap Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., July 2002.
- U.S. EPA Method 5030B "Purge and Trap for Aqueous Samples", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 8000B "Determinative Chromatographic Separations" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 8260B "Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)", EPA SW-846,

Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and
Emergency Response, Washington D.C., December 1996.

- U.S. EPA Method 8015C *"Nonhalogenated organics using GC/FID"*,
Revision 3, EPA SW-846 *Environmental Protection Agency, Office of
Solid Waste and Emergency Response, November 2000"*.

17 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana no coincide con ninguna Norma Internacional por no
existir Norma Internacional sobre el tema tratado.

México D.F., a 17 de julio de 2014

**El Director General de Normas
Lic. Alberto Ulises Esteban Marina**