

PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-141-SCFI-2006

**SUELOS – BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO Y XILENOS
(BTEX) POR CROMATOGRFÍA DE GASES CON DETECTORES
DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS, FOTOIONIZACIÓN O
CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA – MÉTODO DE PRUEBA**

**SOIL. BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE AND XYLENES
(BTEX) BY GAS CHROMATOGRAPHY USING MASS
SPECTROMETRY, PHOTOIONIZATION AND ELECTROLYTIC
CONDUCTIVITY DETECTORS.**

PREFACIO:

En la elaboración de este Proyecto de Norma Mexicana participaron las siguientes dependencias, asociaciones civiles y profesionales, cámaras, laboratorios privados, instituciones de educación superior e institutos de investigación:

Dependencias del Gobierno Federal:

- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
- Procuraduría Federal de Protección al Ambiente
- Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental
- Centro Nacional de Metrología

Centros e institutos de investigación:

- Instituto Mexicano del Petróleo
- Instituto de Química de la UNAM
- Instituto de Ingeniería de la UNAM
- Instituto de Geografía de la UNAM
- CIATEC, A. C.

Cámaras y Asociaciones:

- Cámara Nacional de la Industria de la Transformación
- Asociación Nacional de Restauradores Ambientales A.C.

Laboratorios:

- Tecnología del Ambiente S. A. de C.V.
- Laboratorio del Grupo Microanálisis
- Laboratorio SAS. S.A. de C. V.
- ALS-Indequim S. A. de C.V.
- Servicios de Consultoría y Verificación Ambiental, S.A. de C.V.
- Onsite Laboratories de México, S. A. de C.V.
- Protección Ambiental y Ecología, S.A. de C.V.
- Control Químico Novamann Internacional, S.A. de C.V.
- Laboratorio de Química del Medio e Industrial, S.A. de C.V.
- Ingeniería de Control Ambiental y Saneamiento S.A. de C.V.

- Tecnología Ambiental Integral, S.A. de C.V.
- Laboratorio Quantum S. A de C.V.
- Grupo Celanese
- Laboratorios TAI
- Intertek Testing Services de México, S.A. de C.V.

Además:

- Ferrocarriles Nacionales de México, en liquidación
- Petróleos Mexicanos
- Comisión Federal de Electricidad
- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal

INDICE DEL CONTENIDO

0	Introducción
1	Objetivo y campo de aplicación
2	Resumen
3	Referencias
4	Definiciones
5	Seguridad
6	Equipo y materiales
7	Reactivos y patrones
8	Recolección, preservación y almacenamiento de muestras
9	Control de calidad
10	Procedimiento
11	Cálculos
12	Manejo de residuos
13	Bibliografía
14	Concordancia con normas y lineamientos internacionales y con normas mexicanas tomadas como base para su elaboración
	Anexo

SUELOS. BENZENO, TOLUENO, ETILBENCENO Y XILENOS (BTEX) POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTORES DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS, FOTOIONIZACIÓN O CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA.

SOIL. BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE AND XYLENES (BTEX) BY GAS CHROMATOGRAPHY USING MASS SPECTROMETRY, PHOTOIONIZATION AND ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY DETECTORS.

0 INTRODUCCIÓN

El Programa Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales 2001-2006, tiene como primer objetivo detener y revertir la contaminación de los recursos naturales, agua, aire y suelo, con el propósito de garantizar su conservación para las generaciones futuras.

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, en marzo de 2005, se publicó en el *Diario Oficial de la Federación*, la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, Límites máximos permisibles de contaminación en suelos por hidrocarburos y las especificaciones para su caracterización y remediación.

Dicha norma presenta, como Anexo, los resúmenes de los métodos analíticos publicados por la United States Environmental Protection Agency (EPA) 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 NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, se elaboró la presente Norma Mexicana.

Durante el desarrollo del método, se recomienda que el laboratorio no omita ninguna de las especificaciones establecidas en el mismo. Los términos “debe”, “puede” y “deberá” que se mencionan sirven para realzar la importancia de las especificaciones establecidas para producir datos verificables en los intervalos de trabajo del método.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Esta Norma Mexicana describe el método para determinar BTEX en suelos. Los compuestos a determinar son los siguientes:

Benceno
Tolueno
Etilbenceno
Xilenos (Suma de isómeros)

1.2 Para realizar este método se deben utilizar las siguientes técnicas de introducción de muestras acopladas al sistema de CG/MS o CG/DFI/DCE: Purga y Trampa por sistema abierto (Método EPA 5030B) y sistema cerrado (Método EPA 5035).

1.3 El método para determinar concentraciones bajas de BTEX en suelo, se aplica en el intervalo de 0,5 a 200 µg/kg.

El método para determinar concentraciones altas de BTEX en suelo se aplica a concentraciones mayores a 200 µg/kg.

1.4 El límite de cuantificación estimado del método (LCM) para un compuesto individual depende del instrumento. Usando instrumentación estándar de cuádrupolo y técnica de purga y trampa, los límites deben aproximarse a 5 µg/Kg (peso húmedo) para muestras de suelo. Límites menores se pueden obtener usando trampa iónica.

Los límites de cuantificación estimados listados a continuación para suelos y sedimentos están basados en peso húmedo. Normalmente los datos son reportados en base a peso seco, de cualquier manera, si el límite de cuantificación estimado fuera alto, entonces basarse en el por ciento de peso seco en cada muestra.

Límites de Cuantificación Estimados (USEPA8260B)

	µg/Kg
Benceno	5
Tolueno	5
Etilbenceno	5
Xilenos (Suma de isómeros)	5

Los límites de cuantificación estimados (LCM) por detectores de Fotoionización y Conductividad electrolítica pueden revisarse en Anexo A.

1.5 Este método debe ser aplicado por analistas con experiencia en las técnicas que contempla esta norma.

2 RESUMEN

Este método describe los procesos para la introducción de muestras por sistemas de purga y trampa para el análisis de BTEX en concentraciones bajas y altas.

2.1 El método de concentraciones bajas de BTEX en suelos es aplicable al intervalo de 0,5 a 200 µg/kg.

El método de concentraciones altas de BTEX en suelos es aplicable a concentraciones mayores a 200 µg/kg .

2.3 Los compuestos BTEX se introducen en el cromatógrafo de gases mediante el método de purga y trampa directamente a la columna capilar para el análisis. La temperatura de la columna es programada para separar los analitos los cuales son detectados con un espectrómetro de masas y/o detector de fotoionización y/o de conductividad electrolítica.

2.4 En el caso de Espectrometría de Masas; los analitos eluidos de la columna capilar se introducen al espectrómetro por una interfase a la fuente de iones. La identificación de los analitos de interés se realiza comparando sus espectros con los de los estándares de referencia. La cuantificación se realiza comparando la respuesta de los iones característicos al de un estándar interno usando una curva de mínimo 5 puntos.

El método incluye calibración específica y el control de calidad que cumplen los requerimientos generales del método EPA 8000.

3 REFERENCIAS

NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación.

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. (Método 5030B, "Purga y Trampa para Muestras Acuosa", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

Method 5035. "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., December 1996. (Método 5035, "Sistema Cerrado de Purga y Trampa para Extracción de Orgánicos Volátiles en muestras de residuos y suelos ", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

Method 8000B. "Determinative Chromatographic Separations" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996. (Método 8000B, "Determinación de separaciones Cromatográficas", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

4 DEFINICIONES

4.1 Blanco de campo

Muestra de suelo o sintética (arena) 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 todos los procedimientos analíticos, los cuales pueden incluir filtración.

4.2 Muestra control de Laboratorio

La muestra control de laboratorio se prepara adicionando a una matriz sintética, una concentración conocida del analito de interés y llevado a través de todo el proceso analítico. Se utiliza para evaluar el desempeño del método normal.

4.3 Límite de cuantificación del método (LCM)

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

4.4 Límite de detección del método (LDM)

Es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada confiablemente pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

4.5 Muestra de control de calidad

Muestra trabajada bajo las mismas condiciones del procedimiento que contiene una concentración conocida de los compuestos de interés. Se usa para evaluar el desempeño del laboratorio con materiales de prueba preparados externamente a los procesos normales de preparación.

5 SEGURIDAD

5.1 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.

5.2 La carcinogenicidad de todos los reactivos no ha sido determinada con precisión; de todas maneras, 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.

5.3 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.

5.4 Cuando se trabaje con alguna de las sustancias químicas descritas en esta norma, deben tenerse las condiciones de seguridad apropiadas. Usar ropa y equipo de protección como: batas, guantes, mascarilla, lentes de seguridad y zapatos de seguridad.

6 EQUIPO Y MATERIALES

6.1 Dispositivo de purga y trampa- sistema abierto

6.1.1 El sistema consiste de una unidad en la que se pueden adicionar de forma manual o automática estándares internos y *surrogados*, una cantidad conocida de los analitos de interés a la matriz, a 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 BTEX 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.

6.1.2 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 ó 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.

6.2 Dispositivo de purga y trampa sistema cerrado

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

6.2.2 El dispositivo de purga deberá 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 para 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 ó superior (headspace); agitar la muestra sellada durante la purga, (por ejemplo; añadir una barra magnética de agitación al vial antes de la colección de la muestra, también puede usarse ultrasonido u otro medio). Los analitos purgados deberán transferirse cuantitativamente a una trampa de adsorción. La trampa debe ser capaz de transferir los BTEX adsorbidos al cromatógrafo de gases.

6.3 Cromatógrafo de gases

El Cromatógrafo de gases 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.

6.4 Espectrómetro de Masas

El espectrómetro de masas deberá ser capaz de hacer barridos de 35 a 300 uma cada 2 segundos o menos, usando 70 electrón volts de energía nominal en el modo de ionización por impacto electrónico. El espectrómetro debe ser capaz de producir espectros de masas para 4-Bromofluorobenceno (BFB) cuando se inyectan de 5 – 50 ng de estándar tuning (BFB) al cromatógrafo.

6.4.1 El espectrómetro de masas de trampa iónica puede ser usado si éste es capaz de realizar una modulación axial para reducir reacciones de ión-molécula y pueda producir impactos electrónicos como espectros que se complementen en la biblioteca disponible. 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 deberá ser capaz de producir un espectro de masas para BFB el cual debe cumplir con todos los criterios cuando se introduzcan 5 ó 50 ng.

6.5 Interfase GC/MS

La interfase se acopla de forma directa mediante la inserción de la columna en el espectrómetro de masas, que es generalmente usado para columnas de 0,25 – 0,32 mm ID.

6.5.1 Se puede usar cualquier dispositivo que favorezca la transferencia, si cumple con todas las especificaciones de desempeño incluyendo calibración aceptable a 50 ng ó menos. Se recomienda que las interfases usadas para GC a MS estén construidas completamente de vidrio o materiales revestidos de vidrio. El vidrio puede ser desactivado mediante silanización con diclorodimetilsilano.

6.6 Sistema de datos

Un sistema de computo enlazado al espectrómetro de masas que permita una adquisición continua y almacenamiento en disco de todos los espectros de masas obtenidos a lo largo del programa cromatográfico. El sistema de datos debe tener software que permita la búsqueda de cualquier archivo de datos del GC/MS para iones de una masa específica y graficarlo como abundancia del ión contra tiempo o número de barrido. Este tipo de grafico se define como Perfil Común de Iones Extraídos (EICP). El software deberá también permitir la integración de abundancias en cualquier EICP especificado límites de tiempo o número de mediciones barrido. Deberá también estar disponible la versión más reciente de la librería de espectros de masas EPA/NIST.

6.7 Columnas de cromatografía de gases

6.7.1 Columna 1.- columna capilar de 60 m x 0,75 mm ID, cubierta con VOCOL, película de 1.5 µm de grosor, o equivalente.

6.7.2 Columna 2.- columna capilar de 30 – 75 m x 0,53 mm ID, cubierta con DB-624, con película de 3 µm de grosor, ó equivalente.

6.7.3 Columna 3.- columna capilar de 30 m x 0,25 – 0,32 mm ID, cubierta con 95% dimetil-5% difenil polisiloxano, con película de 1 µm de grosor, DB-5 ó equivalente.

6.7.4 Columna 4.- columna capilar de 60 m x 0,32 mm ID, cubierta con DB-624, película de 1.8 µm de grosor, o equivalente.

6.8 Contenedores de muestras

Los contenedores de muestras específicos que se requieren para el muestreo de compuestos orgánicos volátiles en suelos, dependerán del sistema de purga y trampa que vaya a ser empleado. Existen sistemas que utilizan viales de vidrio de 40 mL con tapa especial, equipados con septum de silicón y recubiertos con PTFE. Otros sistemas permiten el uso de cualquier vial de vidrio de buena calidad, que sea lo suficientemente largo para contener al menos 5 g de suelo o material sólido y 10 mL de agua y que puedan ser sellados con tapa de rosca y con septum de silicón y recubiertos con PTFE. Consultar las instrucciones del fabricante del sistema purga y trampa referente a los viales, septum, tapas específicos y dispositivos de agitación mecánica adecuados.

También puede emplearse una gran variedad de contenedores incluyendo viales de vidrio de 60 mL con taparosca y septum.

6.9 Trampas para el sistema abierto y cerrado

6.9.1 La trampa sugerida para el desarrollo de este método es de 25 cm de longitud con un diámetro interno de 0,267 mm, y compuesta con las siguientes cantidades de adsorbentes: 1/3 del polímero óxido de 2,6-difenileno, 1/3 de sílica gel, y 1/3 de carbón de coco.

Para extender la vida de la trampa es recomendable insertar 1,0 cm de material de empaque recubierto con metil-silicona (malla 30/60, Davison grado 15 o equivalente) en la entrada (inlet). Si no es necesario analizar diclorodifluorometano u otros fluorocarbonos de volatilidad similar, el carbón se puede eliminar e incrementar el polímero a 2/3 de la trampa. Si sólo se van a analizar compuestos con puntos de ebullición arriba de 35°C, tanto la sílica gel como el carbón, pueden eliminarse y llenar la trampa completamente con el polímero. Antes de iniciar los análisis, la trampa deberá acondicionarse toda la noche a 180°C retrolavando ó venteando con un flujo de gas inerte de al menos 20 mL/minuto. Previo al uso rutinario, la trampa deberá ser acondicionada por 10 minutos a 180°C con venteo. La trampa debe ventearse a la columna analítica durante el acondicionamiento diario, no obstante, debe programarse una rampa de temperatura para la columna antes del análisis de las muestras.

El dispositivo para la desorción debe ser capaz de calentar rápidamente la trampa a 180°C o a la temperatura recomendada por el fabricante. La sección del polímero en la trampa no deberá ser calentada por arriba de 180°C, y las secciones remanentes no deberán exceder los 220°C durante el modo de calentamiento.

6.9.2 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 Chromosorb-W, malla 60/80, o equivalente.
- Sílica gel malla 35/60, Davison grado 15 o equivalente.
- carbón de coco- preparado por Barnebey Cheney, CA-580-26, o equivalente, pasado a través de una malla 26.

6.9.3 Materiales alternativos para trampas en sistema abierto y cerrado

Actualmente existe un número de materiales como malla molecular de carbono hidrofóbico y negro de humo grafitizado. Estos materiales han demostrado que proporcionan propiedades de retención similares a las trampas de Tenax/sílica gel/carbón. Por lo tanto, como alternativa, se permite el uso de trampas construidas con tales materiales, siempre que las características de adsorción y desorción obtenidas logren la precisión y sensibilidad equivalente o mejor del 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.

- CarboxinTM 1000 1.0 cm, CarboxinTM 1001
- CarbopackTM B/7.6 cm y CarboxinTM S-III/1.3 cm
- VOCARB 3000 10.0 cm, CarbopackTM B/6.0 cm, CarboxinTM 1000/1.0 cm y, CarboxinTM 1001

- VOCARB 4000 8.5 cm, CarbopackTM C/10.0 cm, CarbopackTM B/6.0 cm, CarboxinTM 1000/1.0 cm y CarboxinTM 1001

6.9.4 Estas combinaciones requieren un calentamiento rápido hasta la temperatura de desorción de 245°C a 270°C. Debido al incremento de temperatura en la trampa se ha reportado la descomposición térmica y catalítica de algunos compuestos, como es el caso de la combinación del VOCARB 4000, también se ha demostrado el rompimiento catalítico del 2-cloroetil-vinil éter y la descomposición parcial del 2,2- dicloropropano; el bromoformo y bromometano también han mostrado alguna descomposición térmica.

6.9.4.1 La cantidad de productos formados por descomposición térmica debe ser evaluada rutinariamente durante el monitoreo diario, a través de la formación de clorometano y bromometano. Se deberá analizar un estándar de verificación que contenga estándares internos, surrogados y 20 µg/L de bromoformo antes de la medición del estándar de verificación usado diariamente. Si los niveles del clorometano y del bromoformo exceden 0.5 µg/L de concentración, entonces la trampa puede estar contaminada con sales o por el análisis continuo. La trampa debe ser remplazada y el sistema recalibrado.

NOTA: 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 trampas de sistema abierto.

6.9.5 Pueden emplearse otros materiales para trampas además de los listados en el numeral 6.9.2, que cumplan con las especificaciones de la sección 6.9.1

6.9.6 Viales de vidrio de 40 mL, con tapa rosca y septum de Silicón recubiertos con PTFE, para colección de muestras y para determinación de peso seco. Examinar cada vial antes de usarlo para asegurar que tiene superficie plana y sello uniforme.

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

6.9.8 Jeringa de válvula de dos vías, con terminación Luer (3), aplicable al dispositivo de purga.

6.9.9 Jeringas de 5, 10, ó, 25 mL, gas-tight con válvula de corte.

6.9.10 Balanza analítica con una sensibilidad mínima de 0,0001g

6.9.11 Barras de agitación magnética recubiertas con PTFE del tamaño apropiado para entrar en los viales de muestras. Las barras magnéticas pueden ser reusadas siempre y cuando se tenga la seguridad de que éstas han sido limpiadas a conciencia entre cada uso de muestra.

6.9.12 Viales 2 mL, para automuestreador GC.

6.9.13 Pipetas Pasteur desechables

6.9.14 Matraces volumétricos clase A de capacidades requeridas

6.9.15 Espátula de acero inoxidable

7 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 en la determinación.

7.1 Agua reactivo.- Agua libre de compuestos orgánicos.

7.2 Metanol CH_3OH .- Libre de compuestos orgánicos.

7.3 Bisulfato de sodio, NaHSO_4 .- grado reactivo o equivalente

NOTA: Este reactivo es para preservar la muestra en campo.

7.4 Materiales de referencia certificados (trazables) para BTEX.

7.4.1 Soluciones de trabajo.

Éstas deben ser preparadas a partir de materiales de referencia certificados (trazables) puros ó adquiridos como mezclas. Preparar soluciones de trabajo en metanol: adicionar aproximadamente 9,8 mL de metanol en matraz volumétrico de fondo plano de 10 mL, permitir que se estabilice por un intervalo de 10 minutos o hasta que todo el alcohol que humedeció las paredes del matraz se haya evaporado, tarar el peso del matraz lo más cercano a 0,0001 g, agregar el material de referencia, para estándares líquidos usar jeringa e inmediatamente agregar dos o más gotas del material de referencia al matraz; entonces pesar nuevamente. El líquido debe caer directamente en el alcohol sin tocar el cuello del matraz. Pesar nuevamente, diluir al volumen de aforo, tapar y mezclar invirtiendo el matraz tres veces. Calcular la concentración en mg/L a partir del peso neto. Cuando la pureza del compuesto es mayor de 96%, el peso puede ser usado sin corrección para calcular la concentración de los materiales de referencia. Pueden usarse soluciones comerciales a cualquier concentración. Transferir las soluciones a un vial con taparosca y septum de teflón. Almacenar con un mínimo de espacio libre y protegido de la luz a temperatura de -10°C o menos. Las soluciones deben usarse frescas, tan pronto como el analista las haya preparado para evitar la evaporación de los compuestos volátiles.

7.4.2 Las diluciones preparadas a partir de materiales de referencia en estado líquido deberán ser monitoreadas frecuentemente para asegurar su integridad y en caso necesario, se deberán reemplazar de acuerdo a los criterios de controles de calidad de esta norma.

7.4.3 Materiales de referencia intermedios.

Usando soluciones de trabajo, preparar en Metanol diluciones secundarias que contengan los compuestos de interés, ya sea de manera individual o en mezcla. Los estándares de dilución secundaria se deben almacenar con volumen muerto cero y se deben verificar con frecuencia, signos de degradación o evaporación, especialmente justo

antes de preparar diluciones de calibración a partir de éstos. Almacenar en viales con volumen muerto cero y reemplazar cada semana.

7.5 Estándares surrogados.

Los estándares surrogados recomendados son 4-bromofluorobenceno y Tolueno-d8. Preparar una dilución secundaria de estándares surrogados en metanol (como se indica en sección 7.4.1), a concentraciones de 5 – 25 µg/mL en metanol. Cada muestra sometida al análisis de GC/MS debe ser adicionada con 10 µL de estándares surrogados antes de procesarla.

7.6 Estándares internos.

Los estándares internos que deben ser utilizados son: 1,4 difluorobenceno-d4, clorobenceno-d5. Otros compuestos pueden ser usados como estándares internos siempre y cuando tengan tiempos de retención similares a los compuestos analizados mediante GC/MS. Se recomienda que los estándares internos de dilución secundaria, sean preparados en concentraciones de 25 mg/L para cada compuesto. La adición de 10 µL de este estándar a 5,0 ml de muestra o estándar de calibración sería el equivalente de 50 µg/L. Se pueden realizar mas diluciones de la mezcla de estándares internos dependiendo de la sensibilidad del espectrómetro de masas. Las cuentas de área del pico del estándar interno deberán estar entre 50-200% de las áreas de los analitos de interés en el punto medio de la curva de calibración.

7.7 Estándar 4-bromofluorobenceno.

Se debe preparar una solución estándar de 25 ng/µL de BFB en Metanol.

7.8 Materiales de Referencia para calibración.

Existen dos tipos de materiales de referencia usados para este método: uno para la calibración inicial y otro para la verificación de la calibración.

7.8.1 Materiales de Referencia para la calibración inicial.

Se deben preparar un mínimo de cinco niveles de concentración a partir de una dilución secundaria de MR. Prepare estas soluciones con agua libre de compuestos orgánicos.

7.8.2 Materiales de Referencia para la verificación de la curva de calibración.

Deberá ser preparada a una concentración cercana al punto medio de la curva de calibración inicial.

7.8.3 Las diluciones de Materiales de Referencia para la verificación de la curva de calibración deberá ser preparada a una concentración cercana al punto medio de la curva de calibración inicial.

7.8.4 Materiales de Referencia para matrices adicionadas.

Se deben preparar Materiales de Referencia (MR) de adición a la matriz a partir de compuestos orgánicos, los cuales deberán ser representativos de los que son investigados. Por lo menos la matriz adicionada debe incluir tolueno y benceno. Los MR deben ser preparados en metanol, con cada compuesto presente en concentración de 25 µg/ mL.

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

8 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

8.1 Puede emplearse una gran variedad de contenedores incluyendo viales de vidrio de 60 mL con taparosca y septum.

8.1.1 Pesar el vial preparado y ajustar el peso lo más cercano a 0,01g; registrar el peso de la tara y anotarlo en la etiqueta del vial.

8.2 Colección de la muestra.

Colectar la muestra de acuerdo a los procedimientos del plan de muestreo. Cualquier procedimiento de muestreo para volátiles debe disminuir al máximo alteraciones de la muestra para poder minimizar la pérdida de compuestos volátiles. Pueden usarse algunas técnicas para transferir una muestra por una abertura relativamente estrecha a un vial de suelo con baja concentración; ejemplo dispositivos como el muestreador de suelos Purga y Trampa™ EnCore™, y un cortador de jeringas. Usar siempre guantes cuando se manejen los viales tarados.

8.2.1 Utilizando un dispositivo adecuado de colección de muestra, colectar aproximadamente 5 g tan pronto como sea posible, retirar la superficie del suelo u otros materiales sólidos que hayan sido expuestos a la atmósfera. Limpie cuidadosamente el exterior del dispositivo de muestreo con un paño limpio o una toalla. Rápidamente eliminar cualquier residuo de suelo fuera del vial e inmediatamente sellar el vial con la tapa rosca y la septum. Almacenar la muestra a 4°C.

8.2.2 Alternativamente, colectar varias muestras prueba mediante jeringas de plástico. Pesar cada muestra prueba y anotar la longitud de la columna de suelo en la jeringa. Usar estos datos para determinar la longitud del suelo en la jeringa que corresponda a $5,0 \pm 0,5$ g. Descartar cada muestra prueba.

8.2.3 Igual que en el caso de colección de muestras acuosas para volátiles, colecte al menos dos muestras replica. Esto permitirá al laboratorio contar con una muestra adicional para análisis. La segunda muestra debe tomarse del mismo estrato de suelo o de la misma sección del residuo sólido que ha sido muestreado, y cercano al lugar del cual se colectó la muestra original.

8.2.4 Puesto que el vial con suelo no puede ser abierto sin comprometer la integridad de la muestra, debe colectarse al menos una alícuota para análisis previo de exploración, para determinación de peso seco, y para análisis de alta concentración (si es necesario). Esta tercera alícuota debe ser colectada en un tercer vial de muestreo de suelo de 40 mL. Sin embargo, este tercer vial no debe contener la solución conservadora de muestra, como una alícuota que va a ser usada para determinar peso seco.

8.2.5 Si las muestras con altas concentraciones son colectadas en viales con metanol, entonces colectar dos alícuotas adicionales, una para análisis de alta concentración colectada en un vial con metanol, y la otra para determinación de peso seco en un vial sin metanol y sin conservador para muestras con baja concentración.

8.2.6 Si se sabe o se espera que las muestras contengan los analitos muy por encima del intervalo de concentraciones, por ello requerirán los análisis de múltiples alícuotas de muestras, es recomendable y práctico tomar una alícuota de muestra adicional en un vial de suelo para baja concentración que contenga los conservadores, pero colectando solo 1-2 g en lugar de los 5 g. Esta alícuota puede ser usada para estos analitos que exceden el intervalo de calibración del instrumento en los 5 g de análisis.

8.2.7 Pueden ser empleados otros pesos y volúmenes de muestras, asegurando que el analista puede demostrar que la sensibilidad de todo el procedimiento es adecuado para la intención de la aplicación.

8.2.8 Se requiere la colección de al menos una alícuota de muestra adicional para la determinación de peso seco. Las muestras colectadas en metanol deben ser transportadas como a 4 °C, y deben ser claramente etiquetadas con la leyenda de que contienen metanol, para que la muestra no sea analizada usando el sistema cerrado de purga y trampa descrito en este procedimiento.

8.3 Muestras de suelo con alta concentración que no son conservadas/preservadas en campo.

8.3.1 La colección de muestras de suelo con altas concentraciones que no son preservadas en campo generalmente siguen el mismo procedimiento que en el caso de las otras muestras descritas, con la obvia excepción de que los viales de colección no contienen ni solución conservadora, ni metanol. Sin embargo, cuando la preservación en campo no se emplea, es mejor colectar grandes volúmenes de muestra, llenando el contenedor de la muestra hasta donde sea posible, para minimizar el espacio sin muestra. Los distintos procedimientos de colección generalmente no requieren la colección de alícuotas por separado para la determinación de peso seco. Es recomendable colectar una segunda muestra para realizar un análisis exploratorio y disminuir pérdidas de volátiles en cualquier alícuota.

8.4 Manejo y transporte de la muestra

Todas las muestras para análisis de volátiles deben mantenerse a 4°C aproximadamente, empacadas en contenedores apropiados y embarcadas al laboratorio en hielo, como se describe en el plan de muestreo.

8.5 Almacenamiento de la muestra

Una vez en laboratorio, refrigerar las muestras a 4°C hasta el análisis. El área de almacenamiento de muestras debe estar libre de vapores de solventes orgánicos.

El tiempo máximo de conservación de la muestra es de 7 días, conforme a lo establecido en la Tabla 5 de la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003.

8.6 Todas las muestras deben ser analizadas tan pronto como sea posible, y en un periodo comprendido entre el tiempo máximo para análisis. Las muestras no analizadas en este periodo deben ser registradas y los datos considerados como valores mínimos.

8.7 Muestras de baja concentración.

Cuando las muestras con bajas concentraciones son fuertemente alcalinas o altamente calcáreas por naturaleza, la solución conservadora de bisulfato de sodio puede no ser lo suficientemente fuerte para reducir el pH de la solución suelo/agua por debajo de 2. Por lo tanto, cuando se sabe o se sospecha que las muestras de suelo de baja concentración que van a ser muestreadas, son fuertemente alcalinas o altamente calcáreas, se pueden requerir pasos adicionales para preservar las muestras. Cada paso incluye: la adición de una gran cantidad de bisulfato de sodio conservador para muestras no calcáreas, el almacenamiento de muestras de suelo con bajas concentraciones debe ser a -10° C (teniendo cuidado de no llenar los viales demasiado, ya que la expansión del agua puede romper el vial), o reduciendo significativamente el tiempo máximo para análisis de muestras de suelo con bajas concentraciones. Cualquiera de los pasos que se emplee debe ser claramente descrito en los planes y proyectos de muestreo y control de calidad, y distribuido al personal de campo y de laboratorio.

9 CONTROL DE CALIDAD

9.1 Deben referirse los procedimientos de control de calidad específicos en la preparación de muestras para análisis de compuestos orgánicos volátiles.

9.2 Se debe realizar la sintonía al instrumento con respecto a una sustancia de referencia llamada Perfluorotributilamina PFTBA cada 12 horas.

9.3 La sintonía del sistema deberá ser verificada para cumplir con las especificaciones del método inyectando un estándar de 4-Bromofluorobenceno cada 12 horas. Para verificar que el pico de BFB cumpla con los criterios de aceptación establecidos en la Tabla 1.

TABLA 1

ION	CRITERIO DE ABUNDANCIA RELATIVA DEL IÓN
50	15 a 40% de la masa 95
75	30 a 60% de la masa 95
95	Pico base 100%
96	5 a 9% de la masa 95
173	<2% de la masa 174
174	Mayor del 50% de la masa 95
175	5 a 9% de la masa 174
176	Mas del 95%, pero menor del 101% de la masa 174
177	5 a 9% de la masa 176

9.4 El sistema GC/MS deberá cumplir los criterios establecidos para las CCC, cada 12 horas.

1,1-Dicloroetano

Tolueno
Cloroformo
Etilbenceno
1,2-Dicloropropane
Cloruro de vinilo

Para efectos de este método solo es necesario evaluar Tolueno y Etilbenceno

9.5 Se deberá realizar una calibración inicial del sistema GC/MS como lo describe la sección 7.8.1. Verificar la estabilidad de la curva de calibración preparando un estándar de verificación (sección 7.8.2). Analizar bajo las condiciones instrumentales de operación. Obtener el reporte de evaluación del por ciento de la diferencia (%D) de los factores de respuesta relativos o de concentración para cada uno de los compuestos. Si %D de cada compuesto es menor o igual a 20%, la calibración esta vigente.

9.6 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 o se hacen cambios en la instrumentación.

9.7 Preparación y análisis de muestras de control de calidad.

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 análisis de muestras de control de calidad deben incluir un blanco de método, una matriz adicionada, una matriz adicionada duplicada y la muestra control de laboratorio en cada lote analítico, así como la adición de estándares internos y surrogados para cada blanco y muestras.

9.7.1 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.

9.7.2 Calcular el por ciento de recobro y la diferencia porcentual relativa (%DPR) entre la matriz adicionada y matriz adicionada duplicada, ambas deben estar dentro de los intervalos establecidos (70-130% de recobro). El objetivo de analizar muestras adicionadas es conocer el efecto de la matriz en el recobro del analito.

9.7.3 Después de procesar cualquier muestra el analista debe demostrar que el sistema analítico está libre de interferencias del material de vidrio y reactivos, a través de blancos de método. Cada vez que un lote de muestras sea analizado y que haya un cambio en los reactivos se deberá analizar un blanco de método para asegurar nuevamente que no hay contaminación en el laboratorio. Los blancos deben seguir todas las etapas de la preparación de muestras.

9.7.4 El analista deberá documentar los efectos de matriz a través de la matriz adicionada y una muestra duplicada sin adición o de una matriz adicionada con una matriz

adicionada duplicada. La decisión de preparar y analizar muestras duplicadas o matrices adicionadas y matriz adicionada duplicada debe basarse en el conocimiento de las muestras en el lote analítico. Si se sospecha que las muestras contienen analitos de interés, entonces el laboratorio puede usar una matriz adicionada y un análisis duplicado de un blanco sin adición, si las muestras no contienen analitos de interés el laboratorio deberá usar matrices adicionadas y matriz duplicada adicionada.

9.7.5 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, similar a la muestra matriz en el mismo peso o volumen. Las muestras de control de calidad son adicionadas con los mismos analitos y a la misma concentración como la matriz adicionada. Cuando los resultados del análisis de una matriz adicionada indican problemas potenciales debido a la matriz misma, deben aplicarse muestras de control de calidad para verificar que el laboratorio puede realizar el análisis en una matriz limpia.

9.6 Recuperación de subrogados.

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

Los estándares surrogados utilizados son:

% Recuperación Suelo/ Sedimento

4-bromofluorobenceno	74-121
Tolueno d-8	81-117

9.7 Recuperación de estándares internos.

Los estándares internos utilizados están descritos en la sección 7.6 de esta NMX. Las áreas de los picos de éstos deben estar entre 50-200% de las áreas de los analitos de interés en el punto medio de la curva de calibración.

9.8 La experiencia del analista en el desempeño en sistema de GC/MS es invaluable para la realización de los métodos.

Día a día al desarrollar un análisis se deberá evaluar un estándar de verificación de la curva de calibración para determinar si el sistema cromatográfico está operando apropiadamente: si los picos tienen un comportamiento adecuado, si la respuesta obtenida es comparable con la respuesta de calibraciones anteriores, es decir se deberá realizar un examen cuidadoso para detectar si la columna tiene un desempeño aceptable, si el inyector tiene fugas, si es necesario reemplazar el septum, etc. Cualquier cambio que se realice en el sistema, implica que el sistema debe ser recalibrado.

10 PROCEDIMIENTO

10.1 Este método proporciona diferentes procedimientos alternativos para la introducción de la muestra, sin embargo, cualquiera que sea el procedimiento utilizado, los estándares internos, surrogados y compuestos de adición de matriz, deben agregarse a la muestra antes de su introducción al sistema de CG/EM.

Varios métodos alternativos están provistos para la introducción de la muestra. Todos los estándares internos, surrogados, y compuestos para matrices adicionadas (cuando aplican) deben ser agregados a la muestra antes de la introducción del sistema cromatográfico.

10.1.1 Inyección directa.

Este método se recomienda para la introducción de muestras líquidas donde se sospecha la presencia de los analitos de interés en concentraciones que exceden los 10000 mg/L.

10.1.2 Purga y trampa:

Este método se recomienda para muestras líquidas (Método EPA 5030B) y muestras sólidas (Método EPA 5035). La extracción se realiza con metanol (y otros disolventes miscibles en agua) para muestras de suelos y residuos de aceites de alta concentración.

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 o sólidas pueden ser purgadas por arriba de las temperaturas recomendadas. Las muestras líquidas purgadas a temperaturas elevadas (arriba de 40 °C) pueden mejorar la purga de muchos de los compuestos solubles en agua, los cuales tienen baja eficiencia de purgado a temperatura ambiente. 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.

10.2 Condiciones cromatográficas recomendadas.

Condiciones generales.

Temperatura del inyector: 200 – 225 °C

Temperatura de la línea de transferencia: 250 – 300 °C.

10.2.1 Interfase directa con división: Columna 4:DB-624 (6% cianopropilfenil / 94% dimetil polisiloxano) de 60m x 0,32mm ID, 1.8 µm de espesor de película o equivalente.

Flujo del gas acarreador: 1,5 mL/minuto

Temperatura inicial: 35 °C durante 2 minutos

Programa de temperatura: 4 °C/mínimo hasta 50°C, después 10 °C/mínimo hasta 220 °C. hasta que todos los compuestos esperados hayan eluído.

Relación de *split*: 100:1

Temperatura del inyector: 125°C

10.2.2 Inyección directa Columna 2:DB -624 (6% cianopropilfenil / 94% dimetil polisiloxano) de 70m x 0,53mm ID, 3 µm de espesor de película o equivalente.

Flujo del gas acarreador: 2,0 mL/minuto

Temperatura inicial: 40 °C durante 3 minutos.

Programa de temperatura: 8 °C/mínimo hasta 260° C, hasta que todos los compuestos esperados hayan eluído.

Relación de *split*: 100:1

Temperatura del inyector: de 200 a 225° C

Temperatura de la línea de transferencia: de 250 a 300 ° C.

NOTA: Es posible utilizar alguna otra columna equivalente con un programa de temperatura y condiciones adecuadas que produzcan resultados similares o mejores que los generados por las columnas recomendadas arriba.

10.3 Calibración inicial.

Establecer las condiciones de operación del GC/EM utilizando como guía las que se especifican a continuación:

Intervalo de masas: 35 – 260 uma.

Tiempo de barrido: 0,6 – 2 barrido/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 corriente de emisión de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

10.3.1 Cada sistema GC/EM debe ser sintonizado para cumplir los criterios de intensidad de masas de 5 – 50 ng del 4-bromofluorobenceno (2 µL de inyección del estándar de la BFB). Los análisis se deben iniciar hasta que se cumplan con los criterios Tabla 1 punto 9.3

10.3.2 En ausencia de recomendaciones específicas por parte del fabricante de cómo adquirir el espectro de masas del BFB, la siguiente aproximación puede ser de utilidad:

El espectro de masas del BFB debe adquirirse de la siguiente forma: se adquieren y se promedian 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 a no más de 20 barridos previos a la elusión de BFB. No debe restarse la señal de parte del pico del BFB. De igual forma el analista puede usar otras sugerencias documentadas por el fabricante del instrumento.

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

10.3.3 Si se desconocen las especificaciones del fabricante sobre cómo adquirir los espectros de las masas de la BFB, obtenga un promedio del área en el ápice del pico del 4-BFB el cual genera un espectro de masas, evaluar los criterios de acuerdo al método (ver Tabla 1 para criterios de aceptación del 4-BFB), en caso de ser necesario, restar la señal de ruido, teniendo cuidado de no restar parte del pico de la BFB.

10.4 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: La eficiencia de purgado para una alícuota de 5mL 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.

10.5 Es necesario preparar una curva de calibración de al menos cinco niveles de concentración. Esta calibración deberá realizarse utilizando la misma técnica de introducción que se usará para las muestras

NOTA: La eficiencia de purgado para una alícuota de 5mL de agua será mayor que para un volumen de 25 mL, de cualquier manera desarrolle la curva de calibración con cualquiera de los volúmenes de la muestra que será analizada.

10.5.1 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 de una dilución del estándar secundario. Usar una microjeringa e inyectar rápidamente el estándar metanólico en el matraz volumétrico. Remover la aguja tan rápido como sea posible después de la inyección. Tapar y mezclar por inversión del matraz solo tres veces. Descartar el contenido del cuello del matraz. Los estándares líquidos no son estables por lo que deben prepararse diariamente.

10.5.2 Adicionar 10 µL de la mezcla de estándares internos al volumen seleccionado de agua, 5 o 25 mL. (dependiendo de los límites de detección) para cada estándar de calibración. Posteriormente 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.

10.5.3 Los estándares internos seleccionados (numeral 7.6) deberán permitir que la mayoría de los compuestos de interés en el cromatograma tengan tiempos de retención relativos de 0,80-1,20 mínimo a uno de los estándares internos. Usar el ión del pico base del estándar interno específico como ión primario para la cuantificación. Si se presentan interferencias utilice el siguiente ión de mayor intensidad para la cuantificación.

10.5.4 Elaborar una lista con las áreas de los iones característicos (ver la siguiente tabla) contra la concentración para cada compuesto y estándar interno. Calcular los factores de repuesta (FR) para cada compuesto relativo a uno de los estándares internos. El estándar interno seleccionado para el cálculo del FR para un compuesto, deberá ser el que tuvo un tiempo de retención lo más cercano al compuesto que se está analizando.

Los FR se calculan como sigue:

$$FR = \frac{A_s C_{IC}}{A_{IS} C_s}$$

Donde:

A_s = Área del ión característico para el compuesto medido

C_{IC} = Concentración del estándar interno específico

A_{IS} = Área del ión característico del estándar interno específico

C_s = Concentración del compuesto medido

Compuesto	Ion primario característico	Ion secundario característico
Benceno	78	
Etilbenceno	91	106
Tolueno	91	92

o-Xileno	91	106
m-Xileno	91	106
p-Xileno	91	106

10.6 Compuestos de Verificación de la Calibración CCC's.

El propósito de los CCC's es evaluar la calibración desde el punto de vista de la integridad del sistema. Una alta variabilidad de la respuesta de los compuestos puede indicar fugas en el sistema o sitios activos en la columna. El hecho de que se cumplan los criterios de los CCC's no asegura una calibración satisfactoria de los analitos de interés.

Por lo tanto, se debe calcular la desviación estándar (DE) y la desviación estándar relativa (DER) de los factores de respuesta (FR) de los analitos de interés de la curva de calibración inicial, de la siguiente forma:

$$DE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (FR_i - \overline{FR})^2}{n-1}}$$

$$DER = \frac{DE}{\overline{FR}} \times 100$$

Donde:

FR_i = FR para cada estándar de calibración

$\overline{FR}$ = Promedio de FR de la calibración inicial para cada compuesto

n = número de los estándares de calibración, al menos 5.

NOTA: Se puede inyectar la mezcla de CCCs, pero para efecto de este método únicamente es necesario evaluar el Etilbenceno y Tolueno.

10.6.1 Verificar que el % DER sea menor o igual a 15% para cada uno de los compuestos de interés y menor o igual a 30% para cada uno de los CCC's.

10.6.2 Si el % DER es mayor al 30 % para cualquier compuesto de verificación (CCC's) entonces, se requerirán acciones correctivas para eliminar fugas y/o sitios reactivos en la columna, antes de reintentar la calibración.

10.7 Evaluación de tiempos de retención; los tiempos de retención relativos para cada analito de la curva de calibración deberán estar entre 0,06 unidades relativas de tiempo de retención.

10.8 Linealidad de los analitos de interés. Si el % DER de cualquier compuesto de la curva es igual o menor al 15%, entonces se asume que el factor de respuesta es constante en el intervalo de calibración, y el factor de respuesta promedio se debe usar para la cuantificación.

10.8.1 Si el % DER de cualquier compuesto de interés es mayor al 15%, entonces no se puede suponer una linealidad desde el origen. En este caso, el analista debe emplear la ecuación de regresión sin que pase por el origen. Esta aproximación debe emplearse

basándose en experiencias anteriores o en un conocimiento *a priori* de la respuesta del instrumento.

10.8.2 Es más sencillo lograr el desempeño de una regresión lineal de la respuesta del instrumento contra la concentración de los estándares de calibración. La respuesta del instrumento se trata como la variable dependiente (y) y la concentración como la variable independiente (x). Éste es un requisito estadístico y no simplemente una convención al graficar.

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

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

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

Donde DE es la desviación estándar de las replicas de los resultados de cada concentración individual de los estándares de calibración.

La regresión producirá los términos de pendiente e intercepto de una ecuación lineal como la siguiente:

$$y = ax + b$$

donde:

y = respuesta del instrumento (área o altura del pico)

a = Pendiente de la línea

x = concentración del estándar de calibración

b = intercepto

10.8.5 No forzar a que la línea pase por el origen, y el valor del intercepto 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:

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

10.8.6 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.

10.9 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:

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

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

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

La cual puede expresarse para calcular la concentración (x). Usando una cuantificación con estándar interno, la ecuación de regresión se expresa como se muestra a continuación:

$$\frac{A_s C_{IS}}{A_{IS}} = a C_s + b$$

A_s = Area (o altura) del pico del analito de interés en la muestra

A_{IS} = Area (o altura) del pico del estándar interno

C_s = Concentración del analito de interés en el patrón de calibración

C_{IS} = Concentración del estándar interno

a = pendiente de la línea de calibración (también llamado l coeficiente de CS)

b = intercepto

10.10 Verificación de la calibración del sistema GC/EM. La verificación de la calibración consiste en las siguientes etapas de verificación, que son realizados al iniciar un lote analítico y posteriormente cada 12 horas:

10.10.1 Antes del análisis de muestras ó estándares de calibración, inyectar o purgar 5 – 50 ng del estándar 4-bromofluorobenceno en el sistema GC/MS. El espectro de masas resultante para la BFB deberá cumplir todos los criterios establecidos (Tabla 1 en el numeral 9.3) antes de comenzar los análisis. Estos criterios deben ser demostrados cada 12 horas.

10.10.2 La curva de calibración inicial para cada compuesto de interés debe verificarse cada 12 horas durante el análisis usando la misma técnica de introducción utilizada para las muestras. Esta se realiza analizando un estándar de calibración de concentración cercana al punto medio del intervalo de la curva de calibración del GC/MS. La aceptación de los resultados de este análisis deberá verificarse con los criterios establecidos.

10.10.3 Analizar un blanco de reactivos después de analizar el estándar de calibración ó intermedio en el lote analítico, 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 ó contaminación cruzada de los estándares o muestras.

Preparar los blancos de la siguiente forma:

10.10.3.1 Blanco de reactivos. Utilizar agua reactivo, estándares internos, surrogados en una concentración final al igual que en las muestras de aproximadamente 50 µg/L y

procesarlo en el sistema purga y trampa. Analizar de acuerdo a las condiciones instrumentales.

Para verificar la contaminación de reactivos ésta debe medirse a través del análisis de la prueba de agua y del blancos de reactivos. El propósito del análisis de éstos es determinar los niveles de contaminación asociados con el proceso de análisis de las muestras.

Para los compuestos calibrados en el método, el valor resultante de contaminación debe ser menor al LDM correspondiente, sin embargo, en los blancos existen contaminantes comunes tales como el tolueno, si éste está presente, se deberán aplicar los siguientes criterios: el valor del contaminante no deberá ser mayor al 5% del valor regulatorio de la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, con dicho analito o menor que el 5% del resultado de la muestra para el mismo analito. (Referencia EPA 8000B, sección 8.2.6)

Para el caso del análisis de muestras secuenciales usando automuestreador, que contegan compuestos que exceden el intervalo de calibración, deberá demostrarse que no existe arrastre de compuestos entre muestras de alto a bajo nivel y realizar análisis de blancos de limpieza intermedios. El blanco de limpieza al igual que el blanco de reactivos consiste en una alícuota de 5 mL de agua reactivo libre de compuestos orgánicos o metanol grado reactivo, el cual puede contener o no a los estándares internos y surrogados y tiene el propósito de limpiar al sistema.

10.10.4 El blanco de almacenamiento: consiste en adicionar 5 mL de agua reactivo (la cual fue mantenida en refrigeración junto con las muestras problema) al vial de análisis. Poner el vial en el carrusel del automuestreador del Purga y Trampa y adicionar estándares internos y surrogados en una concentración final de éstos (al igual que en las muestras) de 50 µg/L, analizar igual 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.

10.10.5 Del estándar calibración analizado que contiene a los CCC's, obtener el reporte de evaluación del % DSR de los factores de respuesta relativos o de concentración para cada uno de los compuestos del reporte en el software de la Estación de Datos.

Si % DSR de cada compuesto es menor o igual a 20%, la calibración inicial continúa vigente, si el valor es mayor que 20% para cualquier CCC's, revisar la preparación del estándar de verificación, para saber si la solución no presentó problemas de baja eficiencia de purgado y si las condiciones instrumentales son correctas. Si el problema son las primeras dos condiciones; preparar un nuevo estándar de verificación, reanalizar y volver a evaluar; si el problema es la tercera condición poner las condiciones correctas y volver a analizar y a evaluar; si el problema continua preparar una nueva curva y recalibrar.

10.10.6 Compuestos de verificación de la calibración (CCC's). Los criterios establecidos para los CCC's (listados en el numeral 10.6.1) son utilizados para verificar la validez de la calibración inicial. Usar la diferencia porcentual al realizar el promedio de FR del modelo de calibración. Emplear el porcentaje de desviación al usar el modelo de regresión.

10.11 Respuesta de los estándares internos. Si el área del PIE (Perfil de iones extraídos) de cualquier estándar interno en el estándar de verificación para la calibración varía por un factor de (50% hasta 200%) con respecto a los valores promedio de la última curva

calibración entonces el sistema deberá revisarse por mal funcionamiento y deberán realizarse las acciones correctivas requeridas. Cuando las correcciones se hayan realizado, repetir el análisis para verificar que no fue un problema relacionado con el proceso de purgado y el resultado para cualquier analito en cuestión deberá ser considerado como estimado.

10.12 Análisis de muestras en GC/MS

10.12.1 Se recomienda realizar un análisis exploratorio en muestras con concentraciones altas de BTEX, con el objeto de minimizar la contaminación en el sistema de purga y trampa (PyT)-CG/EM.

Cuando se realiza el análisis exploratorio con este único propósito, los requerimientos del control de calidad para el método pueden reducirse apropiadamente. Particularmente es importante el análisis exploratorio en las muestras cuando el método 8260 es usado para obtener límites de detección más bajos.

10.12.2 Cumplir los criterios de aceptación para 4-BFB y estándar de verificación de la calibración del sistema GC/MS, antes de analizar muestras.

10.12.3 Las muestras deben estar contenidas en los recipientes adecuados y preservarse a 4 ° C (± 2 ° C), desde el momento de la toma hasta el análisis. Antes de analizarse, todas las muestras deberán llevarse a temperatura ambiente.

10.12.4 Pesar lo más rápidamente posible la muestra en el contenedor apropiado, cerrar y/o extraer para analizar en el equipo de purga y trampa. Guardar en refrigeración a 4° C el remanente de muestra.

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

NOTA 1: Es importante que todas las muestras, blancos y estándares de calibración, tengan exactamente el mismo volumen final de agua grado reactivo libre de orgánicos. Para el sistema cerrado, antes de purgar, calentar la muestra a 40° C por 1,5 min. o como lo describa el fabricante.

NOTA 2: No es recomendable pesar menos de 1 g de muestra. Si aun con menor peso la concentración rebasa el intervalo lineal de la curva, entonces proceda a realizar una extracción.

NOTA 3: Adicionar, los estándares internos y surrogados a todas las muestras y muestras de control de calidad, antes del proceso de purga.

10.12.5 En caso de requerir diluciones utilizar las cantidades establecidas en la Tabla 2.

TABLA 2

CANTIDAD DE METANOL COMO EXTRAYENTE REQUERIDO PARA ANÁLISIS DE CONCENTRACIONES ALTAS EN SUELOS/SEDIMENTOS

INTERVALO DE CONCENTRACIÓN APROXIMADO mg/kg	VOLUMEN DE METANOL ^a μL
500 - 10 000	100
1 000 - 20 000	50
5 000 - 100 000	10
25 000 - 500 000	100 de una dilución 1/50 ^b

10.12.6 Calcular el factor de dilución apropiado para las concentraciones que excedan esta tabla.

10.12.7 Condiciones sugeridas para el sistema de Purga y Trampa.

10.12.7.1 Purgar la muestra con helio u otro gas inerte a un flujo entre 20 y 40 mL/minuto por 11 minutos. Los analitos purgados son arrastrados del contenedor hacia la línea de transferencia para su adsorción en la trampa.

10.12.7.2 Desorción de la Muestra: Precalentar la trampa a 245° C sin flujo de gas de desorción. Comenzar el flujo de gas de desorción a 10 ml/minuto por cerca de 1.5 minutos Empezar el programa de temperatura en el cromatógrafo de gases así como la adquisición de los datos.

10.12.7.3 Reacondicionamiento de la trampa: después de la desorción de la muestra por 4 minutos reacondicionar la trampa regresando el sistema de purga y trampa al modo de purga. Mantener la temperatura de la trampa a 245° C. Después de aproximadamente 10 min.utos apagar el calentador de la trampa y detener el flujo de purga a través de la trampa. Cuando la trampa esté fría, puede ser analizada la siguiente muestra.

10.12.8 Interpretación de los Datos

Si la concentración de cualquier analito buscado excede el intervalo de calibración del instrumento, es necesario volver a analizar la muestra con un método para concentraciones altas. Cada segundo análisis debe considerar aquellos analitos que excedieron la concentración en el intervalo del método para bajas concentraciones. Los resultados deben ser reportados en mg/kg base seca.

10.13 Método para muestras de suelo en concentraciones altas, generalmente mayores que 200 μg/kg

El método para suelo en concentraciones altas está basado en extracción con disolvente. Una muestra sólida se extrae o se diluye dependiendo de la solubilidad del disolvente en agua. Una alícuota del extracto de la muestra se agrega al agua grado reactivo libre de orgánicos que contenga los estándares internos y surrogados, y si aplica, matriz

adicionada. Se purga de acuerdo al método de introducción de muestra, y se analiza por un método apropiado.

10.13.1 Todo el contenido del recipiente de muestreo corresponde a la muestra. No eliminar cualquier líquido sobrenadante. Mezclar el contenedor de la muestra por agitación u otro principio mecánico sin abrir el contenedor. Cuando la agitación no es suficiente, rápidamente mezclar el contenido del vial con una espátula metálica e inmediatamente resellar el contenedor

10.13.2 Si los extractos no son analizados de forma inmediata, deben ser almacenados a 4°C en la oscuridad. Agregar una alícuota adecuada del extracto (ver Tabla 2) al volumen requerido de agua libre de orgánicos y analizarla.

10.13.3 Determinación de peso seco

Reportar los resultados en base seca, para lo cual, determinar el peso seco por separado de una porción de la muestra.

Fórmula

$$\% \text{ de peso seco} = \frac{\text{g de muestra seca}}{\text{g de muestra húmeda}} * 100$$

11 CÁLCULOS

El software de la estación de datos genera un reporte de cuantificación (datos crudos) con respecto a la curva de calibración vigente. Dicho informe contiene los valores de áreas, tiempos de retención y concentración de los estándares internos y surrogados.

Reportar los resultados en mg/kg del Benceno, Tolueno y Etilbenceno y la suma de los isómeros de los Xilenos, todos en base seca.

Anexar las evidencias instrumentales junto con el informe (cromatogramas y espectros de masa de los compuestos detectados).

11.1 Interpretación de Datos

11.1.1 La determinación cualitativa de cada compuesto determinado por este método está basada en la comparación del tiempo de retención y de los espectros de masas de las muestras, comparándolos con los tiempos y iones primarios y secundarios de los espectros de masas de los estándares de referencia. Los espectros de masas de referencia están definidos los iones de mayor intensidad relativa.

11.1.2 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.

La intensidad relativa de los iones característicos debe encontrarse dentro del 30% de las intensidades relativas de estos iones en el espectro de referencia (ejemplo: para un ión con abundancia del 50% en el espectro de referencia, la abundancia en el espectro de la muestra debe encontrarse en el intervalo de 20% al 80%).

Si hay iones que estén presentes en el espectro del estándar y no estén presentes en la muestra, se debe revisar el proceso, ya que éstos pueden haberse perdido por posibles sustracciones en el momento de limpiar los espectros.

11.1.3 Si la altura del valle entre dos picos de isómeros es menor al 25% de la suma de la altura de éstos, entonces se considera una resolución cromatográfica aceptable para isómeros estructurales individuales. De otra forma, los isómeros estructurales son identificados como pares isoméricos.

11.1.4 Cuando los picos presentan mas de un componente (por ejemplo.- picos con ensanchamiento de hombros o con valles entre dos o mas picos), se deberá obtener una selección apropiada del espectro del analito al que se le restará la señal de fondo. La revisión del perfil de iones extraídos del ión apropiado puede ayudar en la selección de espectro, y a la identificación cualitativa del compuesto.

Para muestras que contienen componentes que coeluyen con los estándares de calibración, realice una búsqueda en la biblioteca para obtener una identificación tentativa. Use la siguiente guía para realizar la identificación tentativa:

Las intensidades relativas de los iones mayoritarios en el espectro de referencia (iones mayores al 10% del ion más abundante) deben estar presentes en el espectro de la muestra.

La intensidad relativa de los iones mayoritarios deben encontrarse dentro de ± 20 (ejemplo: para un ion en el espectro del estándar con una abundancia del 50%, el valor del ion de la muestra debe estar en un intervalo de 30 y 70 %).

Los iones moleculares que estén presentes en el espectro del estándar o de la biblioteca deben estar presentes en el espectro de la muestra.

Los iones que estén presentes en el espectro de la muestra y que no estén en el espectro del estándar o de la biblioteca deben ser revisados cuidadosamente, ya que puede tratarse de contaminación de fondo o coelución de otros compuestos.

11.2 Análisis Cuantitativo

11.2.1 Una vez que se han identificado los compuestos, se debe efectuar la cuantificación integrando la abundancia del ion característico primario (cuantitativo) del perfil de iones extraídos PIE y generar un reporte de cuantificación (dato crudo) con respecto a la curva de calibración vigente.

11.2.2 Cuando la respuesta en MS es lineal, calcular la concentración de cada analito identificado en la muestra como sigue:

Suelo / Sedimento (en base seca)

$$\text{Concentración } (\mu\text{g/Kg}) = (A_x)(I_s)(V_i)/(A_{is})(FR)(V_i)(W_s)(D)$$

Donde:

A_x = Área del pico del ión característico para el compuesto medido

I_s = Cantidad inyectada del estándar interno

A_{is} = Área del pico del ión característico para el estándar interno

FR=Promedio de factor de respuesta relativo para compuesto medido

V_t =Volumen total del extracto (μL), (usando 10,000 μL o un factor de este cuando se realicen diluciones)

V_i = Volumen de extracto adicionado (μL) para purgar

W_s = Peso de la muestra extraída o purgada (g)

D = % de peso seco de muestra/100

12 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.

12.1 Cada laboratorio debe contemplar, dentro de su Programa de Control de Calidad, el destino final de los residuos generados durante la determinación.

12.2 Almacenamiento: El laboratorio debe contar con áreas especiales, que tengan señalamientos adecuados, para almacenar temporalmente las soluciones contaminadas.

13 BIBLIOGRAFÍA

13.1 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. (Método 5000 "Preparación de muestras para Compuestos Orgánicos Volátiles", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington, D.C., Diciembre de 1996).

13.2 Method 5021 "Volatile Organic Compounds in Soils and Other Solid Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996.

(Método 5021 "Compuestos Orgánicos Volátiles en suelos y otras matrices usando técnica de equilibrio espacio de cabeza", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

13.3 Method 5035. "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., December 1996. (Método 5035, "Sistema Cerrado de Purga y Trampa para Extracción de Orgánicos Volátiles en muestras de residuos y suelos ", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

13.4 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. (Método 5030B, "Purga y Trampa para Muestras Acuosas", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

13.5 Method 8000B. "Determinative Chromatographic Separations" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996. (Método 8000B, "Determinación de separaciones Cromatográficas", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

13.6 Method 3585. "Waste dilution for Volatile Organics", Environmental Protection Agency, EPA SW-846, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996. (Método 3585, "Dilución de Residuos para Orgánicos Volátiles", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

13.7 Method 3820. "Hexadecane Extraction and Screening of Purgeable Organics", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., December 1986. (Método 3820, "Extracción con Hexadecano y Análisis Exploratorio de Orgánicos Purgables", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1986).

13.8 Method 8021B. "Aromatic and Halogenated Volatiles by Gas Chromatography using Photoionization and/or Electrolytic Conductivity Detectors", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996. (Método 8021B, "Volátiles Aromáticos y Halogenados por Cromatografía de Gases utilizando Detector de Fotoionización y/o Conductividad Electrolítica", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

13.9 Method 8260 B. "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. (Método 8260B, "Compuestos Orgánicos Volátiles por Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

14 CONCORDANCIA CON NORMAS Y LINEAMIENTOS INTERNACIONALES Y CON NORMAS MEXICANAS TOMADAS COMO BASE PARA SU ELABORACIÓN

Esta Norma no tiene concordancia con Normas o Lineamientos Internacionales, ni con Normas Mexicanas que hayan servido de base para su elaboración en virtud de que no se encontraron antecedentes al respecto al momento de su elaboración.

MÉXICO, D.F. A

**MIGUEL AGUILAR ROMO
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS
ANEXO**

SUELOS. VOLATILES HALOGENADOS Y AROMÁTICOS POR CROMATOGRFIA DE GASES UTILIZANDO DETECTOR DE FOTOIONIZACIÓN Y/O CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA.

SOIL. AROMATIC AND HALOGENATED VOLATILES BY GAS CHROMATOGRAPHY USING PHOTOIONIZATION AND/OR ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY DETECTORS.

1 EQUIPO Y MATERIALES

1.1 Equipos de inyección de muestras:

1.1.1 Sistema de Purga y Trampa.

El sistema consiste de una unidad en la que se pueden adicionar de forma manual o automática surrogados, y una cantidad conocida del analito de interés (spike) a la matriz y estándares internos a muestras que se encuentran en viales de volúmenes apropiados, por ejemplo de 5 mL o 25 mL, así como, transferir la muestra al dispositivo de purga, el cual expelle los BTEX 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.

La cámara de purga recomendada esta diseñada para aceptar muestras de 5 mL con una columna de agua como mínimo de 3 cm de profundidad. El espacio libre, de cabeza ó 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 o puede acoplarse al cromatógrafo de gases.

1.2 Cromatógrafo de gases.

1.2.1 Cromatógrafo de Gases con sistema computarizado, controladores para la programación de temperatura del inyector, detector y horno, equipado con controladores de flujo diferencial, así como detector de fotoionización y/o conductividad electrolítica interconectados o separados.

1.2.2 Detector de fotoionización (DFI o PID por sus siglas en inglés)

1.2.3 Detector de conductividad electrolítica (DCE) o HECD, por sus siglas en inglés.

1.2.4. Columna primaria

Columna capilar empacada con silica fundida, de 60 m de longitud x 0,75 mm de diámetro interno, con espesor de película de 1,5 μm , especifica para la determinación de compuestos orgánicos volátiles.

1.2.5 Columna confirmatoria

Columna capilar empacada con silica fundida, de 60 m de longitud x 0,53 mm de diámetro interno, con espesor de película de 3,0 μm , especifica para determinación de compuestos orgánicos volátiles.

Se pueden emplear columnas equivalentes ó columnas de polaridad diferente a la utilizada inicialmente pero siempre y cuando se tenga la seguridad de que los analitos a determinar en la segunda columna aparezcan y que no queden sobrepuestos o enmascarados en otro pico o que no eluyan en la fase de esa columna, o bien se puede confirmar por cromatografía de gases acoplado a masas.

1.3 Balanza analítica, sensibilidad de 0,0001 g

1.4 Jeringa de vidrio hermética para gases, con válvula de cierre Luer, capacidad de 5 ml o equivalente.

1.5 Jeringa de vidrio hermética para gases con válvula de 2 vías, con punta Luer (diseñada en politetrafluoroetileno).

1.6 Microjeringa capacidad de 25 µl, longitud aproximada de 5,08 cm , diámetro interno aproximado de 0,015 cm

1.7 Microjeringas con capacidad de 10 y 100 µl.

1.8 Jeringas herméticas para gases con válvula de cierre Luer, capacidades de 0,5 , 1,0 y 5,0 ml.

1.9 Matraces aforados, clase A con tapón de vidrio, los requeridos. .

1.10 Viales capacidad de 22 ml, de encapsulado o tapones de rosca con septa recubierta de politetrafluoroetileno (PTFE)

2 REACTIVOS Y PATRONES

Los reactivos que se mencionan en este Anexo deben ser grado reactivo a menos que se indique otro grado.

2.1 Agua: grado reactivo, libre de contaminantes orgánicos.

2.2 Metanol: grado pesticida o equivalente, libre de contaminantes orgánicos, almacenar lejos de otros solventes.

2.3 Soluciones Primarias de referencia: Preparar estas soluciones a partir de estándares puros o de mezclas comerciales certificadas en metanol. Realizar las primeras diluciones en campana de extracción para evitar la exposición del analista a los estándares concentrados.

2.3.1 Agregar aproximadamente 9,8 mL de metanol a un matraz volumétrico de 10 mL con tapón previamente tarado. Destapararlo por 10 minutos hasta que se evapore completamente el solvente que se encuentra en el cuello del matraz. Pesar el matraz con una sensibilidad de 0,1 mg.

2.3.2 Agregar el material de referencia como se describe a continuación:

2.3.2.1 Líquidos: Agregar dos o más gotas del material de referencia usando una microjeringa de 100 µl. La alícuota del material de referencia adicionado no debe tocar el cuello del matraz. Tapar el matraz, pesarlo nuevamente y mezclar por inversión.

2.4. Calcular la concentración en miligramos por litro relacionando los pesos netos. Cuando la pureza del compuesto empleado sea 96 % o mayor, no debe ajustarse por corrección del estándar.

2.4.1 Transferir la solución primaria de referencia a un vial con tapa y septum de politetrafluoroetileno (PTFE), o vial de encapsulado, manteniendo espacio muerto cero. Almacenar a temperatura de -10 a -20°C, protegido de la luz. Después de utilizarlos se deben regresar a condiciones de congelación tan rápido como sea posible para evitar evaporación de los compuestos.

2.5 Frecuencia de la preparación de los estándares.

2.5.1 Los estándares deben ser evaluados frecuentemente por comparación con la curva de calibración inicial. No utilizar estándares que tengan un 20 % de desviación con respecto a la calibración inicial.

2.6 Preparación de diluciones secundarias

2.6.1 Preparar diluciones secundarias en metanol individuales o en mezcla, a partir de soluciones primarias de referencia, de acuerdo al intervalo de trabajo utilizado. La dilución secundaria debe almacenarse con espacio muerto cero y debe verificarse para evaluar signos de degradación o evaporación, justo antes de utilizarse para preparar la curva de calibración. Cuando se utilice materiales de referencia comerciales, almacenar como indique el fabricante.

2.7 Estándares de calibración.

Existen dos tipos de estándares, los de la calibración inicial y los estándares de verificación de la calibración. En el caso de estándares comerciales debe apegarse a las recomendaciones de almacenamiento del fabricante.

2.7.1 Estándares de calibración inicial. La curva de calibración debe prepararse con un mínimo de cinco niveles de concentración a partir de la dilución secundaria o de una solución comercial certificada. Preparar los puntos de la curva utilizando agua reactivo. Al menos uno de los niveles de la curva de calibración debe corresponder a la concentración esperada de las muestras o estar por debajo de éstas, para cumplir con criterios de calidad. Los otros niveles de la curva de calibración, deberán corresponder al intervalo de concentraciones encontrado comúnmente en las muestras pero no deben exceder el intervalo de trabajo del sistema cromatografico.

2.7.2 Los estándares de verificación deben prepararse a una concentración cercana al punto medio de la curva de calibración, partiendo de la dilución secundaria o de una solución comercial certificada. Preparar los estándares utilizando agua reactivo libre de compuestos orgánicos.

2.7.3 Todos los analitos deben estar contenidos en el estándar de calibración y verificación. Así mismo el laboratorio no debe reportar resultados cuantitativos de analitos que no fueron incluidos en los estándares de calibración.

2.7.4 Los estándares de calibración deben contener el estándar interno seleccionado, en caso que se utilice cuantificación por estándar interno.

2.8 Deben tomarse en cuenta las siguientes precauciones en la preparación de los estándares:

2.8.1 No inyectar alícuotas menores de 20 µl de estándares metanólicos en volúmenes de 100 ml de agua.

2.8.2 Utilizar microjeringas de volúmenes adecuados (de 25 µl).

2.8.3 Inyectar rápidamente el estándar en la solución del matraz volumétrico. Retirar la aguja tan pronto como sea posible después de la inyección.

2.8.4 Mezclar por inversión tres veces los estándares acuosos.

2.8.5 Tomar alícuotas de la solución estándar del seno del matraz (No utilizar ninguna solución contenida en el cuello del matraz).

2.8.6 Nunca usar pipetas para diluir o transferir muestras o estándares en solución.

2.8.5 Los estándares deben manejarse y almacenarse como se indica en 2.4.4 y 2.6.1

2.9 Estándares internos.

2.9.1 Se recomiendan utilizar el fluorobenceno y el 2-bromo-1-cloropropano en metanol.. Estos deben ser manejados como se indica en 2.4.4 y 2.6.1. Se recomienda utilizarlos en una concentración de 5 mg/L de cada compuesto. La adición de 10 µl de cada estándar en 5,0 ml de muestra es equivalente a 10 µg/L. Otra opción para cuantificar la muestras es utilizando estándar externo.

2.9 Estándares Surrogados.

2.9.1 El analista debe evaluar el desempeño y efectividad del método en el lote analítico adicionando a las muestras, estándares y blancos reactivos, utilizando dos o más compuestos surrogados. Se recomienda utilizar 1,4-diclorobutano y bromoclorobenceno para abarcar el intervalo que comprende el programa de temperatura usado en este anexo. A partir de las soluciones preparadas en el punto 2.4.4 y 2.6.1 adicionar un volumen necesario para obtener 750 µg/ml de cada surrogado a 45 ml de agua libre de orgánicos contenidos en un matraz volumétrico de 50 ml obteniendo una concentración final de 150 µg/ml. Mezclar y diluir para obtener una concentración de 15 ng/µl. Adicionar 10 µl esta mezcla de surrogados directamente a jeringa 5 ml en cada muestra y estándar de referencia analizado. del lote analítico. Si se utiliza calibración por estándar interno, los compuestos surrogados pueden ser adicionados directamente a la solución del estándar interno.

3 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

3.1 La cantidad de muestra mínima requerida es de 5 g para suelo.

3.2 La preservación debe realizarse a una temperatura menor o igual a 4 °C.

3.3 El tiempo máximo previo al análisis es de catorce días para analitos volátiles en matrices de suelo.

4 PROCEDIMIENTO

4.1 La muestra a analizar se maneja según la vía en la que se introducirá (sistema purga y trampa abierto o cerrado), de acuerdo con los equipos con los que cuente cada laboratorio.

4.2 Condiciones cromatográficas recomendadas.

Preparar el sistema cromatográfico, por lo que el detector de fotoionización (DFI) debe estar en serie con el detector de conductividad electrolítica (DCE).

NOTA: El sistema dual de detección no es un requisito en este anexo, por lo que, puede usarse el sistema utilizando un solo detector: el detector de fotoionización se recomienda solo para la determinación de compuestos aromáticos, y el detector de conductividad electrolítica para el análisis de compuestos halogenados.

4.3 Condiciones sugeridas para el horno.

Gas acarreador: Helio

Flujo: 6 ml/min.

Programa de temperatura:

Temperatura inicial: 10°C durante 8 min.

Rampa: 10°C a 180°C a 4°C/min

Temperatura final: 180°C hasta que el total de los compuestos esperados hayan eluído.

4.4 Gas acarreador:

El flujo del gas acarreador debe aumentarse a 24 ml antes de encender el detector de fotoionización. Debe ajustarse el flujo hasta encontrar la respuesta óptima para ambos detectores, y así evitar falsos positivos.

4.5 Condiciones recomendadas para el detector de conductividad electrolítica:

Tubo reactor: Níquel, con diámetro externo aproximado de 1.6 mm (1/16 de pulgada)

Temperatura de reactor: 810° C

Temperatura base del reactor: 250° C

Electrolito: 100 % alcohol n-propílico

Intervalo de flujo de electrolito: 0,8 ml/minuto

Gas de reacción: Hidrógeno a 40 ml /minuto

Gas acarreador más gas de compensación (make up): Helio a 30 ml/min.

NOTA: Los tiempos de retención y los límites de detección del método de los compuestos BTEX son los propuestos en método de referencia USEPA 8021.

4.6 Calibración.

4.6.1 Se puede utilizar calibración por estándar interno o calibración por estándar externo.

4.7 Análisis Cromatografico:

4.7.1 La muestra a analizar se maneja según la vía en la que se introducirá (sistema purga y trampa o sistema espacio de cabeza (headspace), como lo indique el equipo del

laboratorio. Si se utiliza estándar interno para la cuantificación, adicionar 10 µl de estándar interno de 5 mg/L a cada muestra antes de la purga.

4.7.2 Las muestras pueden ser purgadas a temperaturas superiores de las recomendadas, tan alto como lo permita el desempeño de los estándares de calibración y muestras de control de calidad.

4.7.3 Realizar la secuencia de análisis, incluyendo las diluciones apropiadas, estableciendo diariamente los tiempos de retención (tiempos de ventana), criterios de identificación y verificación de la calibración, incluyendo el análisis de un estándar a una concentración media del intervalo de la curva, al inicio de cada secuencia de duración de 12 horas, mientras se estén analizando muestras.

4.7.4 Si la respuesta de cada una de las muestras sobrepasa el intervalo de la curva de calibración, se debe hacer una dilución utilizando agua reactivo libre de compuestos orgánicos, o pesar menor cantidad de la muestra. La dilución debe realizarse a partir de una segunda alícuota de la muestra la cual ha sido apropiadamente cerrada y almacenada antes de usar.

4.7.5 Registrar los pesos de muestras utilizados y las áreas encontradas.

4.7.6 Para compuestos de interés que se evaporan por debajo de los 30°C a 1 atmósfera de presión, usar estándar de verificación de la calibración, teniendo como criterio de aceptación $\pm 20\%$ RSD con respecto a la respuesta de la calibración inicial.

5 CÁLCULOS

5.1 Calcular la concentración de cada compuesto por medio del estándar interno, o a través del estándar externo por medio de factor de calibración.

5.1.1 Cuantificación por estándar interno. Calibración lineal. La concentración de cada analito en la muestra es determinada utilizando los resultados de la calibración inicial de acuerdo a alguna de las siguientes secciones, dependiendo de la matriz de la muestra:

5.1.1.1 Muestras acuosas

$$\text{Concentración } (\mu\text{g/L}): \frac{(A_s)(C_{is})(D)}{(A_{is})(RF)(V_s)(1000)}$$

donde:

A s = Área (o altura) del pico para el analito en la muestra.

A I s = Área (o altura) del pico del estándar interno.

C is = Concentración del estándar interno en el extracto concentrado o volumen purgado en µg/L.

D = Factor de dilución, si la muestra o el extracto fueron diluidos antes del análisis. Si no hubieron diluciones, D = 1. El factor de dilución siempre es adimensional.

RF = Factor de respuesta promedio de la calibración inicial. A diferencia de los factores de calibración para la calibración del estándar externo, el factor de respuesta es adimensional.

V s = Volumen del extracto de la muestra acuosa purgada en mL. Si las unidades usadas están en L, multiplicar el resultado por 1000.

El denominador 1000 representa el número de μL en 1 mL. Si la inyección (V_i) esta expresada en mL, entonces el 1000 puede omitirse.

Utilizando las unidades especificadas aquí para cada término, el resultado estará en ng/mL, que es equivalente a $\mu\text{g/L}$.

5.1.1.2 Muestras no acuosas

$$\text{Concentration } (\mu\text{g/kg}): \frac{(A_s)(C_i)(D)}{(A_i)(RF)(W_s)(1000)}$$

donde:

A_s = Área (o altura) del pico para el analito en la muestra.

A_i = Área (o altura) del pico del estándar interno.

C_i = Concentración del estándar interno en el extracto concentrado o volumen purgado en $\mu\text{g/L}$.

D = Factor de dilución, si la muestra o el extracto fueron diluidos antes del análisis. Si no hubieron diluciones, $D = 1$. El factor de dilución siempre es adimensional.

RF = Factor de respuesta promedio de la calibración inicial. A diferencia de los factores de calibración para la calibración del estándar externo, el factor de respuesta es adimensional.

W_s = Peso de la muestra extraída o purgada (g). Se puede reportar en base seca o húmeda, dependiendo del uso específico que se quiera dar a los datos. Si las unidades están dadas en kg, multiplicar los resultados por 1000.

El denominador 1000 representa el número de μL en 1 mL. Si la inyección (V_i) esta expresada en mL, entonces el 1000 puede omitirse.

Utilizando las unidades especificadas aquí, el resultado estará expresado en ng/g, que es equivalente a $\mu\text{g/kg}$.

5.2.1 Cuantificación por estándar externo. Calibración lineal. La concentración de cada analito en la muestra es determinada comparando la respuesta (área o altura del pico) contra la respuesta del analito en la calibración inicial. La concentración de un analito debe calcularse como sigue, dependiendo de la matriz de la muestra.

5.2.1.1 Muestras acuosas

$$\text{Concentración } (\mu\text{g/kg}) = \frac{(A_s)(D)}{(CF)(V_s)}$$

donde:

A_s = Área (o altura) del pico para el analito en la muestra.

D = Factor de dilución, si la muestra o el extracto fueron diluidos antes del análisis. Si no hubieron diluciones, $D = 1$. El factor de dilución siempre es adimensional.

CF = Factor de calibración promedio de la calibración inicial (área por ng).

V_s = Volumen del extracto de la muestra acuosa purgada en mL. Si las unidades usadas están en L, multiplicar el resultado por 1000.

Utilizando las unidades especificadas aquí para cada término, el resultado estará en ng/mL, que es equivalente a $\mu\text{g/L}$.

5.2.1.2 Muestras no acuosas.

$$\text{Concentration } (\mu\text{g/kg}) = \frac{(As)(D)}{(CF)(Ws)}$$

donde:

A s = Área (o altura) del pico para el analito en la muestra.

D = Factor de dilución, si la muestra o el extracto fueron diluidos antes del análisis. Si no hubieron diluciones, D = 1. El factor de dilución siempre es adimensional.

CF = Factor de calibración promedio de la calibración inicial (área por ng).

W s = Peso de la muestra extraída o purgada (g). Se puede reportar en base seca o húmeda, dependiendo del uso específico que se quiera dar a los datos. Si las unidades están dadas en kg, multiplicar los resultados por 1000.

Utilizando las unidades especificadas aquí, el resultado estará expresado en ng/g, que es equivalente a $\mu\text{g/kg}$.

6 DESEMPEÑO DEL MÉTODO

6.1 Los límites de detección de los analitos que se mencionan son de referencia y han sido calculados en muestras de agua libre de compuestos orgánicos y son los establecidos por el método de referencia USEPA 8021B.

7 MANEJO DE RESIDUOS

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

7.2 Almacenamiento: El laboratorio debe contar con áreas especiales, que tengan señalamientos adecuados, para almacenar temporalmente las soluciones contaminadas y enviarlas a confinamiento posteriormente.