

**DECLARATORIA de vigencia de las normas mexicanas NMX-AA-105-SCFI-2014, NMX-AA-141-SCFI-2014 y NMX-AA-169-SCFI-2014.**

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Economía.- Subsecretaría de Competitividad y Normatividad.- Dirección General de Normas.

DECLARATORIA DE VIGENCIA DE LA NORMA MEXICANA NMX-AA-105-SCFI-2014, SUELOS-HIDROCARBUROS FRACCIÓN LIGERA POR CROMATOGRFÍA DE GASES CON DETECTORES DE IONIZACIÓN DE FLAMA O ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CANCELA A LA NMX-AA-105-SCFI-2008); NMX-AA-141-SCFI-2014, SUELOS-BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO Y XILENOS (BTEX) POR CROMATOGRFÍA DE GASES CON DETECTORES DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS Y FOTOIONIZACIÓN – MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA LA NMX-AA-141-SCFI-2007) Y NMX-AA-169-SCFI-2014, ESTABLECIMIENTO DE UNIDADES PRODUCTORAS Y MANEJO DE GERMOPLASMA FORESTAL-ESPECIFICACIONES TÉCNICAS.

La Secretaría de Economía, por conducto de la Dirección General de Normas, con fundamento en lo dispuesto por los artículos 34 fracciones II, XIII y XXXI de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 3 fracción X, 51-A, 51-B y 54 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, 45 y 46 del Reglamento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y 21 fracciones I, IX y XXI del Reglamento Interior de esta Secretaría y habiéndose satisfecho el procedimiento previsto por la Ley de la materia para estos efectos, expide la declaratoria de vigencia de las normas mexicanas que se enlistan a continuación, mismas que han sido elaboradas y aprobadas por el Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales (COTEMARNAT), lo que se hace del conocimiento de los productores, distribuidores, consumidores y del público en general. El texto completo de las normas que se indican puede ser adquirido gratuitamente en la biblioteca de la Dirección General de Normas de esta Secretaría, ubicada en Puente de Tecamachalco número 6, colonia Lomas de Tecamachalco, Sección Fuentes, Naucalpan de Juárez, código postal 53950, Estado de México o en el catálogo electrónico de la Dirección General de Normas: <http://www.economia-nmx.gob.mx/normasmx/index.nmx>

Las presentes normas mexicanas NMX-AA-105-SCFI-2014, NMX-AA-141-SCFI-2014 y NMX-AA-169-SCFI-2014, entrará en vigor 120 días naturales después de la publicación de esta declaratoria de vigencia en el Diario Oficial de la Federación.

CLAVE O CÓDIGO	TÍTULO DE LA NORMA
NMX-AA-105-SCFI-2014	SUELOS-HIDROCARBUROS FRACCIÓN LIGERA POR CROMATOGRFÍA DE GASES CON DETECTORES DE IONIZACIÓN DE FLAMA O ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CANCELA A LA NMX-AA-105-SCFI-2008).
<b>Objetivo y campo de aplicación</b>	
Esta Norma Mexicana describe el método para determinar hidrocarburos fracción ligera en suelos. Los compuestos a determinar son los siguientes: Hidrocarburos Fracción Ligera que cubran el intervalo de átomos de carbono de C <sub>5</sub> a C <sub>10</sub> .	
Esta Norma Mexicana aplica a los laboratorios de pruebas en el territorio nacional, que pretendan obtener la acreditación y aprobación de las autoridades correspondientes, con el fin de proporcionar el servicio a terceros para la evaluación de la conformidad de la norma NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, respecto de los Hidrocarburos Fracción Ligera en suelos.	
<b>Concordancia con normas internacionales</b>	
Esta Norma Mexicana no coincide con ninguna Norma Internacional por no existir Norma Internacional	

sobre el tema tratado.

**Bibliografía**

- NOM-008-SCFI-2002 Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación, el 27 de noviembre de 2002.
- NMX-Z-013/1-1977 Guía para la Redacción, Estructuración y Presentación de las Normas Mexicanas. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 31 de octubre de 1977. Publicación del aviso a los industriales, comerciantes y público en general sobre la Relación de Normas Oficiales Mexicanas que cambian su designación publicada en el Diario Oficial de la Federación el 7 de enero de 1982.
- U.S. EPA Method 5000 "Sample Preparation for Volatile Organic Compounds" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 5035A "Closed System Purge and Trap Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., July 2002.
- U.S. EPA Method 5030B "Purge and Trap for Aqueous Samples", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 8000B "Determinative Chromatographic Separations" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 8260B "Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 8015C "Nonhalogenated organics using GC/FID", Revision 3, EPA SW-846 Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, November 2000".

**NMX-AA-141-SCFI-2014**

**SUELOS-BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO Y XILENOS (BTEX) POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTORES DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS Y FOTOIONIZACIÓN-MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA LA NMX-AA-141-SCFI-2007).**

**Objetivo y campo de aplicación**

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);

Para realizar este método se deben utilizar las siguientes técnicas de introducción de muestra acopladas al sistema de cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG/EM) o la cromatografía de gases con detector de fotoionización (CG/DFI): Purga y Trampa (PyT), por sistema abierto (EPA 5030B, 1996) y sistema cerrado (EPA 5035, 1996).

El método para determinar concentraciones bajas de BTEX en suelo se puede aplicar en un intervalo de trabajo tal que sean considerados aproximadamente 10 veces por debajo de los valores de los límites

máximos permisibles de la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, o sus actualizaciones.

El método para determinar concentraciones altas de BTEX en suelo se puede aplicar en un intervalo de trabajo tal que abarque desde la concentración referida en el inciso 1.3 hasta 3 veces los valores de los límites máximos permisibles de la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, o sus actualizaciones.

El límite de cuantificación estimado del método (LCM) para un compuesto individual depende del instrumento. Usando la técnica de PyT acoplada a CG/EM cuyo analizador de masa es de tipo cuádrupolo, los límites deben aproximarse a 0,005 mg/kg (masa húmeda) para muestras de suelo. Pueden obtenerse límites menores utilizando un analizador de trampa iónica.

Los límites de cuantificación estimados para benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos en muestras de suelos, por este método, fueron calculados con base en masa húmeda. Normalmente los datos se reportan con base en masa seca, de cualquier manera si el límite de cuantificación estimado fuera alto, entonces debe basarse en el por ciento de masa seca en cada muestra.

Como referencia se pueden consultar, los límites de cuantificación del método (LCM) del detector de Fotoionización.

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

#### **Concordancia con normas internacionales**

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

#### **Bibliografía**

- U.S. EPA Method 5000 "Sample Preparation for Volatile Organic Compounds" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 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.
- U.S. EPA 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.
- U.S. EPA Method 5030B "Purge and Trap for Aqueous Samples", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 8000C "Determinative Chromatographic Separations" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., March 2003.
- U.S. EPA 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.
- U.S. EPA 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.
- U.S. EPA 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.
- U.S. EPA Method 8260B "Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency

Response, Washington D.C., December 1996.	
<b>NMX-AA-169-SCFI-2014</b>	ESTABLECIMIENTO DE UNIDADES PRODUCTORAS Y MANEJO DE GERMOPLASMA FORESTAL-ESPECIFICACIONES TÉCNICAS.
<b>Objetivo y campo de aplicación</b>	
<p>Esta Norma establece las especificaciones técnicas y de servicios que deben reunir las unidades productoras, así como los centros de acopio y beneficio, que se interesen en obtener la certificación en la producción de germoplasma forestal, con calidad genética superior al de las poblaciones naturales y plantaciones forestales sin manejo de selección.</p> <p>Es aplicable en el territorio nacional, para personas físicas o morales que se interesen en producir germoplasma forestal mejorado con certificado de procedencia y calidad fisiológica.</p>	
<b>Concordancia con normas internacionales</b>	
Esta Norma no coincide con ninguna Norma Internacional por no existir Norma Internacional sobre el tema tratado.	
<b>Bibliografía</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conkle, M. T. Zonificación de Semillas en México. In: J. Vargas H., B. Bermejo V. y F.T. Ledig (eds.). Manejo de Recursos Genéticos Forestales. 2a. Ed. Colegio de Postgraduados, Montecillo, Edo. de México, y Comisión Nacional Forestal, Zapopan, Jalisco. 2004. pp: 58-71.</li> <li>• Maynard, C. 1996. Forest Genetics Glossary, SUNY-ESF (State University of New York, College of Environmental Science and Forestry), (<a href="http://www.esf.edu/for/maynard/GENE_GLOSSERY.html">http://www.esf.edu/for/maynard/GENE_GLOSSERY.html</a>).</li> <li>• NMX-Z-013/1-1977 Guía para la Redacción, Estructuración y Presentación de las Normas Mexicanas. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 31 de octubre de 1977. Publicación del aviso a los industriales, comerciantes y público en general sobre la Relación de Normas Oficiales Mexicanas que cambian su designación publicada en el Diario Oficial de la Federación el 7 de enero de 1982.</li> <li>• NOM-008-SCFI-2002 Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación, el 27 de noviembre de 2002.</li> <li>• Prieto Ruiz, J.A. y J. López Upton. Colecta de semilla forestal en el género Pinus. INIFAP, Centro de Investigación Regional Norte Centro. Campos Experimental Valle del Guadiana. Folleto Técnico No. 28. Durango, Dgo. 2006. 41 p.</li> <li>• Sáenz-Romero, C. Zonificación estatal y altitudinal para la colecta y movimiento de semillas de coníferas en México. En: Vargas H., J. Jesús, Basilio Bermejo V. y F. Thomas Ledig (eds.). Manejo de Recursos Genéticos Forestales, Segunda Edición. Colegio de Postgraduados, Montecillo, Edo. de México, y Comisión Nacional Forestal, Zapopan, Jalisco. 2004. pp: 72-86.</li> <li>• Schmidt. L. Guide to Handling of Tropical and Subtropical Forest Seed. Danida Forest Seed Centre. Denmark. 2000. 511 p.</li> <li>• White, T.L., W.T. Adams and D.B. Neale. Forest Genetics. CABI Publishing, CAB International. Wallingford, Oxfordshire, OX10 8DE, UK. 2007. 682 p.</li> </ul>	

México, D.F., a 20 de junio de 2014.- El Director General de Normas y Secretariado Técnico de la Comisión Nacional de Normalización, **Alberto Ulises Esteban Marina**.- Rúbrica.



## **NORMA MEXICANA**

**NMX-AA-141-SCFI-2014**

**SUELOS – BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO Y  
XILENOS (BTEX) POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON  
DETECTORES DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS Y  
FOTOIONIZACIÓN – MÉTODO DE PRUEBA  
(CANCELA LA NMX-AA-141-SCFI-2007)**

**SOILS – BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE AND XYLENES  
(BTEX) BY GAS CHROMATOGRAPHY USING MASS  
SPECTROMETRY AND PHOTOIONIZATION DETECTORS – TEST  
METHOD**



## PREFACIO

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

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



**NMX-AA-141-SCFI-2014**

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

## ÍNDICE DEL CONTENIDO

<b>Número del capítulo</b>		<b>Página</b>
0	INTRODUCCIÓN	1
1	OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN	2
2	RESUMEN	3
3	REFERENCIAS	4
4	DEFINICIONES	5
5	ACRÓNIMOS	5
6	SEGURIDAD	6
7	EQUIPO Y MATERIALES	7
8	REACTIVOS Y MATERIALES DE REFERENCIA	12
9	RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	15
10	CONTROL DE CALIDAD	16
11	PROCEDIMIENTO	18
12	CÁLCULOS	33
13	MANEJO DE RESIDUOS	39
14	VIGENCIA	39
15	BIBLIOGRAFÍA	40
16	CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES	41
	Apéndice Informativo A	42



## **NORMA MEXICANA**

### **NMX-AA-141-SCFI-2014**

#### **SUELOS – BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO Y XILENOS (BTEX) POR CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTORES DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS Y FOTOIONIZACIÓN – MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA LA NMX-AA-141-SCFI-2007)**

#### **SOILS – BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE AND XYLENES (BTEX) BY GAS CHROMATOGRAPHY USING MASS SPECTROMETRY AND PHOTOIONIZATION DETECTORS – TEST METHOD**

### **0 INTRODUCCIÓN**

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

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

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

La Dirección General de Normas de la Secretaría de Economía aprobó la presente norma, cuya declaratoria de vigencia fue publicada en el Diario Oficial de la Federación el:

Dicha norma presenta, como Anexo, los resúmenes de los métodos analíticos publicados por la United States Environmental Protection Agency (USEPA) para evaluar las concentraciones de hidrocarburos en el suelo. Sin embargo, estos métodos pueden ser interpretados en forma diferente, por lo que es necesario proporcionar a los laboratorios en México, los elementos que les permitan generar resultados homogéneos y confiables, así como acreditarse y aprobarse ante los organismos y dependencias autorizados para tal fin. Para ello, y para apoyar el cumplimiento y la verificación de la norma NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 o sus actualizaciones, se 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 muestra acopladas al sistema de cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG/EM) o la cromatografía de gases con detector de fotoionización (CG/DFI): Purga y Trampa (PyT), por sistema abierto (EPA 5030B, 1996) y sistema cerrado (EPA 5035, 1996).

**1.3** El método para determinar concentraciones bajas de BTEX en suelo se puede aplicar en un intervalo de trabajo tal que sean considerados aproximadamente 10 veces por debajo de los valores de los límites máximos permisibles de la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, o sus actualizaciones.

- 1.4 El método para determinar concentraciones altas de BTEX en suelo se puede aplicar en un intervalo de trabajo tal que abarque desde la concentración referida en el inciso 1.3 hasta 3 veces los valores de los límites máximos permisibles de la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, o sus actualizaciones.
- 1.5 El límite de cuantificación estimado del método (LCM) para un compuesto individual depende del instrumento. Usando la técnica de PyT acoplada a CG/EM cuyo analizador de masa es de tipo cuadrupolo, los límites deben aproximarse a 0,005 mg/kg (masa húmeda) para muestras de suelo. Pueden obtenerse límites menores utilizando un analizador de trampa iónica.

Los límites de cuantificación estimados para benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos en muestras de suelos, por este método, se presentan en la Tabla 1 y fueron calculados con base en masa húmeda. Normalmente los datos se reportan con base en masa seca, de cualquier manera si el límite de cuantificación estimado fuera alto, entonces debe basarse en el por ciento de masa seca en cada muestra.

**TABLA 1. Límites de cuantificación estimados**

Compuesto	Concentración mg/kg
Benceno	0,005
Tolueno	0,005
Etilbenceno	0,005
Xilenos (Suma de isómeros)	0,015

Como referencia se pueden consultar, en el Apéndice Informativo A, los límites de cuantificación del método (LCM) del detector de Fotoionización (Ver inciso A.6.1).

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

## 2 RESUMEN

El método describe los procesos para la introducción de muestra utilizando los 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 0,0005 mg/kg a 0,2 mg/kg.
- 2.2 El método de concentraciones altas de BTEX en suelos es aplicable a concentraciones mayores a 0,2 mg/kg.
- 2.3 Para el análisis, los compuestos BTEX se introducen en el cromatógrafo de gases mediante el método de purga y trampa directamente a la columna capilar. La temperatura de la columna se programa para separar a los analitos, los cuales son detectados con un espectrómetro de masas (EM) y/o un detector de fotoionización (DFI).
- 2.4 En el caso de EM, los analitos eluidos se introducen a la fuente de iones del espectrómetro de masas mediante una interface a la fuente de iones. La cuantificación se realiza comparando la respuesta de los iones característicos relacionados con los de un estándar interno usando una curva de calibración con 5 puntos como mínimo.

El método incluye la calibración específica y el control de calidad, que cumplen los requerimientos generales del método (EPA 8000C, 2003).

### 3 REFERENCIAS

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

NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012	Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 10 de septiembre de 2013.
----------------------------	---

## 4 DEFINICIONES

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

### 4.1 Blanco de campo:

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

### 4.2 Límite de cuantificación del método (LCM):

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

### 4.3 Límite de detección del método (LDM):

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

### 4.4 Muestra de control de calidad:

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

### 4.5 Muestra control de laboratorio:

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

## 5 ACRÓNIMOS

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

- 5.1 **BTEX:** Benceno, Tolueno Etilbenceno y Xilenos (suma de isómeros)
- 5.2 **CG:** Cromatografía de Gases/Cromatógrafo de Gases
- 5.3 **CG/DFI:** Cromatografía de Gases con Detector de Fotoionización
- 5.4 **CG/EM:** Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas
- 5.5 **DI:** Diámetro Interno
- 5.6 **% D:** por ciento de la Diferencia
- 5.7 **DER:** Desviación Estándar Relativa
- 5.8 **DFI:** Detector de Fotoionización
- 5.9 **DPR:** Diferencia Porcentual Relativa
- 5.10 **EM:** Espectrometría de Masas/Espectrómetro de Masas
- 5.11 **LMP:** Límite Máximo Permisible
- 5.12 **PTFE:** PoliTetraFluoroEtileno o Teflón
- 5.13 **PyT:** Purga y Trampa
- 5.14 **USEPA:** United States Environmental Protection Agency
- 5.15 **u:** Unidad de Masa Atómica

## 6 **SEGURIDAD**

- 6.1 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.

- 6.2 La carcinogenicidad de todos los reactivos no ha sido determinada con precisión; sin embargo, cada sustancia química debe ser tratada como de potencial peligro a la salud. La exposición a estas sustancias químicas debe ser reducida al menor nivel posible.
- 6.3 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.
- 6.4 Cuando se trabaje con alguna de las sustancias químicas descritas en esta norma, deben aplicarse las medidas de seguridad apropiadas. Usar ropa y equipo de protección como: batas, guantes, mascarilla, lentes de seguridad y zapatos de seguridad.

## 7 EQUIPO Y MATERIALES

- 7.1 Dispositivo de purga y trampa sistema abierto
- 7.1.1 El sistema deberá constar 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 las muestras que se encuentran en viales en volúmenes apropiados, por ejemplo de 5 mL o 25 mL, así como, transferir la muestra al dispositivo de purga, el cual libera los 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:

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

- 7.1.2 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 o superior (*headspace*) gaseoso entre la columna de agua y la trampa debe tener un volumen total de al menos 15 mL. El gas de purga debe pasar a través de la columna de agua como burbujas finamente divididas

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

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

## 7.2 Dispositivo de purga y trampa - sistema cerrado

7.2.1 El sistema de purga y trampa consiste en una unidad que automáticamente añade agua, 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.

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

## 7.3 Cromatógrafo de gases (CG)

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

## 7.4 Espectrómetro de Masas (EM)

El espectrómetro de masas deberá ser capaz de hacer barridos de 35 a 300 u cada 2 s o menos, usando 70 electrón volts (eV) de energía nominal en el modo de ionización por impacto electrónico. El espectrómetro debe ser capaz

de producir espectros de masas para el 4-Bromofluorobenceno (BFB) cuando se inyecten de 5 ng - 50 ng al cromatógrafo de gases (CG/EM).

**NOTA 2:** El símbolo "uma" ya no se emplea, se sustituyó por "u" que es la unidad de masa atómica unificada.

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

## **7.5** Interface CG/EM

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

## **7.6** Sistema de datos

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

## **7.7** Columna de cromatografía sugerida

**7.7.1** Columna 1. Columna capilar de 60 m x 0,75 mm D.I., cubierta con VOCOL, con una película de 1,5  $\mu\text{m}$  de espesor, o equivalente.

**7.7.2** Columna 2. Columna capilar de 30 - 75 m x 0,53 mm D.I., cubierta con DB-624, con una película de 3  $\mu\text{m}$  de espesor o equivalente.

**7.7.3** Pueden ser empleadas otras columnas de dimensiones diferentes, siempre y cuando el analista puede demostrar un desempeño aceptable para la misma aplicación.

## **7.8** Contenedores de muestras

Los contenedores de muestras específicos que se requieren para el muestreo de los 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 *septa* de silicón y recubiertos con PTFE (PoliTetraFluoroEtileno o Teflón). 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 de material sólido y 10 mL de agua y que puedan ser sellados con tapa de rosca y con *septa* de silicón y recubiertos con PTFE. Consultar las instrucciones del sistema de purga y trampa referente al tipo de viales, de *septa*, tapas específicas y de dispositivos de agitación mecánica adecuados.

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

## **7.9** Trampas para el sistema abierto y cerrado

**7.9.1** 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. El acondicionamiento de la trampa previo a su uso por primera vez, así como el de su uso diario deberá ser de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

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.

#### 7.9.2 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 malla 60/80, o equivalente.
- Sílica gel malla 35/60, grado 15 o equivalente.
- Carbón activado pasado a través de una malla 26.

#### 7.9.3 Materiales alternativos para trampas

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

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

- Carbo-pack™ B/7,6 cm y Carbosieve™ S-III/1,3 cm o equivalente.
- VOCARB 3000 10,0 cm, Carbo-pack™ B/6,0 cm, Carboxin™ 1000/1,0 cm y Carboxin™ 1001 o equivalente.
- VOCARB 4000 8,5 cm, Carbo-pack™ C/10,0 cm, Carboxin™ B/6,0 cm, Carboxin™ 1000/1,0 cm y Carboxin™ 1001 o equivalentes.

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

**NOTA 3:** Incluso las trampas nuevas pueden contaminarse antes de su primer uso por vapores en el aire. Estos materiales altamente adsorbentes deben mantenerse totalmente sellados en un área con la mínima contaminación de vapores de compuestos

orgánicos. Se deben seguir los mismos cuidados que los utilizados para las trampas del sistema de purga y trampa abierta.

- 7.9.5 Pueden emplearse otros materiales para trampas además de los listados en el inciso 7.9.2, que cumplan con las especificaciones del inciso 7.9.1.
- 7.9.6 Viales de vidrio de 40 mL, con tapas y *septa* de silicón recubiertos con PTFE, para la colección de muestras y para la determinación de la masa seca.
- 7.9.7 Microjeringas de 10  $\mu$ L, 25  $\mu$ L, 100  $\mu$ L, 250  $\mu$ L, 500  $\mu$ L y 1000  $\mu$ L.
- 7.9.8 Jeringa de 5 mL y 25 mL con válvula de dos vías y terminación *Luer*, aplicable al dispositivo de purga.
- 7.9.9 Jeringas herméticas (*gas-tight*) de 5 mL, 10 mL, ó 25 mL o equivalente.
- 7.9.10 Balanza analítica con una sensibilidad mínima de 0,000 1g.
- 7.9.11 Barras de agitación magnética pueden ser usadas alternativamente, siempre y cuando sean recubiertas con PTFE del tamaño apropiado para entrar en los viales de las muestras. Las barras magnéticas pueden ser reusadas siempre y cuando se tenga la seguridad de que éstas han sido limpiadas apropiadamente entre cada uso de muestra.
- 7.9.12 Viales para el automuestreador del CG.
- 7.9.13 Pipetas Pasteur desechables.
- 7.9.14 Matraces volumétricos clase A de diferentes capacidades.
- 7.9.15 Espátula de acero inoxidable.

## 8 REACTIVOS Y MATERIALES DE REFERENCIA

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

- 8.1 Agua grado reactivo: agua libre de compuestos orgánicos volátiles.
- 8.2 Metanol CH<sub>3</sub>OH. Libre de interferencias orgánicas volátiles.
- 8.3 Bisulfato de sodio, NaHSO<sub>4</sub> grado reactivo o equivalente.

**NOTA 4:** Este reactivo es para preservar la muestra en campo.

- 8.4 Materiales de referencia certificados para BTEX.

- 8.4.1 Disoluciones iniciales (primarias)

Éstas deben ser preparadas en metanol gravimétricamente o volumétricamente (siempre y cuando se cuente con material calibrado y/o verificado), según sea el caso, a partir de materiales de referencia certificados (MRC) puros o de aquellos adquiridos como mezclas.

Pueden usarse disoluciones comerciales de concentración acorde al intervalo de medición. Transferir las disoluciones a un vial cuya tapa tenga *septa* de teflón. Almacenar con un mínimo de espacio libre y protegido de la luz a temperatura de  $-10\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ , o seguir las especificaciones del fabricante. Las disoluciones deben usarse frescas, tan pronto como el analista las haya preparado, para evitar la evaporación de los compuestos volátiles.

Las disoluciones preparadas deberán ser monitoreadas frecuentemente para asegurar su integridad y en caso necesario deberán remplazarse de acuerdo a los criterios de control de calidad de esta norma.

- 8.4.2 Disoluciones de trabajo (secundarias)

Usar las disoluciones iniciales (inciso 8.4.1), que contengan los compuestos de interés y diluir con metanol. Almacenarlas en refrigeración. Verificar en cada análisis la presencia de signos evaporación y/o de degradación.

- 8.5 Estándares *surrogados*

Los estándares *surrogados* recomendados son el 4-bromofluorobenceno y el Tolueno-d8. Preparar una disolución en metanol (como se indica en el inciso 8.4.1) a concentraciones de 5 – 25 µg/mL. Específicamente el BFB se debe preparar a una concentración de 25 µg/mL (ng/µL). Cada muestra por analizar

en CG/EM debe adicionarse con 10  $\mu$ L de estándares *surrogados* antes de procesarla.

## 8.6 Estándares internos

Los estándares internos recomendados son el fluorobenceno, clorobenceno-d5 y 1,4-difluorobenceno-d4. Se pueden utilizar otros compuestos siempre y cuando tengan tiempos de retención similares a los compuestos detectados por CG/EM. Se recomienda que cada uno de los estándares internos, de la disolución secundaria, se preparen en una concentración de 25 mg/L ( $\mu$ g/mL). Para obtener una concentración de 50  $\mu$ g/L, adicionar 10  $\mu$ L de la disolución de estándares internos a 5,0 mL de muestra o disolución de calibración. Dependiendo de la sensibilidad del EM se pueden realizar más diluciones. Las cuentas del 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.

## 8.7 Disoluciones de calibración

### 8.7.1 Disoluciones para la calibración inicial (primaria)

Se deben preparar un mínimo de cinco niveles de concentración a partir de la disolución inicial (primaria) o de trabajo (secundaria) que se encuentra en metanol. Preparar estas disoluciones en agua libre de compuestos orgánicos. Las disoluciones de calibración deben contener tanto a los estándares internos como a los *surrogados*.

### 8.7.2 Disoluciones para VCC (verificación de la curva de calibración)

A partir de una disolución inicial (primaria) o de trabajo (secundaria) preparar a una concentración cercana al punto medio de la curva de calibración inicial.

### 8.7.3 Matrices adicionadas

Preparar una disolución de estándares de adición a partir de MRC, los cuales deben ser analitos representativos de los que son analizados. La matriz adicionada debe incluir al menos benceno y tolueno.

**NOTA 5:** Se debe asegurar que en los reactivos y disolventes usados no se encuentren los analitos de interés como contaminantes y que sus concentraciones sean iguales o inferiores al límite de detección del método.

## **9 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS**

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

### **9.2 Colección de la muestra**

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

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

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

### **9.3 Preservación, manejo y transporte de la muestra**

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

### **9.4 Almacenamiento de la muestra**

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

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

**9.4.3** Si la muestra se extrae con metanol se puede aceptar un tiempo adicional de almacenamiento de otros 14 días para completar el análisis.

## **10 CONTROL DE CALIDAD**

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

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

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

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

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

- 10.4** El sistema CG/EM deberá cumplir los criterios establecidos para los compuestos de verificación de la calibración (CVC), máximo cada 24 horas.

Para efectos de este método sólo es necesario evaluar Tolueno y Etilbenceno.

- 10.5** 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.

- 10.6** Preparación y análisis de muestras de control de calidad de laboratorio

El laboratorio debe contar con procedimientos que documenten los efectos de matriz en el desempeño del método (límites de detección, precisión y exactitud). Como mínimo los 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.

- 10.6.1** 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.
- 10.6.2** Calcular el por ciento de recobro y la desviación estándar relativa (% DER) o la diferencia porcentual relativa (% DPR) entre la matriz adicionada y la matriz adicionada duplicada; los criterios de aceptación serán establecidos estadísticamente por el laboratorio. El objetivo de analizar muestras adicionadas es conocer el efecto de la matriz en el recobro del analito.
- 10.6.3** Al inicio del lote analítico se procederá a analizar un blanco de reactivos, con el propósito de asegurar la ausencia de analitos de interés de esta norma. Después de procesar muestras de alto contenido de alguno de los analitos de esta norma, se debe asegurar, a través del análisis de un blanco, que el sistema

analítico esté libre de contaminantes. Los blancos deben seguir todas las etapas de la preparación de muestras.

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

**10.7** Recuperación de *surrogados*

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* para el sistema CG-EM son:

**% Recuperación Suelo**

4-bromofluorobenceno	74 - 121
Tolueno-d8	81 - 117

**10.8** Recuperación de estándares internos

Los estándares internos utilizados están descritos en el inciso 8.6 de esta norma. 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.

**11** **PROCEDIMIENTO**

- 11.1** Este método proporciona dos procedimientos para la introducción de la muestra; 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.

### 11.1.1 Inyección por purga y trampa

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

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

También se puede realizar una extracción de la muestra o residuo, en 10 mL de metanol. Dependiendo de la concentración de la muestra, se puede realizar una o varias diluciones intermedias en metanol. Al final se tomará una alícuota del extracto (o de la dilución realizada) no mayor a 100  $\mu$ L de acuerdo a la Tabla 4, y en caso de requerir alícuotas mayores considérese en el cálculo final. Se adicionará de 5 a 25 mL de agua grado reactivo más los surrogados y estándares internos, para introducir en el equipo PyT. La cantidad de agua grado reactivo que se utiliza en el método depende del equipo con el que se cuente. Es importante mantener la cantidad de agua constante durante la calibración y el análisis de muestras para minimizar variaciones en el proceso. La cantidad de muestra extraída y las diluciones realizadas deben ser consideradas en el cálculo de concentración final.

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

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

## 11.2 Condiciones cromatográficas recomendadas

### Condiciones generales

- Temperatura de inyector: 125 – 225 °C
- Temperatura de la línea de transferencia: 250 – 300 °C

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

- Flujo del gas acarreador: 1,5 mL/min
- Temperatura inicial: 35 °C durante 2 min
- Programa de Temperatura: 4 °C/mínimo hasta 50 °C, después 10 °C/min hasta 220 °C, hasta que todos compuestos esperados hayan eluído
- Relación de *split*: 100:1
- Temperatura del inyector: 125 °C

#### 11.2.2 Inyección directa Columna 2: DB -624 (6 % cianopropilfenil / 94 % dimetil polisiloxano) de 75 m x 0,53 mm D.I., 3 µm de espesor de película o equivalente.

- Flujo del gas acarreador: 2,0 mL/minuto
- Temperatura inicial: 40 °C durante 3 min
- 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 6:** 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.

### 11.3 Condiciones de operación del espectrómetro de masas

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

- Intervalo de masas: 35 – 260 u
- 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

**11.3.1** Cada sistema CG/EM debe ser sintonizado para cumplir los criterios de intensidad de masas de 5 ng – 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 de la Tabla 2, párrafo 10.3.

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

**11.3.3** Si se desconocen las especificaciones del fabricante sobre cómo adquirir los espectros de las masas de la BFB, obtener 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 2 para criterios de aceptación del BFB), en caso de ser necesario, restar la señal de ruido, teniendo cuidado de no restar parte del pico de la BFB.

#### 11.4 Calibración inicial

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

**NOTA 8:** La eficiencia de purgado para una alícuota de 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.

**11.4.1** Para preparar un estándar de calibración, agregue en un matraz o contenedor volumétrico una alícuota de agua grado reactivo y adicione un volumen adecuado de una disolución del estándar inicial o secundario. Use una microjeringa y rápidamente inyecte el estándar metanólico en el matraz volumétrico. Remueva la aguja tan rápido como sea posible después de la inyección. Tapar y mezclar por inversión del matraz solo tres veces. Los estándares líquidos no son estables por lo que deben prepararse diariamente.

**11.4.2** Adicionar 10  $\mu$ L de la mezcla de estándares internos al volumen seleccionado de agua, 5 a 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.

**11.4.3** Los estándares internos seleccionados (inciso 8.6) deberán permitir que la mayoría de los compuestos de interés en el cromatograma tengan tiempos de retención relativos con una variación entre 0,80 min - 1,20 min 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.

- 11.4.4** Elaborar una lista con las áreas de los iones característicos (ver Tabla 3) 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:

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

Dónde:

- $A_s$  es el área del ion característico para el compuesto medio;
- $C_{IC}$  es la concentración del estándar interno específico;
- $A_{IS}$  es el área del ion característico del estándar interno específico, y
- $C_s$  es la concentración del compuesto medido.

**TABLA 3. Iones característicos primarios y secundarios de BTEX**

Compuesto	Ión primario característico	Ión secundario característico
Benceno	78	
Etilbenceno	91	106
Tolueno	91	92
o-Xileno	91	106
m-Xileno	91	106
p-Xileno	91	106

**11.5** Compuestos de Verificación de la Calibración (CVC)

El propósito de los CVC 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 CVC no asegura una calibración satisfactoria de los analitos de interés.

Se deberá realizar una calibración inicial del sistema CG/EM como lo describe el inciso 11.4. Verificar la estabilidad de la curva de calibración preparando un estándar de verificación (subinciso 8.7.2). 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 está vigente.

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, utilizando las siguientes ecuaciones:

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

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

Dónde:

$FR_i$  es el FR para cada estándar de calibración;

$\overline{FR}$  es el promedio de FR de la calibración inicial para cada compuesto, y

n es el número de los estándares de calibración, al menos 5.

**NOTA 9:** Se puede inyectar la mezcla de CVC, pero para efecto de este método únicamente es necesario evaluar el Etilbenceno y Tolueno.

**11.5.1** Verificar que él % 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 CVC.

**11.5.2** Si él % DER es mayor al 30 % para cualquier compuesto de verificación (CVC) entonces, se requerirán acciones correctivas para eliminar fugas y/o sitios reactivos en la columna, antes de reintentar la calibración.

- 11.6** 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 (min).
- 11.7** Linealidad de la curva de calibración para 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 puede usar para la cuantificación.
- 11.7.1** 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.
- 11.7.2** 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.
- 11.7.3** Se debe emplear el método de mínimos cuadrados ponderados si se utiliza una calibración multipuntos con réplicas, por ejemplo tres para cada cinco puntos de la curva de calibración.
- 11.7.4** 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:

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

Dónde:

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

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

$$y = ax + b$$

Dónde:

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

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

- 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.

**11.7.6** 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.

**11.8** 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:

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

**11.8.1** 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:

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

Dónde:

- $A_s$  es el área (o altura) del pico del analito de interés en la muestra;
- $A_{IS}$  es el área (o altura) del pico del estándar interno;
- $C_s$  es la concentración del analito de interés en el patrón de calibración;
- $C_{IS}$  es la concentración del estándar interno;
- $a$  es la pendiente de la línea de calibración (también llamado coeficiente de CS), y
- $b$  es la ordenada al origen.

**11.9** Verificación de la calibración del sistema CG/EM. La verificación de la calibración consiste en las siguientes etapas de verificación, que son realizados al iniciar la medición de un lote analítico y posteriormente cada 12 h.

**11.9.1** Antes del análisis de muestras o estándares de calibración, inyectar o purgar 5 ng - 50 ng del estándar 4-bromofluorobenceno en el sistema CG/EM. El espectro de masas

resultante para el BFB deberá cumplir todos los criterios establecidos (Tabla 2 en el inciso 10.3) antes de comenzar los análisis. Estos criterios deben ser demostrados cada 24 h.

- 11.9.2** La curva de calibración inicial para cada compuesto de interés debe verificarse cada 12 h durante el análisis, usando la misma técnica de introducción utilizada para las muestras. Ésta se realiza analizando un estándar de calibración de concentración cercana al punto medio del intervalo de la curva de calibración del CG/EM. La aceptación de los resultados de este análisis deberá verificarse de acuerdo a los criterios establecidos.
- 11.9.3** Analizar un blanco de reactivos después de analizar el estándar de calibración o intermedio en el lote analítico, para asegurar que el sistema esté libre de contaminación. Si el blanco de reactivos presenta contaminación, entonces se deberá analizar el blanco de disolvente para demostrar que la contaminación no es resultado del arrastre o contaminación cruzada de los estándares o muestras.

Preparar los blancos de la siguiente forma:

- 11.9.3.1** Blanco de reactivos. Utilizar agua grado reactivo, estándares internos y *surrogados* en una concentración final al igual que en las muestras de aproximadamente 50 µg/L y procesarlo en el sistema de purga y trampa. Analizar de acuerdo a las condiciones instrumentales utilizadas para el análisis de las muestras.

Para verificar la contaminación de reactivos ésta debe medirse a través del análisis de la prueba de agua y del blanco 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 establecido en la norma oficial mexicana sobre los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos, vigente, con dicho analito o menor que el 5 % del resultado de la muestra para el mismo analito.

Para el caso del análisis de muestras secuenciales usando automuestreador, que contenga compuestos que exceden el intervalo de calibración, se deberá demostrar 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 grado 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.

- 11.9.4** El blanco de almacenamiento consiste en adicionar 5 mL de agua grado 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.

- 11.9.5** Del estándar de calibración analizado que contiene a los CVC, 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 en el programa de la estación de datos.

Si el % D de cada compuesto es menor o igual a 20 %, la calibración inicial continúa vigente, si el valor es mayor que 20 % para cualquier CVC, revisar la preparación del estándar de verificación, para saber si la disolución 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.

- 11.9.6** Compuestos de verificación de la calibración (CVC). Los criterios establecidos para los CVC son utilizados para verificar la validez de la calibración inicial.

- 11.10** 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 de 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.

**11.11** Análisis de muestras en CG/EM

**11.11.1** 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 este método es usado para obtener límites de detección más bajos.

**11.11.2** Cumplir los criterios de aceptación para 4-BFB y estándar de verificación de la calibración del sistema CG/EM, antes de analizar muestras.

**11.11.3** Las muestras deben estar contenidas en los recipientes adecuados y preservarse a  $4 \pm 2$  °C, desde el momento de la toma hasta el análisis. Antes de analizarse, todas las muestras deberán llevarse a temperatura ambiente.

**11.11.4** 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, los estándares internos y los compuestos *surrogados*.

**NOTA 10:** 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 11:** 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 12:** Adicionar, los estándares internos y *surrogados* a todas las muestras y muestras de control de calidad, antes del proceso de purga.

**11.11.5** En caso de requerir diluciones utilizar las cantidades establecidas en la Tabla 4.

**TABLA 4. Cantidad de extracto metanólico requerido para el análisis de altas concentraciones en suelo/sedimento**

Intervalo de concentración aproximado mg/Kg	Volumen extracto metanólico (µL) <sup>1</sup>
0,5 - 10	100
1 - 20	50
5 - 100	10
25 - 500	100 de una dilución 1/50 <sup>2</sup>

**Nota 13:**

- 1) El volumen de metanol adicionado a los 5 ml de agua que serán purgados, debe mantenerse constante, por lo que se debe añadir a la jeringa de 5 ml, el volumen de metanol que sea necesario para mantener un volumen total de 100 µl de metanol.
- 2) Diluir una alícuota del extracto de metanol y después tomar 100 µl para el análisis.

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

**11.11.7** Condiciones sugeridas para el sistema de Purga y Trampa.

- 11.11.7.1** Purgar la muestra con helio u otro gas inerte a un flujo entre 20 mL/min y 40 mL/min por 11 min. Los analitos purgados son arrastrados del contenedor hacia la línea de transferencia para su adsorción en la trampa.
- 11.11.7.2** Desorción de la Muestra: Precalear la trampa a 245 °C sin flujo de gas de desorción. Comenzar el flujo de gas de desorción a 10 mL/min por cerca de 1,5 min. Empezar el programa de temperatura en el cromatógrafo de gases así como la adquisición de los datos.
- 11.11.7.3** Reacondicionamiento de la trampa: Después de la desorción de la muestra por 4 min, 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, 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.
- 11.11.8** 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.

- 11.12** Método para muestras de suelo en concentraciones altas, generalmente mayores que 0,2 mg/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 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.

- 11.12.1** Todo el contenido del recipiente de muestreo corresponde a la muestra. No eliminar el 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.

- 11.12.2** 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 4) al volumen requerido de agua grado reactivo y analizarla.

**11.12.3** Determinación de masa seca

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

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

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

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

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

## 12 CÁLCULOS

El programa 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).

## 12.1 Interpretación de Datos

**12.1.1** 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, con los iones característicos en el espectro de masas de referencia. El espectro de masas del estándar debe generarse utilizando las condiciones de éste método. Los iones característicos del espectro de masas de referencia están definidos con los tres iones de intensidad relativa mayor, o en el caso de que no se tengan tres iones uno de los iones puede tener una intensidad relativa mayor al 30 % (Ejemplo: para un ión con una abundancia del 50 % en el espectro de referencia, la abundancia correspondiente en el espectro de la muestra puede estar en el intervalo del 20 % y 80 %).

**12.1.2** 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.

Las intensidades relativas de los iones característicos pueden estar dentro de un intervalo del  $\pm 30$  % de las intensidades relativas de estos iones en el espectro de referencia.

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.

**12.1.3** Si la altura del valle entre dos picos de isómeros es menor al 25 % de la suma de la altura de éstos, entonces se consideran unas resoluciones cromatográficas aceptables para isómeros estructurales individuales; de otra forma, los isómeros estructurales son identificados como pares isoméricos.

- 12.1.4** Cuando los picos representan más de un componente (por ejemplo: picos con ensanchamiento de hombros o con valles entre dos o más 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 ayuda 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 del instrumento para obtener una identificación preliminar. Use la siguiente guía para realizar la identificación inicial: las intensidades relativas de los iones mayoritarios en el espectro de referencia (iones mayores al 10 % del ión más abundante) deben estar presentes en el espectro de la muestra.

La intensidad relativa de los iones mayoritarios debe encontrarse dentro de  $\pm 20$  (ejemplo: para un ion en el espectro del estándar con una abundancia del 50 %, la abundancia correspondiente del ión de la muestra debe estar entre 30 y 70 %).

Los iones moleculares presentes en el espectro del estándar deben estar presentes en el espectro de la muestra. Los iones que aparecen en el espectro del estándar, pero no en el de la muestra, se deben considerar como posibles fuentes de contaminación provenientes del ruido de fondo o de picos coeluidos, por lo tanto deben restarse del espectro de la muestra.

## **12.2** Análisis Cuantitativo

- 12.2.1** 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.

- 12.2.2** Cálculo para obtener la concentración en la muestra de suelo en base seca (BS) por medio de estándar interno para los dos procedimientos de análisis utilizados:

a) Análisis de la muestra de suelo:

$$\text{Concentración en suelo BS (mg/kg)} = \frac{(A_x)(I_{is})}{(A_{is})(FR)(W_s) \left( \frac{\%ms}{100} \right)} \left( \frac{1}{1000} \right)$$

Dónde:

- $I_{is}$  es la masa inyectada de Estándar Interno ( $\mu\text{g}$ );
- $A_x$  es el área del pico del ión característico para el compuesto medido;
- $A_{is}$  es el área del pico del ión característico para el estándar interno;
- FR es el promedio del factor de respuesta relativo para compuesto medido;
- $W_s$  es el peso de la muestra de suelo purgado (kg), y
- % ms es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo.

b) Análisis del extracto de suelo:

$$\text{Concentración en suelo BS (mg/kg)} = \frac{(A_x)(I_{is})(V_t)(D)}{(A_{is})(FR)(W_s)(V_i) \left( \frac{\%ms}{100} \right)} \left( \frac{1}{1000} \right)$$

Dónde:

- $I_{is}$  es la masa inyectada de Estándar Interno ( $\mu\text{g}$ );
- $A_x$  es el área del pico del ión característico para el compuesto medido;
- $A_{is}$  es el área del pico del ión característico para el estándar interno;
- FR es el promedio del factor de respuesta relativo para compuesto medido;
- $V_t$  es el volumen total del extracto ( $\mu\text{L}$ ), (usando 10,000  $\mu\text{L}$  o un factor de éste cuando se realicen diluciones);
- $V_i$  es el volumen de extracto adicionado ( $\mu\text{L}$ ) para purgar;

D es el factor de dilución al extracto. Si solamente se realizó el extracto, y una alícuota se adicionó al vial con agua para su purgado, este factor es uno;

$W_s$  es el peso de la muestra de suelo purgado (kg), y

% ms es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo.

**12.2.3** En el caso de calibración por estándar externo se tiene:

a) Análisis de la muestra de suelo:

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

Dónde:

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

FC es el factor de calibración promedio de la calibración inicial en área/ $\mu$ g;

$W_s$  es el peso de la muestra de suelo purgado (kg), y

% ms es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo.

b) Análisis del extracto de suelo:

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

Dónde:

- $A_s$  es el área (o altura) del pico para el analito en la muestra;
- $FC$  es el factor de calibración promedio de la calibración inicial en área/ $\mu\text{g}$ ;
- $V_t$  es el volumen total del extracto ( $\mu\text{L}$ ), (usando 10,000  $\mu\text{L}$  o un factor de éste cuando se realicen diluciones);
- $V_i$  es el volumen de extracto adicionado ( $\mu\text{L}$ ) para purgar;
- $D$  es el factor de dilución al extracto. Si solamente se realizó el extracto, y una alícuota se adicionó al vial con agua para su purgado, este factor es uno;
- $W_s$  es el peso de la muestra de suelo purgado (kg), y
- % ms es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo.

#### 12.2.4 Utilizando la curva de calibración:

Si se utiliza la curva de calibración, la concentración de la muestra se calcula del área (y), la pendiente (a), y la ordenada al origen (b) mencionada en el inciso 11.8.

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

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

Dónde:

- $C_{ex}$  es la masa del analito (en  $\mu\text{g}$ ) en la muestra que se inyectó al equipo;

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

### **13 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.

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

### **14 VIGENCIA**

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

## 15 BIBLIOGRAFÍA

- U.S. EPA Method 5000 "Sample Preparation for Volatile Organic Compounds" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 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.
- U.S. EPA 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.
- U.S. EPA Method 5030B "Purge and Trap for Aqueous Samples", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996.
- U.S. EPA Method 8000C "Determinative Chromatographic Separations" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., March 2003.
- U.S. EPA 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.
- U.S. EPA 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.
- U.S. EPA 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.
- U.S. EPA Method 8260B "Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)", EPA SW-846,



NMX-AA-141-SCFI-2014  
41/52

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

## **16 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES**

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

## APÉNDICE INFORMATIVO A

### SUELOS – VOLÁTILES HALOGENADOS Y AROMÁTICOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES UTILIZANDO DETECTOR DE FOTOIONIZACIÓN

#### A.1 EQUIPO Y MATERIALES

##### A.1.1 Equipos de inyección de muestras

##### A.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 está diseñada para aceptar muestras de 5 mL con una columna de agua como mínimo de 3 cm de profundidad. El espacio libre, de cabeza o superior (*headspace*) gaseoso entre la columna de agua y la trampa debe tener un volumen total de al menos 15 mL. El gas de purga debe pasar a través de la columna de agua como burbujas finamente divididas con un diámetro mínimo de 3 mm en el origen de la salida del gas. El gas de purga debe introducirse a no más de 5 mm de la base de la columna de agua. Se pueden usar otros sistemas de purga, si se demuestra que su desempeño es adecuado.

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

##### A.1.2 Cromatógrafo de gases

**A.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.

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

**A.1.2.3** Columna primaria

Columna capilar empacada con silica fundida, de 60 m de longitud x 0,75 mm D.I., con espesor de película de 1,5  $\mu\text{m}$ , específica para la determinación de compuestos orgánicos volátiles.

**A.1.2.4** Columna confirmatoria

Columna capilar empacada con silica fundida, de 60 m de longitud x 0,53 mm D.I., con espesor de película de 3,0  $\mu\text{m}$ , específica para determinación de compuestos orgánicos volátiles.

Se pueden emplear columnas equivalentes o 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 acoplada a espectrometría de masas.

**A.1.3** Balanza analítica, sensibilidad de 0,000 1 g

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

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

**A.1.6** Microjeringa capacidad de 25  $\mu\text{L}$ , longitud aproximada de 5,08 cm, diámetro interno aproximado de 0,015 cm.

**A.1.7** Microjeringas con capacidad de 10 y 100  $\mu\text{L}$

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

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

**A.1.10** Viales capacidad de 22 mL, de encapsulado o tapones de rosca con *septa* recubierta de politetrafluoroetileno (PTFE)

## **A.2 REACTIVOS Y PATRONES**

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

**A.2.1** Agua: grado reactivo, libre de contaminantes orgánicos.

**A.2.2** Metanol: grado pesticida o equivalente, libre de contaminantes orgánicos. Almacenar lejos de otros disolventes.

**A.2.3** Disoluciones iniciales: Preparar estas disoluciones 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.

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

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

**A.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.

**A.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.

**A.2.4.1** Transferir la disolución inicial de referencia a un vial con tapa y *septa* de politetrafluoroetileno (PTFE), o a un vial de encapsulado, manteniendo espacio muerto cero. Almacenar a temperatura de -10 °C a -20 °C, protegido de la luz. Después de utilizarlos se

deben regresar a condiciones de congelación, tan rápido como sea posible, para evitar la evaporación de los compuestos.

**A.2.5** Frecuencia de la preparación de los estándares.

**A.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.

**A.2.6** Preparación de diluciones secundarias

**A.2.6.1** Preparar disoluciones secundarias en metanol, individuales o en mezcla, a partir de disoluciones iniciales 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 utilicen materiales de referencia comerciales, almacenarlos como lo indique el fabricante.

**A.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.

**A.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 disolución secundaria o de una disolución comercial certificada. Preparar los puntos de la curva utilizando agua grado 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 los criterios de calidad. Los otros niveles de la curva de calibración, deberán corresponder al intervalo de las concentraciones encontrado comúnmente en las muestras pero no deben exceder el intervalo de trabajo del sistema cromatográfico.

**A.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 disolución comercial

certificada. Preparar los estándares utilizando agua grado reactivo libre de compuestos orgánicos.

- A.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.
- A.2.7.4** Los estándares de calibración deben contener el estándar interno seleccionado, en caso que se utilice cuantificación por estándar interno.
- A.2.8** Deben tomarse en cuenta las siguientes precauciones en la preparación de los estándares:
- A.2.8.1** Se recomienda no inyectar alícuotas menores de 20  $\mu\text{L}$  de estándares metanólicos en volúmenes de 100 mL de agua. Esto para evitar el error por dilución.
- A.2.8.2** Utilizar microjeringas de volúmenes adecuados (de 25  $\mu\text{L}$ ).
- A.2.8.3** Inyectar rápidamente el estándar en la disolución del matraz volumétrico. Retirar la aguja tan pronto como sea posible después de la inyección.
- A.2.8.4** Mezclar por inversión tres veces los estándares acuosos.
- A.2.8.5** Tomar alícuotas de la disolución estándar del seno del matraz (No utilizar ninguna disolución contenida en el cuello del matraz).
- A.2.8.6** Nunca usar pipetas para diluir o transferir muestras o estándares en solución.
- A.2.8.7** Los estándares deben manejarse y almacenarse como se indica en 2.4.4 y 2.6.1.
- A.2.9** Estándares internos
- A.2.9.1** Se recomiendan utilizar el fluorobenceno y el 2-bromo-1-cloropropano en metanol.

Se recomienda utilizarlos en una concentración de 5 mg/L de cada compuesto. La adición de 10  $\mu\text{L}$  de cada estándar en 5,0 mL de muestra equivalente a 10

µg/L. Otra opción para cuantificar las muestras es utilizando el estándar externo.

#### **A.2.10** Estándares *Surrogados*.

**A.2.10.1** El analista debe evaluar el desempeño y efectividad del método en el lote analítico adicionando a las muestras, estándares y blancos de reactivos, utilizando dos o más compuestos *surrogados*. Se recomienda utilizar el 1,4-diclorobutano y el bromoclorobenceno para abarcar el intervalo que comprende el programa de temperatura usado en este Apéndice Informativo A. A partir de las disoluciones preparadas en los puntos 2.3 y 2.6 del Anexo; adicionar 750 µg de cada *surrogado* a 45 mL de agua libre de compuestos orgánicos y aforar a 50 mL, para alcanzar una concentración final de 15 µg/mL.

Adicionar 10 µL de la mezcla directamente a la jeringa de 5 mL en cada muestra y de los estándares de calibración. Si se utiliza la calibración por estándar interno, los compuestos *surrogados* pueden adicionarse directamente a la disolución del estándar interno.

### **A.3 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS**

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

**A.3.2** Una vez en el laboratorio, refrigerar las muestras a 4 °C ± 2 °C hasta el análisis. El área de almacenamiento de muestras debe estar libre de vapores de disolventes orgánicos.

**A.3.3** El tiempo máximo de conservación de la muestra es de 14 días. El tiempo máximo de conservación se refiere al lapso que no debe ser extendido desde que se toma la muestra hasta que se realiza el análisis del mismo.

### **A.4 PROCEDIMIENTO**

**A.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.

#### A.4.2 Condiciones sugeridas

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

#### A.4.3 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.

#### A.4.4 Calibración

**A.4.4.1** Se puede utilizar calibración por estándar interno o calibración por estándar externo.

#### A.4.5 Análisis Cromatográfico:

**A.4.5.1** 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 del estándar interno de 5 mg/L a cada muestra antes de la purga.

**A.4.5.2** 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.

**A.4.5.3** 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 h, mientras se estén analizando muestras.

- A.4.5.4** Si la respuesta de cada una de las muestras sobrepasa el intervalo de la curva de calibración, se debe hacer una dilución utilizando agua grado 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.
- A.4.5.5** Registrar los pesos de muestras utilizados y las áreas encontradas.
- A.4.5.6** 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.

## A.5 CÁLCULOS

- A.5.1** Cálculo para obtener la concentración en la muestra de suelo en base seca (BS) por medio de estándar interno para los dos procedimientos de análisis utilizados:

### A.5.1.1 Análisis del extracto de suelo:

$$\text{Concentración en suelo BS (mg/kg)} = \frac{(A_x)(I_{is})(V_t)(D)}{(A_{is})(FR)(W_s)(V_i)\left(\frac{\%ms}{100}\right)} \left(\frac{1}{1000}\right)$$

Dónde:

- $I_{is}$  es la masa inyectada de Estándar Interno ( $\mu\text{g}$ );
- $A_x$  es el área del pico del ion característico para el compuesto medido;
- $A_{is}$  es el área del pico del ion característico para el estándar interno;
- FR es el promedio de factor de respuesta relativo para compuesto medido;

- $V_t$  es el volumen total del extracto ( $\mu\text{L}$ ), (usando 10,000 $\mu\text{L}$  o un factor de éste cuando se realicen diluciones);
- $V_i$  es el volumen de extracto adicionado ( $\mu\text{L}$ ) para purgar;
- D es el factor de dilución al extracto. Si solamente se realizó el extracto, y una alícuota se adicionó al vial con agua para su purgado, este factor es uno;
- $W_s$  es el peso de la muestra de suelo purgado (kg), y
- % ms es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo.

#### A.5.1.2 Análisis de la muestra de suelo:

$$\text{Concentración en suelo BS (mg/kg)} = \frac{(A_x)(I_{is})}{(A_{is})(FR)(W_s)\left(\frac{\%ms}{100}\right)}\left(\frac{1}{1000}\right)$$

Dónde:

- $I_{is}$  es la masa inyectada de Estándar Interno ( $\mu\text{g}$ );
- $A_x$  es el área del pico del ion característico para el compuesto medido;
- $A_{is}$  es el área del pico del ion característico para el estándar interno;
- FR es el promedio del factor de respuesta relativo para compuesto medido;
- $W_s$  es el peso de la muestra de suelo purgado (kg), y
- % ms es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo.

**A.5.2** 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.

**A.5.2.1** Análisis del extracto de suelo:

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

Dónde:

- $A_s$  es el área (o altura) del pico para el analito en la muestra;
- $FC$  es el factor de calibración promedio de la calibración inicial en área/ $\mu\text{g}$ ;
- $V_t$  es el volumen total del extracto ( $\mu\text{L}$ ), (usando 10,000  $\mu\text{L}$  o un factor de éste cuando se realicen diluciones);
- $V_i$  es el volumen de extracto adicionado ( $\mu\text{L}$ ) para purgar;
- $D$  es el factor de dilución al extracto. Si solamente se realizó el extracto, y una alícuota se adicionó al vial con agua para su purgado, este factor es uno;
- $W_s$  es el peso de la muestra de suelo purgado (kg), y
- $\% ms$  es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo.

**A.5.2.2** Análisis de la muestra de suelo:

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

Dónde:

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

- FC es el factor de calibración promedio de la calibración inicial en área/ $\mu\text{g}$ ;
- $W_s$  es el peso de la muestra de suelo purgado (kg), y
- %ms es el porcentaje de sólidos de la muestra de suelo

## **A.6 DESEMPEÑO DEL MÉTODO**

- A.6.1** Utilizar como referencia los límites de detección establecidos en el Método EPA 8021B, 1996.

## **A.7 MANEJO DE RESIDUOS**

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

**México D.F., a**

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

*MGAMM/EMZ/RRM*