

PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-105-SCFI-2007

**SUELOS - HIDROCARBUROS FRACCION LIGERA POR
CROMATOGRFÍA DE GASES CON DETECTORES DE
IONIZACION DE FLAMA O ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

**SOIL - LIGHT FRACTION HYDROCARBONS BY GAS
CHROMATOGRAPHY USING FLAME IONIZATION OR MASS
SPECTROMETRY DETECTORS.**

PREFACIO:

En la elaboración de este Anteproyecto de Norma Mexicana participaron las siguientes dependencias del gobierno federal, gobierno del Distrito Federal, empresas paraestatales, institutos de investigación, asociaciones civiles y profesionales, cámaras empresariales y laboratorios privados:

Dependencias del Gobierno Federal:

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

Gobierno del Distrito Federal:

- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal

Empresas paraestatales:

- Comisión Federal de Electricidad
- Ferrocarriles Nacionales de México, en liquidación
- Petróleos Mexicanos

Institutos de investigación:

- Instituto de Geografía de la UNAM
- Instituto de Ingeniería de la UNAM
- Instituto de Química de la UNAM
- Instituto Mexicano del Petróleo

Cámaras y Asociaciones:

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

Laboratorios:

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

INDICE DEL CONTENIDO

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

0 INTRODUCCIÓN

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

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

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

Para dar certidumbre jurídica a los responsables de la remediación de suelos contaminados y asegurar sus resultados, en marzo de 2005, se publicó en el *Diario Oficial de la Federación*, la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, Límites máximos permisibles de contaminación en suelos por hidrocarburos y las especificaciones para su caracterización y remediación.

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

La presente norma mexicana incluye como método para el análisis de los Hidrocarburos Fracción Ligera una estructura común para la cromatografía y describe en los apartados específicos, lo necesario para detectores de ionización de flama (DIF) y espectrometría de masas (EM) a partir de las referencias EPA 8015C y EPA 8260B.

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

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Esta Norma Mexicana describe el método para determinar Hidrocarburos Fracción Ligera en Suelos. Los compuestos a determinar son los siguientes:

Hidrocarburos Fracción Ligera que cubran el intervalo de átomos de carbono de C₅ a C₁₀

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

1.3 El intervalo de trabajo para determinar Hidrocarburos Fracción Ligera (HFL) en suelos, estará en función de los límites máximos permisibles (LMP) para la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 y de la técnica utilizada de introducción de la muestra (análisis directo o extracción).

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

2 RESUMEN

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

El análisis de Hidrocarburos Fracción Ligera cubre el intervalo de átomos de carbono de C₅ a C₁₀, en su mayoría compuestos volátiles. La determinación cuantitativa se realiza por CG/DIF o CG/EM, obteniendo como resultado un perfil de picos cuya separación está en función de los pesos moleculares de los hidrocarburos presentes. Se realiza una extracción de la muestra utilizando cualquiera de los sistemas de introducción (sistema abierto o sistema cerrado), los cuales tienen como objetivo principal evitar la pérdida de los hidrocarburos por volatilización. Cualquiera de los sistemas de introducción va acoplado al cromatógrafo, con la finalidad de introducir los hidrocarburos directamente a la columna de separación inmediatamente después de haber sido extraídos del suelo.

3 REFERENCIAS

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

3.2 *Method 5030B. "Purge and Trap for Aqueous Samples", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996. (Método 5030B, "Purga y Trampa para Muestras Acuáticas", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).*

3.3 *Method 5035. "Closed System Purge and Trap Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996. (Método 5035, "Sistema Cerrado de Purga y Trampa para Extracción de Compuestos Orgánicos Volátiles en Muestras de Suelos y Residuos", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).*

3.4 *Method 8000B. "Determinative Chromatographic Separations" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996. (Método 8000B, "Separaciones Cromatográficas Determinativas", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).*

4 DEFINICIONES

4.1 Blanco de campo

Muestra de suelo 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, los cuales pueden incluir filtración.

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. La concentración para el límite de cuantificación se establece a la concentración en donde la desviación estándar relativa es igual al 10 %.

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 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, con materiales de prueba preparados externamente a los procesos normales de preparación.

4.5 Muestra control de laboratorio

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

5 SEGURIDAD

5.1 Este método no menciona todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en el método. Se debe tener un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad, el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.

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

5.3 Las muestras de suelo de composición desconocida, pueden contener concentraciones altas de compuestos volátiles tóxicos. Los contenedores deben abrirse en campana de extracción y manejarse con guantes.

5.4 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.

6 EQUIPO Y MATERIALES

6.1 Dispositivo de purga y trampa sistema abierto

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

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

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

6.2 Dispositivo de purga y trampa sistema cerrado

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

6.2.1 El dispositivo de purga deberá ser capaz de aceptar un vial lo suficientemente largo como para contener 5 g de muestra, además de una barra magnética de agitación y 10 mL de agua, calentar el vial 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 ó superior (*headspace*); agitar la muestra sellada durante la purga (por ejemplo, añadir una barra magnética de agitación al vial antes de la colección de la muestra, también puede usarse ultrasonido u otro medio). Los analitos purgados deberán transferirse cuantitativamente a una trampa de adsorción. La trampa debe ser capaz de transferir los HFL adsorbidos al cromatógrafo de gases.

6.3 Cromatógrafo de gases

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

6.4 Detector de Ionización de Flama (DIF)

El DIF debe constar de un *jet* optimizado para columnas capilares, dicha detector tiene la función de hacer pasar la muestra con el gas acarreador de la columna a una flama formada por aire e hidrógeno en el *jet*. Dicha flama por si sola crea ciertos iones, pero cuando un compuesto orgánico es quemado, se da un incremento en los iones producidos. Una polarización de voltaje atrae estos iones hacia el colector localizado cerca de la flama. La corriente producida es proporcional a la cantidad de muestra quemada. Esta corriente es medida por un electrómetro que la convierte a forma digital y la envía a un aparato de salida en forma de pico.

6.5 Espectrómetro de masas

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

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

6.5.2 Interfase CG/EM: La interfase se acopla de forma directa mediante la inserción de la columna en el espectrómetro de masas, que es generalmente usada para columnas de 0,25 – 0,32 mm de diámetro interno (DI).

6.6 Sistema de datos

Es un sistema de cómputo enlazado a los instrumentos de medición que permite una adquisición continua y el almacenamiento de datos en disco a lo largo del programa cromatográfico.

6.7 Columnas de cromatografía de gases:

6.7.1 Columna 1.- columna capilar de 60m x 0,75mm DI, cubierta con VOCOL, película de 1,5 µm de espesor, o equivalente.

6.7.2 Columna 2.- columna capilar de 30 - 75m x 0,53mm DI, cubierta con DB-624, con película de 3 µm de espesor, o equivalente.

6.7.3 Columna 3.- columna capilar de 30m x 0,25 – 0,32mm DI, cubierta con 95% dimetil-5% difenil polisiloxano (DB-5), con película de 1 µm de espesor, o equivalente.

6.7.4 Columna 4.- columna capilar de 60m x 0,32mm DI, cubierta con DB-624, película de 1,8 µm de espesor, o equivalente.

6.8 Trampas

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

Cualquier trampa utilizada debe demostrar su capacidad de adsorción y desorción, características que deberán cumplir con los límites de cuantificación de todos los hidrocarburos fracción ligera, así como cumplir con los requisitos de control de calidad establecidos en el método EPA 8000 y para el método de determinación. La trampa debe ser capaz de desorber al último compuesto en eluir.

Toda trampa nueva deberá acondicionarse al menos 8 horas a 180°C retrolavando ó venteando (*backflushing*) con un flujo de gas inerte de al menos 20 mL/min.

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

6.8.1 Material de empaque de la trampa para el sistema abierto y cerrado

- Polímero, óxido de 2,6 difenileno malla 60/80, grado cromatográfico (Tenax CG o equivalente)
- Empaque de metil-silicona OV-1 (3%) sobre Chromosorb-W, malla 60/80, o equivalente.
- Sílica gel malla 35/60, Davison grado 15 o equivalente.
- Carbón de coco- preparado por *Barnebey Cheney*, CA-580-26, o equivalente, pasado a través de una malla 26.

Cuando se utilicen las trampas arriba mencionadas, se debe verificar el estado de limpieza del sistema, a través de un blanco electrónico.

6.8.2 Materiales alternativos para trampas

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

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

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

Estas combinaciones requieren un calentamiento a una temperatura de desorción entre 245°C - 270°C (siguiendo las instrucciones del fabricante), con el fin de aumentar la vida útil de la trampa.

A temperaturas de desorción altas (especialmente mayores a 240-250 °C) se ha observado descomposición térmica y catalítica de algunos compuestos en este tipo de materiales. Por ejemplo, en la combinación VOCARB 4000 se ha observado la degradación catalítica del 2-cloroetil vinil éter y la descomposición parcial del 2,2-dicloropropano. También se ha encontrado algún grado de descomposición térmica del bromoformo y el bromometano. El criterio principal a utilizar al escoger la trampa de análisis, es que todos los compuestos de interés cumplan con los requerimientos de sensibilidad de la norma que aplique.

La cantidad de productos formados por descomposición térmica debe ser evaluada diariamente monitoreando la formación de clorometano y bromometano. Todos los días debe analizarse un patrón de verificación que contenga surrogados y 20 µg/L de bromoformo antes del análisis del patrón de verificación de rutina. Si los niveles del clorometano o de bromoformo exceden 0,5 µg/L de concentración, entonces la trampa puede estar tan contaminada con sales o compuestos fuertemente unidos a ella, que no puede continuarse con el análisis. La trampa debe ser remplazada y el sistema recalibrado.

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

6.8.3 Viales de vidrio de 40 mL, con tapa rosca y *septa* de PTFE/Silicón, para colección de muestras. Examinar cada vial antes de usarlo para asegurar que tiene la superficie plana y el sello uniforme.

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

6.10 Jeringas de 5 y 25 mL con válvula de dos vías y terminación *Luer*, aplicable al dispositivo de purga.

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

6.12 Balanza analítica con una sensibilidad mínima de 0,0001 g.

6.13 Barras de agitación magnética, recubiertas con PTFE del tamaño apropiado para entrar en los viales de las muestras. Las barras magnéticas se pueden volver a usar, siempre y cuando se tenga la seguridad de que éstas han sido limpiadas meticulosamente entre cada uso de muestra.

6.14 Viales para el automuestreador del CG.

6.15 Pipetas Pasteur desechables.

6.16 Matraces volumétricos clase A de diferentes capacidades.

6.17 Espátula de acero inoxidable.

7 REACTIVOS Y PATRONES

En todas las pruebas se deben usar sustancias químicas grado reactivo, de preferencia de la mayor pureza disponible a menos que se indique otra cosa.

7.1 Agua grado reactivo: agua libre de compuestos orgánicos.

7.2 Metanol CH_3OH .- Grado HPLC o mayor.

7.3 Bisulfato de sodio, NaHSO_4 grado reactivo o equivalente.

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

7.4 Materiales de referencia certificados para Hidrocarburos Fracción Ligera.

7.4.1 Disoluciones primarias (madre). Éstas deben ser preparadas a partir de materiales de referencia certificados puros ó de aquellos adquiridos como mezclas. Prepararlas en metanol. Adicionar aproximadamente 9,8 mL de metanol, en un matraz volumétrico de 10 mL. Permitir que se estabilice por un intervalo de 10 minutos o hasta que todo el alcohol que humedeció las paredes del matraz se haya evaporado. Tarar el peso del matraz lo más cercano a 0,0001g. Agregar el material de referencia como se describe a continuación: para estándares líquidos, usar jeringas e inmediatamente agregar la cantidad necesaria del material de referencia al matraz y pesar. El líquido debe caer directamente en el alcohol sin tocar el cuello del matraz. Pesar nuevamente, diluir al volumen de aforo, tapar, y mezclar invirtiendo el matraz tres veces. Calcular la concentración en mg/L a partir del peso neto.

Cuando la pureza del compuesto es mayor al 96%, la masa puede ser usada sin corrección para calcular la concentración de los materiales de referencia. 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°C o menor. Las disoluciones deben usarse frescas, tan pronto como el analista las haya preparado, para evitar la evaporación de los compuestos volátiles.

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

7.4.3 Disoluciones secundarias (de trabajo). Usar las disoluciones primarias (numeral 7.4.1), que contengan los compuestos de interés y diluir con metanol. Almacenarlas

con volumen muerto cero, y reemplazar cada semana. Verificar con frecuencia la presencia de signos de degradación o evaporación, lo cual indicaría la necesidad de reemplazar las disoluciones, antes de preparar los estándares de calibración.

7.5 Estándares *surrogados*:

7.5.1 Si el análisis se va a realizar en el detector DIF, se recomienda utilizar como *surrogado* el fluorobenceno.

7.5.2 Para el caso de que se utilice el detector de espectrometría de masas, los *surrogados* recomendados son: tolueno-d8, 4-bromofluorobenceno y 1,2-dicloroetano-d4.

7.5.3 Es posible usar otros compuestos como *surrogados* dependiendo de los requerimientos del análisis.

7.6 La cuantificación se realiza empleando la técnica de estándar externo por suma de áreas.

7.7 Estándar 4-bromofluorobenceno.- Se debe preparar una disolución estándar de 25 ng/μL de BFB en metanol.

7.8 Disoluciones de calibración

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

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

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

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

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

7.8.1 Disoluciones para la calibración inicial.

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

7.8.2 Disolución de estándares de verificación de la curva de calibración.

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

7.8.3 Disoluciones de estándares para matrices adicionadas y para muestras control de laboratorio.

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

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

8 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

8.1 Para recolectar, preservar y almacenar muestras se pueden emplear una gran variedad de contenedores de vidrio, incluyendo frascos de 250 mL de boca ancha con tapa y sello de teflón y viales de 60 mL con tapa rosca y *septa*.

8.2 Colección de la muestra.

Se deberá coleccionar 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.

8.2.1 El laboratorio deberá asegurarse de contar con el volumen necesario 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 estar cercano al lugar del cual se colectó la muestra original.

8.2.2 Se pueden emplear otros pesos y volúmenes de muestras, asegurando que el analista pueda demostrar que la sensibilidad de todo el procedimiento es adecuada para la intención de la aplicación.

8.3 Preservación, manejo y transporte de la muestra

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

8.4 Almacenamiento de la muestra

8.4.1 Una vez ingresada la muestra al laboratorio deberá almacenarse a temperatura de congelación (-7°C a -20°C), con el fin de mantener su integridad (ver Anexo A). El área de almacenamiento de muestras debe estar libre de vapores de disolventes orgánicos.

8.4.2 El tiempo máximo de conservación de la muestra es de 14 días, conforme a lo establecido en la Tabla 5 de la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003.

8.5 Todas las muestras deben ser analizadas tan pronto como sea posible, y dentro del periodo del tiempo máximo para análisis. Las muestras no analizadas en este periodo deben ser registradas y los datos considerados como valores mínimos.

9 CONTROL DE CALIDAD

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

9.1 Ventanas de tiempo de retención

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

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

Hacer tres inyecciones de los analitos de interés repartidos en un periodo de 72 horas. Inyecciones en serie o en un lapso menor a 72 horas, dará como resultado ventanas muy cerradas.

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

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

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

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

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

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

9.2.1 Se debe realizar la sintonía del instrumento con respecto a una sustancia de referencia llamada perfluorotributilamina PFTBA, cada 12 horas o de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

9.2.2 La sintonía del sistema deberá ser verificada para cumplir con las especificaciones del método, inyectando un estándar de 4-bromofluorobenceno cada 12 horas. Para verificar que el pico de BFB cumpla con los criterios de aceptación establecidos en la Tabla 2.

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

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

9.3 Demostración inicial de desempeño.

Cada laboratorio debe demostrar la capacidad inicial en la preparación de muestras, en combinación con el método para la determinación, generando datos de exactitud y precisión aceptables para los analitos de interés en una matriz limpia.

9.4 Preparación y análisis de muestras de control de calidad de laboratorio.

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

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

9.4.2 Calcular el por ciento de recobro y la desviación estándar relativa (%DER) entre la matriz adicionada y la matriz adicionada duplicada; ambas deben estar dentro de los intervalos establecidos (aproximadamente entre 70-130% de recobro). El objetivo de analizar muestras adicionadas es conocer el efecto de la matriz en el recobro del analito.

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

9.4.4 El analista deberá documentar los efectos de matriz a través de los resultados obtenidos de la matriz adicionada y de una muestra duplicada sin adición o de una matriz adicionada con una matriz adicionada duplicada. La decisión de preparar y analizar muestras duplicadas o matrices adicionadas y una matriz adicionada duplicada debe basarse en el tipo y concentración de las muestras en el lote. Si se sospecha que las muestras contienen analitos de interés, entonces el laboratorio puede usar una matriz adicionada y un análisis duplicado de un blanco sin adición, si las muestras no contienen analitos de interés el laboratorio deberá usar matrices adicionadas y una matriz duplicada adicionada.

9.4.5 Las muestras de control de calidad deberán ser incluidas en cada lote de muestras analizado. Las muestras de control de calidad consisten en una porción de la matriz limpia, similar a la muestra matriz en el mismo peso. Las muestras de control de calidad son adicionadas con los mismos analitos y a la misma concentración que la matriz adicionada. Cuando los resultados del análisis de una matriz adicionada indican problemas potenciales debido a la matriz, deben analizarse muestras de control de calidad para verificar que el laboratorio puede realizar el análisis en una matriz limpia.

9.5 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.

9.5.1 Estándar *surrogado* para el sistema CG-DIF es:

<i>Surrogado</i>	% Recuperación Suelo/ Sedimento
Bromofluorobenceno	70-130

9.5.2 Los estándares *surrogados* para el sistema CG-EM son:

<i>Surrogado</i>	% Recuperación Suelo/ Sedimento
4-bromofluorobenceno	74-121
Tolueno d-8	81-117
Dibromofluorometano	80-120
1,2-Dicloroetano-d4	80-120

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

9.6 Al desarrollar un análisis se deberá evaluar diariamente un estándar de verificación de la curva de calibración para determinar si el sistema cromatográfico está operando apropiadamente: si los picos tienen un comportamiento adecuado, si la respuesta obtenida es comparable con la respuesta de calibraciones anteriores; es

decir, se deberá realizar un examen cuidadoso para detectar si la columna tiene un desempeño aceptable, si el inyector tiene fugas, si es necesario reemplazar el *septa*, etc. Cualquier cambio que se realice en el sistema, implica que el sistema debe ser recalibrado.

10 PROCEDIMIENTO

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

10.1 Análisis directo de muestras (muestras poco contaminadas/equipo P&T cerrado)

Pesar 5 g aproximadamente de muestra o menos si se requiere. Consultar las instrucciones del fabricante del equipo en relación al tamaño de muestra que puede analizarse. Se debe sellar herméticamente en campo el vial que contiene el suelo y debe permanecer así con el fin de garantizar la integridad de la muestra. Cuando se manejen los viales de las muestras que están a peso constante, se deberán utilizar guantes. Si se observara suelo en el exterior del vial o de la tapa, se deberá remover con cuidado antes de pesar la muestra. Pesar el vial y su contenido con una exactitud de 0,01 g, aún cuando el peso de la muestra haya sido determinado en campo; registrar ese peso. Este segundo peso ayuda a verificar el procedimiento de muestreo y confirma que el peso reportado de la muestra es exacto. Si existen discrepancias significativas entre los pesos registrados en campo y en el laboratorio, se debe advertir al analista.

10.1.1 Sacar el vial de muestra del lugar de almacenamiento y permitir que llegue a temperatura ambiente. Agitar suavemente el vial para asegurar que el contenido de éste se mueva libremente y sea efectiva la homogenización. Colocar el vial en el carrusel del instrumento de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

10.1.2 Sin abrir el vial, adicionar 5 mL de agua grado reactivo y los *surrogados*. Esto se lleva a cabo por medio del auto-muestreador. Se pueden utilizar otros volúmenes de agua, pero es necesario que tanto las muestras, blancos y estándares de calibración tengan exactamente el mismo volumen final de agua grado reactivo. Antes del purgado, calienta el vial a 40° C por 1,5 min.

10.1.3 Seguir el programa recomendado para el equipo P&T.

Nota: Si la concentración de cualquier analito de interés excede el intervalo de calibración del instrumento, será necesario re-analizar la muestra, ya sea por medio del análisis de un vial que contenga menos muestra (1-2 g) o efectuando una extracción con metanol.

Si el resultado tiene que reportarse en base seca, continuar con el numeral 11.3.

10.2 Extracción de muestras (muestras altamente contaminadas/ equipo P&T abierto)

Este método de análisis por extracción con disolvente se recomienda para muestra con concentraciones mayores a 200 µg/kg. Se extrae una muestra de suelo en un disolvente miscible en agua. Se adiciona una alícuota del extracto al agua reactivo que contenga los *surrogados*.

10.2.1 La preparación específica de la muestra depende de si la muestra fue preservada en campo o no. Si las muestras no fueron preservadas en campo, se preparan como se describe a continuación:

Cuando una muestra de alta concentración no se preserva en campo, ésta deberá llenar como máximo el 90% del contenedor. No descartar ningún líquido sobrenadante. Cuando sea práctico, mezclar el contenido del contenedor agitando sin abrir el vial. Cuando la agitación no sea práctica, rápidamente mezclar el contenido del vial con una espátula delgada de metal e inmediatamente cerrar de nuevo.

Adicionar 9 mL de metanol y 1 mL de *surrogados* a un vial tarado de 20 mL. Pesar 5 g de la muestra dentro del vial. Tapar el vial rápidamente y pesar de nuevo. Registrar el peso con sensibilidad de 0,1 g. Agitar el vial por 2 minutos.

NOTA: Los pasos anteriores deben realizarse rápidamente y sin interrupciones para evitar pérdida de compuestos volátiles orgánicos. Este procedimiento debe seguirse en un laboratorio libre de vapores de disolventes.

10.2.2 Si la muestra fue preservada en campo y colectada en un vial con metanol, pesar el vial con sensibilidad de 0,1 g como verificación del peso registrado en campo. Adicionar los compuestos *surrogados* a través de la septa por medio de una jeringa; agitar por 2 minutos como se describió arriba.

En ambos casos (10.2.1 y 10.2.2), pipetear 1 mL del extracto a un vial de cromatografía para almacenarlos, usando una pipeta desechable y sellar el vial. Los remanentes del extracto pueden ser desechados. Adicionar aproximadamente 1 mL de metanol a un vial separado, para usarlo como blanco de método para cada lote de muestras extraídas con el mismo disolvente.

10.2.3 Los extractos pueden almacenarse a 4°C, en la oscuridad, antes del análisis. Adicionar la alícuota apropiada del extracto a 5 mL de agua grado reactivo y analizar en el equipo de P&T.

10.3 Condiciones cromatográficas recomendadas.

Estas condiciones pueden variar de acuerdo al sistema y al tipo de columna utilizada.

10.3.1 Condiciones generales.

Temperatura del inyector: 200 °C

Temperatura del detector: 300 °C

Para el caso de EM la temperatura de la línea de transferencia: 250 – 300 °C.

Flujo del gas acarreador: 1,5 mL/min

Relación de split: 100:1

Programa de temperatura para la columna DB-5:

Temperatura inicial: 45°C durante 1 min

Primera rampa: 45°C hasta 100°C, a 5°C/min.

Segunda rampa: 100°C hasta 275°C, a 8°C/min.

Temperatura final: 275°C durante 5 minutos.

Programa de temperatura para la columna DB-624:

Temperatura inicial: 35°C durante 1 min

Programa de temperatura: 4°C/min hasta 50°C, después 10 °C/min hasta 220 °C o 250 °C. Gas auxiliar Helio (*Make up gas*) 30mL/min.

10.3.2 Columnas recomendadas

Columna DB-5 (5% fenil / 95% metil polisiloxano) de 30m x 0,32mm ID, 1,8 µm de espesor de película o columna equivalente.

Columna DB-624 (6% cianopropilfenil / 94% dimetil polisiloxano) de 60m x 0,32mm ID, 1,8 µm de espesor de película o columna equivalente.

NOTA: Es posible utilizar una gran variedad de columnas equivalentes, con un programa de temperatura y condiciones adecuadas que produzcan resultados similares o mejores que los generados por las columnas recomendadas arriba.

10.4 Condiciones recomendadas para el análisis del Purga y Trampa

10.4.1 Para el sistema abierto:

Gas de purga: Helio o Nitrógeno
Flujo de Gas de Purga: 40 mL/min
Tiempo de purga: 11 minutos
Temperatura de la Purga: ambiente
Temperatura de desorción: 180° C
Flujo de gas inerte (*backflush*): de 20 a 60 mL/min
Tiempo de desorción: 4 minutos

10.4.2 Para el sistema cerrado:

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

10.5 Verificación inicial del instrumento

10.5.1 Cromatógrafo de Gases.

Verificar, mediante el blanco electrónico que el sistema analítico esté libre de interferencia.

Verificar el valor de la señal electrónica del DIF.

10.5.2 Espectrómetro de masas

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

Intervalo de masas: 35 – 260 uma.
Tiempo de barrido: 0,6 – 2 barridos/segundo
Temperatura de la fuente: De acuerdo a las especificadas o a las recomendadas por el fabricante.

Trampa de iones: Fijar modulación axial, temperatura del multiplicador y la corriente de emisión, de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

El sistema CG/EM debe ser sintonizado para cumplir los criterios de intensidad de masas de 5 – 50 ng del 4-bromofluorobenceno. Los análisis se deben iniciar hasta que se cumplan con los criterios establecidos en la Tabla 2, punto 9.2.2.

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

El espectro de masas del BFB se debe adquirir y promediar mediante tres evaluaciones del barrido (uno antes, otro en el ápice del pico, y otro después del mismo). Es necesario restar la señal de fondo de un barrido individual tomado no más de 20 barridos previos a la elusión del BFB. No debe restarse la señal de parte del pico del BFB. De igual forma el analista puede usar otras recomendaciones documentadas por el fabricante.

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

10.6 Calibración Analítica. Método de estándar externo

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

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

10.6.2 Para preparar un estándar de calibración, agregar a un matraz o contenedor volumétrico una alícuota de agua grado reactivo libre de materia orgánica y adicionar un volumen adecuado del estándar secundario. La alícuota tomada del estándar secundario se transfiere rápidamente al matraz volumétrico, usando una microjeringa. Remover la aguja tan rápido como sea posible después de la inyección. Tapar y mezclar por inversión del matraz, sólo tres veces. Los estándares líquidos no son estables por lo que deben prepararse diariamente.

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

10.7 Análisis con los sistemas CG-DIF y CG-EM

10.7.1 Calibración inicial.

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

Para la calibración se deben preparar al menos 5 disoluciones de diferentes concentraciones, por medio de la adición de una o más disoluciones madre a un

matraz volumétrico y diluyendo a un volumen apropiado con disolvente. Uno de los estándares debe estar a una concentración igual o menor al límite de cuantificación necesario para el proyecto, y los demás puntos deben corresponder al intervalo de concentración esperado en muestras reales, o bien, debe definir el intervalo de trabajo del detector.

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

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

Donde:

FC: Factor de Calibración

A_T : es el área total entre el intervalo de tiempos de retención establecidos; y

m: es la masa inyectada en nanogramos.

10.7.1.1 Linealidad de la calibración.

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

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

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

La linealidad debe cumplir con un coeficiente de correlación de 0,99.

10.7.1.2 El procedimiento de la calibración aplica tanto al método de CG/DIF como al de CG/EM.

La calibración analítica y los tiempos de retención deben verificarse al inicio y como mínimo cada 12 horas durante el proceso de análisis.

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

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

Verificación de una calibración lineal

Esta verificación involucra el cálculo del porcentaje de deriva o el porcentaje de la diferencia en la respuesta del instrumento entre la calibración inicial y cada análisis

subsiguiente de la verificación del estándar de verificación. Se pueden utilizar las siguientes ecuaciones:

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

Donde:

C_c = Concentración calculada

C_t = Concentración teórica

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

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

Donde CF_v es el factor de calibración y \overline{CF} es el factor de calibración promedio de la calibración inicial. Esta diferencia debe ser menor o igual al $\pm 15\%$.

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

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

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

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

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

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

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

$$y = mx + b$$

Donde:

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

m = pendiente de la línea

x = concentración del estándar de calibración

b = ordenada al origen

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

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

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

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

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

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

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

10.9 Preparación de blancos.

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

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

10.9.2 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. Analizar por Purga y Trampa, adicionando los *surrogados* en una concentración final de 50 µg/ L (igual que en las muestras). Analizar de la misma forma que el blanco de reactivos.

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

10.10 Análisis de muestras.

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

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

10.10.3 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 o congelación de acuerdo a especificaciones de Tabla de anexo A, el remanente de la muestra de suelo.

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

NOTA 1: Es importante que todas las muestras, blancos y estándares de calibración, tengan exactamente el mismo volumen final de agua grado reactivo libre de compuestos orgánicos.

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

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

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

TABLA 3
CANTIDAD DE METANOL REQUERIDO COMO EXTRAYENTE PARA EL
ANÁLISIS DE CONCENTRACIONES ALTAS EN SUELOS

VOLUMEN DE METANOL (μ L)	INTERVALO DE CONCENTRACIÓN APROXIMADO (mg/kg)
100	500 - 10 000
50	1 000 - 20 000
10	5 000 - 100 000
100 de una dilución 1/50	25 000 - 500 000

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

10.11 Interpretación de los datos.

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

10.12 Todo el contenido del recipiente de muestreo corresponde a la muestra, por lo que no se debe eliminar ningún líquido sobrenadante. Mezclar el contenedor de la muestra por agitación u otro principio mecánico, sin abrir el contenedor. Cuando la

agitación no es suficiente, mezclar rápidamente el contenido del vial con una espátula metálica e inmediatamente resellar el contenedor

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

10.13 Determinación de la masa seca.

Es muy recomendable que en el caso de muestras de alta concentración no preservadas, la determinación de la base seca se realice después de que el analista determine que ya no se requerirá muestra para análisis a partir del vial de 60-mL. 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.

10.13.1 Pesar 5-10 g de la muestra del vial de 60 mL a un recipiente tarado.

Secar esta porción toda la noche a 105 °C. Permitir que se enfríe en un desecador antes de pesar. Calcular el porcentaje de masa seca como sigue:

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

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.

Reportar los resultados en base seca. Para obtener detalles consultar el método AS-05 de la NOM-021-SEMARNAT-2000.

11 CÁLCULOS

Reportar los resultados de la suma de áreas del intervalo establecido de C₅ a C₁₀, en mg/kg, todos en base seca.

Anexar las evidencias instrumentales junto con el informe (cromatogramas).

11.1 Interpretación de datos

11.1.1 La determinación cualitativa del perfil de compuestos determinados por este método, está basado en la comparación de los perfiles cromatográficos obtenidos del producto comercial y la muestra problema, y en la delimitación del intervalo de interés con la ventana del tiempo de retención inicial y final correspondiente a la mezcla estándar C₅ y C₁₀.

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

11.2 Análisis cuantitativo

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

11.2.2 Cuando la respuesta del DIF como del MS es lineal, es posible calcular la concentración del perfil del grupo de compuestos en la muestra, utilizando los siguientes criterios, dependiendo de cuál criterio se cumple para utilizar uno u otro:

i) Utilizando factores de calibración:

$$\text{Concentración } (\mu\text{g} / \text{kg}) = \frac{(A_s)(V_t)(D)}{(\overline{CF})(V_i)(W_s)}$$

Donde:

A_s = área (o altura) del perfil de compuestos en la muestra.

V_t = Volumen total del extracto concentrado (μL). Para análisis por purga y trampa este factor no se aplica y se le da el valor de 1.

D = Factor de dilución, si la muestra o el extracto fue diluido antes del análisis. Si no hubo dilución se le da el valor de 1. Este factor siempre es adimensional.

\overline{CF} = Factor de calibración promedio de la calibración inicial (área/ng).

V_i = Volumen del extracto inyectado (μL). El volumen de inyección nominal para las muestras y los estándares de calibración debe ser el mismo. Para el análisis de purga y trampa, V_i no se aplica y por lo tanto toma el valor de 1. Si se usan unidades de concentración en el cálculo del factor de calibración, entonces el término V_i no se usa en esta ecuación.

W_s = Peso de la muestra purgada o extraída (g). Si se usan kilogramos en este término, multiplicar el resultado por 1000.

Usando las unidades especificadas para estos términos las unidades de concentración son ng/g que son equivalentes a $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Para el análisis de purga y trampa donde un volumen del extracto de metanol se añade al agua grado reactivo, V_t es el volumen total del extracto de metanol y V_i es el volumen de extracto de metanol que se añade a los 5 mL de agua grado reactivo.

ii) Utilizando la curva de calibración:

Si se utiliza la curva de calibración, la concentración de la muestra se calcula del área (y), la pendiente (m), y la ordenada al origen (b). Cuando se usa esta forma de calibración lineal, es responsabilidad del laboratorio asegurar que los cálculos toman en cuenta el volumen o peso de las muestras originales, el factor de dilución (si lo hay), y la masa seca (si se aplica). Una aproximación a éste cálculo es desarrollar la regresión lineal original usando la concentración del analito en el volumen del extracto final o del volumen purgado. Entonces la concentración del analito en la muestra puede calcularse como sigue:

$$C_s = \frac{(C_{ex})(V_t)}{(W_s)}$$

Donde:

C_s = Concentración en la muestra

C_{ex} = Concentración del extracto final

V_t = Volumen total del extracto concentrado

W_s = Volumen de la muestra extraída o purgada

Para análisis por purga y trampa, la concentración del analito en el volumen de la muestra que es purgada deberá ser el mismo que en la muestra original, excepto cuando se realicen diluciones.

11.3 Concentración de hidrocarburos fracción ligera en suelo en base seca.

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

$$C_{m(bs)} = \frac{C_{m(bh)}}{\% \text{ de peso seco}} \times 100$$

Donde:

$C_{m(bs)}$ = Concentración de la muestra en base seca

$C_{m(bh)}$ = Concentración de la muestra en base húmeda

12 MANEJO DE RESIDUOS

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

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

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

13 BIBLIOGRAFÍA

13.1 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. (Método 5000 "Preparación de muestras para Compuestos Orgánicos Volátiles", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington, D.C., Diciembre de 1996).

13.2 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. (Método 5035, "Sistema Cerrado de Purga y Trampa para Extracción de Orgánicos Volátiles en Muestras de Suelos y Residuos", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

13.3 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. (Método 5030B, "Purga y Trampa para Muestras

Acuosas”, Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

13.4 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. (Método 8000B, “Separaciones Cromatográficas Determinativas”, Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

13.5 U.S. EPA Method 8260 B. “*Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*”, EPA SW-846, *Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response*, Washington D.C., December 1996. (Método 8260B, “Compuestos Orgánicos Volátiles por Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas”, Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

13.6 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.” Compuestos Orgánicos No Halogenados por Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Flama” Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Noviembre de 2000).

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

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

México, D.F. a

Miguel Aguilar Romo
Director General de Normas
ANEXO A

Matriz de muestra	Conservador	Tiempo de caducidad	Comentarios
Muestras sólidas	La muestra es introducida en un vial vacío, sellada y congelada en sitio a menos de -7°C	14 días	Las muestras no deben congelarse por debajo de -20°C debido a problemas potenciales con el sellado del vial y la pérdida de constituyentes de la muestra descongelada.
	La muestra es introducida en un vial vacío, sellada y refrigerada a $4 \pm 2^\circ\text{C}$ durante el transporte al laboratorio y luego congelada a $< -7^\circ\text{C}$ al momento de la recepción en el laboratorio.	14 días	Si las muestras no fueron congeladas al momento del ingreso al laboratorio, los análisis deben completarse de inmediato. Las muestras no deben congelarse por debajo de -20°C debido a problemas potenciales con el sellado del vial y la pérdida de constituyentes de la muestra descongelada.

	La muestra es introducida en un vial vacío, sellada y refrigerada durante su transporte y luego preservadas con metanol al momento de la recepción en el laboratorio.	14 días	Si las muestras no fueron preservadas con metanol al momento del ingreso al laboratorio, los análisis deben completarse de inmediato. Las muestras no deben congelarse por debajo de -20°C debido a problemas potenciales con el sellado del vial y la pérdida de constituyentes de la muestra descongelada.
	La muestra es transportada en el núcleo de muestreo y refrigerada a $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ hasta que ingresa al laboratorio, donde la muestra es introducida a un vial y congelada a $<-7^{\circ}\text{C}$ o bien, químicamente conservada.	14 días	Si las muestras no fueron congeladas o químicamente preservadas al momento del ingreso al laboratorio, los análisis deben completarse de inmediato. El núcleo de muestreo no debe congelarse por debajo de -20°C debido a problemas potenciales con el sellado del núcleo y la pérdida de constituyentes de la muestra descongelada.
	La muestra es transportada en el núcleo de muestreo y congelada a $<-7^{\circ}\text{C}$ hasta que ingresa al laboratorio, donde la muestra es introducida a un vial y congelada a $<-7^{\circ}\text{C}$ o bien, químicamente conservada.	14 días	Si las muestras no fueron congeladas o químicamente preservadas al momento del ingreso al laboratorio, los análisis deben completarse de inmediato. El núcleo de muestreo no debe congelarse por debajo de -20°C debido a problemas potenciales con el sellado del núcleo y la pérdida de constituyentes de la muestra descongelada.
	La muestra es introducida en un vial que contiene agua grado reactivo y refrigerada a $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ sólo durante el transporte al laboratorio, y luego congelada a $<-7^{\circ}\text{C}$ al momento de la recepción en el laboratorio.	14 días	Si las muestras no fueron congeladas al momento del ingreso al laboratorio, los análisis deben completarse de inmediato. Las muestras no deben congelarse por debajo de -20°C debido a problemas potenciales con el sellado del vial y la pérdida de constituyentes de la muestra descongelada.
	La muestra es introducida en un vial que contiene agua grado reactivo y 1 g de sulfato ácido de sodio (NaHSO_4) y refrigerada a $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$.	14 días	Los compuestos reactivos como el 2-cloroetilvinil éter rápidamente se degradan bajo condiciones ácidas. Si este tipo de compuestos son de interés, coleccionar un segundo grupo de muestras sin preservar con ácido y analizar lo antes posible.
	La muestra es introducida en un vial que contiene metanol y enfriada a $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$.	14 días	Se puede aceptar un tiempo de almacenamiento mayor a 14 días de los extractos con metanol si la estabilidad de los constituyentes volátiles puede demostrarse con datos que muestren un desempeño adecuado.

NOTA IMPORTANTE:

Se puede extender el tiempo de expiración a más de 14 días, si se demuestra que las concentraciones de compuestos volátiles reportadas no se afectan adversamente por la preservación, almacenamiento y análisis llevados a cabo fuera de los periodos de expiración recomendados.

