

SECRETARÍA DE ECONOMÍA

**PROYECTO DE NORMA MEXICANA NMX-AA-145-SCFI-2008.
SUELOS. HIDROCARBUROS FRACCION MEDIA POR
CROMATOGRFÍA DE GASES CON DETECTOR DE IONIZACION
DE FLAMA.**

**SOIL. MEDIUM FRACTION HYDROCARBONS BY GAS
CHROMATOGRAPHY USING FLAME IONIZATION DETECTOR.**

PREFACIO

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

Dependencias del Gobierno Federal y empresas paraestatales:

- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
 - Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal
 - Procuraduría Federal de Protección al Ambiente
 - Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental
 - Centro Nacional de Metrología
 - Petróleos Mexicanos

Centros e Institutos de Investigación:

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

Cámaras y Asociaciones:

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

Laboratorios:

- Laboratorio SAS. S.A. de C. V.
- Servicios de Consultoría y Verificación Ambiental, S.A. de C.V.
- Control Químico Novamann Internacional, S.A. de C.V.
- Laboratorio de Química del Medio e Industrial, S.A. de C.V.
- Grupo Celanese
- Intertek Testing Services de México, S.A. de C.V.

Además:

- Ferrocarriles Nacionales de México, en liquidación

INDICE DE CONTENIDO

0	INTRODUCCIÓN
1	OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN
2	RESUMEN
3	REFERENCIAS
4	DEFINICIONES
5	SEGURIDAD
6	EQUIPO Y MATERIALES
7	REACTIVOS
8	RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS
9	CONTROL DE CALIDAD
10	PROCEDIMIENTO GENERAL
11	CÁLCULOS
12	MANEJO DE RESIDUOS
13	BIBLIOGRAFÍA
14	CONCORDANCIA CON NORMAS Y LINEAMIENTOS INTERNACIONALES Y CON NORMAS MEXICANAS TOMADAS COMO BASE PARA SU ELABORACIÓN

ANEXO Limpieza de Azufre

**PROYECTO DE NORMA MEXICANA NMX-AA-000-SCFI-2006.
SUELOS. HIDROCARBUROS FRACCION MEDIA POR
CROMATOGRAFÍA DE GASES CON DETECTOR DE IONIZACION
DE FLAMA.**

**SOIL. MEDIUM FRACTION HYDROCARBONS BY GAS
CHROMATOGRAPHY USING FLAME IONIZATION DETECTOR.**

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, en los lugares donde se producen, la integridad de los ecosistemas, así como la preservación de los recursos naturales.

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 hidrocarburos en suelos 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 los laboratorios en México, por lo que es necesario proporcionarles, 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 norma incluye, como método para el análisis de los Hidrocarburos Fracción Media, la cromatografía de gases con detector de ionización de flama, con base en el método *EPA 8015C*.

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 Hidrocarburos Fracción Media en Suelos. Los compuestos a determinar son los siguientes:

Hidrocarburos Fracción Media cuyas moléculas cubran el intervalo de número de átomos de carbono de C_{10} a C_{28}

1.2 Para realizar este método se debe utilizar la técnica de Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Flama (CG/DIF).

1.3 El método para determinar Hidrocarburos Fracción Media en suelos se aplica en el intervalo de concentraciones de 120 a 10 000 mg/kg.

2 RESUMEN

Este método describe el análisis de Hidrocarburos Fracción Media por Cromatografía de Gases con Detector de Ionización de Flama (DIF).

2.1 La determinación cuantitativa se realiza por CG/DIF, obteniendo como resultado un perfil de picos cuya separación está en función de los pesos moleculares de los hidrocarburos presentes. Para el análisis es necesario extraer previamente los hidrocarburos que están presentes en la muestra de suelo homogeneizada y cribada mediante cualquiera de las técnicas de extracción: Sonicación (disruptor ultrasónico o baño ultrasónico) y Soxhlet.

2.2 Para el caso de la extracción Soxhlet la muestra se mezcla con sulfato de sodio anhidro para eliminar el contenido de agua; la muestra seca se coloca en un cartucho de celulosa y se extrae en un sistema Soxhlet, el disolvente puede ser cloruro de metileno o una mezcla de cloruro de metileno: acetona en relación 1:1 (v/v).

2.3 Para el caso de Sonicación mediante baño ultrasónico la cantidad de muestra seleccionada, previamente seca con sulfato de sodio anhidro, se somete a sonicación en presencia de cloruro de metileno o una mezcla de cloruro de metileno: acetona en relación 1:1 (v/v), de una a tres veces, según el contenido de hidrocarburos, el extracto se separa del suelo por centrifugación, por filtración o por filtración al vacío.

2.4 Para la extracción mediante disruptor ultrasónico

2.4.1 Método de baja concentración

Se mezclan 30 g de muestra con sulfato de sodio anhidro hasta formar un polvo que fluya libremente. La mezcla se extrae con disolvente tres veces, usando la extracción por ultrasonido. El extracto de la muestra se separa de la muestra por centrifugación, por filtración o por filtración al vacío. El extracto está listo para la concentración final, limpieza y análisis.

2.4.2 Método de media/alta concentración

Se mezclan 2 g de muestra con sulfato de sodio anhidro hasta formar un polvo que fluya libremente. La mezcla se extrae una vez con disolvente, usando la extracción por ultrasonido. Se colecta una porción del extracto para su limpieza y análisis.

2.5 Los extractos orgánicos se concentran con un concentrador Kuderna-Danish (K-D), Rotavapor o equivalentes, a un volumen final entre 1 y 10 mL según la sensibilidad deseada. El extracto se inyecta al cromatógrafo.

2.6 El método incluye la calibración específica y el control de calidad indicados en el método EPA 8000C.

3 REFERENCIAS

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

Method EPA 8000C. "Determinative Chromatographic Separations" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., March 2003. (Método 8000C, "Separaciones Cromatográficas Determinativas", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Marzo de 2003).

Method EPA 3620C. "Florisil Cleanup". EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., November 2000. (Método 3620, "Limpieza con Florisil", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Noviembre de 2000).

4 DEFINICIONES

4.1 Blanco de campo

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

4.2 Blanco del método (de laboratorio)

Una matriz libre del analito en la que todos los reactivos son adicionados en volúmenes o proporciones iguales, que las utilizadas al procesar la muestra. El blanco del método debe someterse al mismo proceso de preparación y análisis de la muestra. El blanco del método es utilizado para documentar la contaminación resultado del proceso analítico. Para que el blanco de método sea aceptable para su uso con las muestras que lo

acompañan, la concentración en el blanco de cualquier analito de interés no debe superar cualquiera de los siguientes criterios:

- 1) al límite de detección del método, o
- 2) 5% de límite máximo permisible para el analito de interés, o
- 3) 5% de la concentración medida en la muestra

4.3 Blanco de viaje

Muestra libre de analito, tomada del laboratorio para el muestreo en el sitio y que se regresa al laboratorio sin abrir. Éste es utilizado para documentar la concentración atribuible al transporte y manejo en el sitio de las muestras de orgánicos volátiles.

4.4 Duplicado de campo

Muestras independientes que fueron colectadas, tan cercanas como fue posible, del mismo punto en espacio y tiempo. Son dos muestras separadas que fueron tomadas de la misma fuente, almacenadas en contenedores diferentes y analizadas independientemente. Estos duplicados se usan para documentar la precisión del proceso de muestreo.

4.5 Límite de Cuantificación del Método (LCM)

Es la menor concentración de 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. Generalmente es de 5 a 10 veces la desviación estándar del blanco.

4.6 Límite de Detección del Método (LDM)

Es la mínima concentración de un analito en una muestra, la cual puede ser detectada con 99% de confianza de que el analito es mayor a cero, pero no necesariamente puede ser cuantificada.

4.7 Muestras de control de laboratorio

Consiste de una matriz de control, adicionada con analitos representativos de los analitos de interés, que puede ser un material de referencia certificado.

La muestra de control debe analizarse con cada lote de muestras procesadas, para verificar que la precisión y la exactitud del proceso están dentro de los límites de control. Los resultados de las muestras control del laboratorio son comparadas con los límites de control establecidos, tanto para la precisión como para la exactitud; con ello se determina la utilidad de los datos.

Los estándares analíticos y materiales de referencia se pueden usar en diferentes fases del proceso de recolección de datos, empezando con el muestreo y continuando a través de la transportación, el almacenamiento y el análisis.

Para cada lote de muestreo (20 muestras para un tipo de matriz), debe recogerse suficiente volumen -al menos una muestra debe permanecer en el laboratorio- para preparar una matriz adicionada y también un duplicado de matriz adicionada o un duplicado de matriz adicionada por cada método analítico empleado. Se recomiendan las siguientes muestras de control:

- Duplicado de campo (uno por día y por tipo de matriz)
- Enjuague de equipo (uno por día por tipo de matriz)
- Blanco de viaje (uno por día, para los compuestos volátiles solamente)
- Adición de matriz (uno por lote [20 muestras de cada tipo de matriz])
- Duplicado de matriz o duplicado de matriz adicionada (uno por lote)

5 SEGURIDAD

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

5.2 La carcinogenicidad de todos los reactivos no ha sido determinada con precisión; de todas maneras, cada sustancia química debe ser tratada como de potencial peligro a la salud. La exposición a estas sustancias químicas debe ser reducida al menor nivel posible.

5.3 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 tenerse las condiciones de seguridad apropiadas. Usar ropa y equipo de protección como: batas, guantes, mascarilla, protectores auditivos, lentes de seguridad y zapatos de seguridad.

6 EQUIPO Y MATERIALES

6.1 Cromatógrafo de gases

El cromatógrafo de gases deberá estar equipado con un detector de ionización de flama, puerto de inyección *split/splitless* y controladores de flujo, de modo que la velocidad de flujo en la columna permanezca constante durante toda la corrida en el programa de temperatura de operación.

6.2 Sistema de datos.

Un sistema de cómputo acoplado a los instrumentos de medición que permita una adquisición continua y el almacenamiento de datos en disco a lo largo del programa cromatográfico.

6.3 Columnas de cromatografía de gases:

6.3.1 Columna 1.- columna capilar DB-1 de 30 m x 0,32-0,53 mm DI, espesor de película de 1 µm, o equivalente.

6.3.2 Columna 2.- columna capilar de 30 m x 0.25 – 0.32 mm DI, cubierta con 95% dimetil-5% difenil polisiloxano, espesor de película de 1 µm, DB-5 o equivalente.

6.4 Baño ultrasónico con un mínimo de 300 watts de potencia para asegurar la penetración del disolvente.

6.4.1 Disruptor ultrasónico. Del tipo con un brazo equipado con punta de titanio o equivalente. Debe tener una potencia mínima de 300 watts con capacidad de pulsación. Se recomienda que tenga un accesorio que reduzca la cavitación.

6.4.2 Brazo de 1.9 cm ($\frac{3}{4}$ de pulgada) para el método de baja concentración y una micropunta de 0.3175 cm ($\frac{1}{8}$ de pulgada).

6.4.3 Brazo de 1.3 cm ($\frac{1}{2}$ de pulgada) para las muestras de media y alta concentración.

6.5 Baño María capaz de controlar la temperatura ± 5 °C o bloques de calentamiento para el sistema Kuderna-Danish (K-D).

6.6 Balanza analítica con una sensibilidad de 0,0001 g.

6.7 Rotavapor con baño de calentamiento y bomba de vacío.

6.8 Sistema de extracción Soxhlet, 40 mm DI, con un matraz redondo de fondo plano de 500 mL de capacidad.

6.9 Aparato Kuderna-Danish (K-D).

Matraz de evaporación - 500-mL
Tubo del concentrador graduado- 10-mL
Columna de Snyder de tres bolas
Columna de Snyder de dos bolas

6.10 Mortero con pistilo.

6.11 Estufa de secado con control de temperatura de ± 5 °C.

6.12 Desecador.

6.13 Crisoles de porcelana o aluminio.

- 6.14 Pipetas Pasteur.
- 6.15 Perlas de ebullición.
- 6.16 Cartuchos de celulosa para extracción.
- 6.17 Viales de 2 mL con tapa y septa recubierta de teflón.
- 6.18 Espátula de acero inoxidable.
- 6.19 Lana de vidrio silanizada o lana de vidrio prelavada.
- 6.20 Embudos de filtración rápida de tallo corto.
- 6.21 Vasos de precipitado de 250 mL.
- 6.22 Probetas graduadas de 100 mL.
- 6.23 Matraces redondos de fondo plano.
- 6.24 Microjeringas de 10, 25, 50, 100 y 500 μ L.

7. REACTIVOS

En todas las pruebas se deben usar disolventes grado HPLC o de mayor grado de pureza.

- 7.1 Cloruro de Metileno.
- 7.2 Acetona.
- 7.3 Agua Reactivo: agua libre de compuestos orgánicos.
- 7.4 Sulfato de sodio anhidro granular, prelavado con cloruro de metileno y activado a 400 °C/4 horas.
- 7.5 Sílica gel grado cromatográfico activada, malla 100-200 o alúmina grado equivalente.
- 7.6 Materiales de referencia certificados (trazables) para Hidrocarburos Fracción Media.
- 7.7 Estándar surrogado (o-terfenilo).
- 7.8 Preparación de disoluciones de estándares
 - 7.8.1 Disoluciones iniciales (madre).

Éstas deben prepararse a partir de materiales de referencia puros ó de aquellos adquiridos como mezclas certificadas. Se deben preparar en cloruro de metileno. Calcular la concentración en mg/L a partir del peso neto.

Se pueden emplear disoluciones comerciales a una concentración acorde al intervalo de medición. Transferir las disoluciones a un vial cuya tapa tenga *septum* 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 del disolvente.

7.8.2 Las diluciones preparadas a partir de materiales en estado líquido deberán verificarse frecuentemente para asegurar su integridad, y en caso necesario, remplazarlas de acuerdo a los criterios de control de calidad de esta norma.

7.8.3 Disoluciones secundarias (de trabajo).

Usar las disoluciones iniciales (numeral 7.8.1), que contengan los compuestos de interés y diluir con cloruro de metileno para preparar disoluciones secundarias, si es necesario. Verificar con frecuencia que mantengan su integridad, en caso contrario, es necesario remplazarlas por disoluciones recientemente preparadas.

7.9 Disoluciones de la curva de calibración

7.9.1 Preparar las mezclas de calibración a partir de las disoluciones iniciales o secundarias, que simulen un diesel, de acuerdo a las concentraciones requeridas (ver Tabla 1).

Tabla 1. Disolución patrón de calibración para los Hidrocarburos Fracción Media (en cloruro de metileno).

Compuesto	Concentración mg/L
Decano	1000
Dodecano	1000
Tetradecano	1000
Hexadecano	1000
Octadecano	1000
Eicosano	1000
Docosano	1000
Tetracosano	1000
Hexacosano	1000
Octacosano	1000
Total	10 000

Las disoluciones deben prepararse como se indica en el numeral 7.8, a concentraciones de 1000 – 5000 mg/mL en cloruro de metileno. Cada muestra analizada debe adicionarse con el estándar surrogado antes del análisis.

Se recomienda utilizar como *surrogado* el o-terfenilo u otro compuesto que no esté dentro del intervalo de la Fracción Media y que no se encuentre fácilmente en la naturaleza.

7.9.2 De acuerdo al numeral 7.4.6 de la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, cuando exista producto libre, éste deberá entregarse junto con la muestra para preparar las disoluciones de la curva de calibración y cuantificar la cantidad de producto derramado.

7.10 Establecer la ventana de tiempos de retención con una disolución de la curva de calibración o con una mezcla de decano y octacosano.

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

7.12 Disolución de estándares de verificación de la curva de calibración (CVC).

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

7.13 Disolución de estándares para adición de matrices.

Estas disoluciones deben prepararse utilizando los compuestos listados en la Tabla 1. De ser posible, utilizar el producto libre derramado o alguna mezcla de materiales de referencia certificados.

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

7.14 Nitrógeno grado 4,9 o alta pureza.

8 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

8.1 Pueden emplearse una gran variedad de contenedores incluyendo viales de vidrio de diversos tamaños con tapa de rosca y septa.

8.2 Recolección de la muestra.

Recolectar la muestra de acuerdo a los procedimientos del plan de muestreo. Cualquier procedimiento de muestreo debe disminuir al máximo las posibles alteraciones de la muestra.

Usar siempre guantes cuando se manejen los contenedores. Para el manejo de hidrocarburos, se recomienda el uso de guantes de acetonitrilo con monómeros de butadieno.

8.2.1 Recolectar aproximadamente 250 g de la muestra, con un dispositivo adecuado. Eliminar cualquier residuo de suelo fuera del contenedor e inmediatamente sellar el mismo.

8.2.2 Recoger un duplicado de campo. Esto permitirá al laboratorio contar con una muestra adicional para el análisis.

8.2.3 Debe recogerse al menos una alícuota para el análisis de exploración y para la determinación de masa seca.

9 CONTROL DE CALIDAD

9.1 Este apartado se refiere a los procedimientos de control de calidad específicos en la preparación de muestras para el análisis de compuestos de la fracción media.

9.2 Preparación y análisis de muestras de control de calidad.

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

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

9.4 Preparar los blancos de la siguiente forma:

9.4.1 Blanco de reactivos. Utilizar cloruro de metileno grado HPLC, adicionar el estándar *surrogado* en una concentración final igual que en las muestras, y analizar de acuerdo a las condiciones instrumentales.

9.5 Para verificar la contaminación de reactivos ésta debe medirse a través del análisis 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.

9.6 Analizar un blanco de reactivos después de haber analizado los estándares de la curva de calibración del método 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 ó contaminación cruzada de los estándares o muestras. El valor resultante de contaminación debe ser menor al LDM correspondiente.

9.7 Para el caso del análisis de muestras secuenciales –en las que se uso automuestreador- que contengan compuestos que exceden el intervalo de calibración, deberá demostrarse que no existe arrastre de compuestos entre muestras de alto a bajo nivel; así mismo se deben realizar análisis de blancos de limpieza intermedios.

9.7.1 Blanco de almacenamiento, consiste en adicionar 2 mL del disolvente al vial de análisis y almacenarlo en refrigeración junto con las muestras problema. Adicionar el estándar *surrogado* en una concentración final igual que en las muestras.

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

NOTA. Es importante que todas las muestras, blancos y estándares de calibración, tengan exactamente el mismo volumen final.

9.8 Matriz adicionada

9.8.1 El analista deberá documentar los efectos de matriz a través de:

- i) Una matriz adicionada y una muestra duplicada sin adición; o
- ii) Una matriz adicionada y una matriz adicionada duplicada.

9.8.2 La muestra de matriz adicionada consiste en una alícuota de la matriz limpia, con el peso o volumen similar a la muestra. Ésta es adicionada con los mismos analitos a una concentración en la que el extracto final esté dentro del intervalo de la curva de calibración.

9.8.3 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.

9.8.4 Si se sospecha que las muestras de matriz adicionada contienen analitos de interés, entonces se puede usar una matriz adicionada y un análisis duplicado de un blanco sin adición. Si las muestras adicionadas no contienen analitos de interés, se deberá usar una matriz adicionada y una matriz duplicada adicionada.

9.8.5 Cuando los resultados del análisis de una muestra adicionada indiquen problemas potenciales debido a la matriz misma, deben analizarse muestras de control de calidad para verificar que el laboratorio puede realizar el análisis en una matriz limpia.

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

9.9 *Surrogado*

El estándar *surrogado* utilizado es el o-terfenilo y se adiciona a las mismas concentraciones en blancos, muestras adicionadas, muestras y estándares de la curva de calibración.

9.10 Sistema CG-DIF

Para asegurar el control de calidad del sistema analítico se deberá verificar lo siguiente:

9.10.1 Ventana de tiempo de retención (VTR).

9.10.1.1 El intervalo de tiempo de retención para los Hidrocarburos Fracción Media se define durante la calibración con una disolución de la curva de calibración o con dos componentes específicos del diesel (decano y octacosano).

9.10.1.2 Debe asegurarse que antes de establecer la VTR, el sistema cromatográfico esté operando adecuadamente y que las condiciones sean óptimas para los analitos de interés así como para el surrogado.

9.10.1.3 Hacer tres inyecciones de los analitos de interés durante un periodo de 72 horas. Cuando se hacen inyecciones en serie o durante un lapso menor a 72 horas, se obtienen las VTR claramente delimitadas.

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

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

El intervalo de uso de la VTR 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.

9.10.1.6 Verificar la VTR con un estándar de verificación en cada lote analítico.

9.10.1.7 El laboratorio debe establecer las VTR absolutas para cada analito y *subrogado*, para cada columna analítica y en cada equipo instrumental.

9.11 Calibración inicial.

La calibración utilizando los Hidrocarburos de Fracción Media es marcadamente diferente de la calibración de componentes individuales. En particular, la respuesta usada para la calibración debe representar el área total de los compuestos de interés 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 cinco disoluciones de diferentes concentraciones, por medio de la adición de una o más disoluciones iniciales (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 necesaria para el proyecto y los demás puntos deben corresponder al intervalo de concentración esperada en las muestras.

9.12 Linealidad de la calibración.

Si la desviación estándar relativa (% DER) del factor de calibración es menor a 20 % sobre el intervalo de trabajo, se puede asumir la linealidad a través del origen, y el

promedio del factor de calibración puede usarse para la cuantificación.

Si el % DER es mayor a 20% en el intervalo de trabajo, la linealidad a través del origen no puede asumirse. En este caso, el analista debe emplear la ecuación de regresión lineal de la curva de calibración sin pasar por el origen.

9.13 Demostración inicial de desempeño.

Cada laboratorio debe demostrar la capacidad inicial en la preparación de muestras, en combinación con el método de análisis, y generar datos con exactitud y precisión, aceptables para los analitos de interés en una matriz limpia. Cuando se capacite a un analista o se hagan cambios en la instrumentación, se debe repetir la demostración inicial de desempeño.

10 PROCEDIMIENTO GENERAL

10.1 Esta sección proporciona las indicaciones para realizar la determinación de la fracción de masa seca y la extracción de la muestra por la técnica de Soxhlet y Baño Ultrasónico; esta última en sus dos diferentes modalidades (con y sin disruptor), así como el análisis de los extractos por CG/DIF.

10.2 Determinación de la fracción de masa seca.

Para determinar el contenido de la masa seca en muestras de todo tipo de suelo, debe pesarse una segunda porción de muestra al mismo tiempo que la porción de muestra utilizada para la determinación analítica.

10.2.1 Procedimiento

10.2.1.1 Secar el crisol o contenedor a 105 ± 5 °C hasta que tenga peso constante. Enfriar en un desecador por lo menos 45 minutos. Determinar la masa del contenedor tapado (m_0) con una exactitud de 1 mg.

10.2.1.2 Usar una espátula para transferir 10.0 g de muestra de suelo en el contenedor tapado. Determinar la masa (m_1) con una exactitud de 1 mg.

10.2.1.3 Dejar secar esta muestra durante 16 horas a 105 ± 5 °C.

10.2.1.4 Permitir que la muestra se enfríe en un desecador por lo menos 45 minutos antes de volver a pesar.

10.2.1.5 Determinar la masa del contenedor tapado (m_2) que contiene la muestra seca con una exactitud de 1 mg.

Precaución: La estufa de secado deberá encontrarse en un área con ventilación controlada o dentro de una campana de extracción. El proceso de secado de muestras con concentraciones altas de contaminantes puede producir contaminación en el laboratorio.

10.2.2 Cálculos

Calcular el porcentaje de masa seca utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ masa seca} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} * 100$$

Donde:

m_0 = masa en gramos del contenedor tapado vacío a peso constante.

m_1 = masa en gramos del contenedor tapado con muestra

m_2 = masa en gramos del contenedor tapado con la muestra después del proceso de secado.

NOTA: La muestra utilizada para la determinación de masa seca debe descartarse una vez que se hizo la determinación y no utilizarse en el proceso de extracción.

10.3 Extracción con baño ultrasónico.

La extracción por los métodos ultrasónicos no es tan rigurosa como por otros métodos, por lo que es imprescindible que se sigan explícitamente las instrucciones (incluyendo las del fabricante) para obtener una mayor eficiencia. Para ello se requiere un equipo de sonicación que deberá contar con una potencia mínima de 300 W.

10.3.1 Decantar y descartar cualquier capa de agua de la muestra de suelo o sedimento, así como cualquier objeto extraño tales como palos, hojas y rocas.

10.3.2 Pesar en recipientes de 250 ó 400 mL, entre 10,0 a 30,0 g de muestra con una exactitud de 0,1 g,; de acuerdo a los niveles de concentración esperados; los recipientes se identifican con una clave. Mezclar con una cantidad suficiente de sulfato de sodio anhidro u otro desecante equivalente para obtener una textura arenosa.

10.3.3 Adicionar 1 mL de la disolución de *surrogado* a cada muestra, blanco, muestra control de laboratorio, matriz adicionada y duplicado de matriz adicionada, justo antes de la extracción o del procesamiento de las muestras.

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.

10.3.4 Muestra adicionada (*spike*). Para cada lote analítico seleccionar una muestra y adicionar la cantidad necesaria del estándar de adición para alcanzar una concentración dentro del intervalo de la curva de calibración.

10.3.5 Colocar un matraz bola de fondo plano o matraces Erlenmeyer de 250 ó 500 mL, al frente de cada recipiente y rotular en el mismo orden de las muestras.

10.3.6 Adicionar 40 mL o la cantidad necesaria del disolvente de extracción para cubrir la muestra de manera que se asegure una extracción eficiente.

10.3.7 Tapar los recipientes y colocarlos en el baño ultrasónico, durante 5 minutos.

10.3.8 Entre tanto, preparar un matraz de 250 o 500 mL, colocar un embudo de filtración rápida con un tapón de lana de vidrio y 5 g de sulfato de sodio anhidro o un desecante equivalente.

10.3.9 Una vez terminado el tiempo de extracción, decantar el disolvente a través del embudo de filtración rápida y recibir el extracto en su respectivo matraz.

10.3.10 Con el fin de realizar una extracción cuantitativa, se deberá extraer dos veces más cada muestra, siguiendo el procedimiento anterior.

10.3.11 Posteriormente, enjuagar el embudo de filtración tres veces con aproximadamente 5 mL de disolvente.

10.3.12 Si se observa humedad en los extractos, adicionar 2 g de sulfato de sodio anhidro y dejar reposar 5 minutos.

10.3.13 Concentrar cada extracto en el sistema disponible (rotavapor o Kuderna Danish), a una temperatura de 40 ± 5 °C hasta un volumen final aproximado de 10 mL, retirar el matraz del baño y permitir que se enfríe.

10.3.14 Concentrar el extracto a 2 mL con la ayuda de la microcolumna Snyder de 2 bolas o con corriente de nitrógeno.

10.3.15 En caso de que el extracto presente impurezas de azufre, seguir las indicaciones del Anexo A para limpieza.

10.3.16 Una vez que el extracto esté listo, transferir 1 mL a un vial para el análisis CG/DIF.

10.4 Extracción con disruptor ultrasónico

10.4.1 Para muestras con bajas concentraciones (menores o iguales a 20 mg/kg), realizar el método de extracción como se indica a continuación:

10.4.1.1 Pesar 30 g de muestra en un recipiente de 400 mL con una exactitud de 0,1g.

10.4.1.2 Adicionar y mezclar con sulfato de sodio anhidro u otro desecante equivalente hasta obtener una textura arenosa.

10.4.1.3 Adicionar 1,0 mL de disolución del estándar surrogado a todas las muestras, muestras de control de calidad, blancos y muestras adicionadas.

10.4.1.4 Preparar las muestras de matriz adicionada con la cantidad necesaria de una disolución de adición (*spike*), para alcanzar una concentración en el extracto final dentro del intervalo de concentración de la curva de calibración.

10.4.1.5 Adicionar 100 mL de disolvente de extracción o, en caso excepcional, adicionar la cantidad necesaria para cubrir la muestra de manera que se asegure una extracción eficiente.

10.4.1.6 Someter la muestra por un lapso de 3 minutos a baño ultrasónico sumergiendo 1,2 cm la punta del disruptor (0,3175 cm de diámetro) por debajo de la superficie del disolvente sin tocar la muestra. Ajustando el equipo a un modo de pulsaciones de 50% de su capacidad, así mismo el control de salida de energía debe estar a un 10% de su potencia.

10.4.1.7 Decantar el extracto y filtrarlo a través de un embudo de filtración rápida con un tapón de lana de vidrio y 5 g de sulfato de sodio anhidro o un desecante equivalente, recolectándolo en un matraz de 500 mL.

10.4.1.8 Repetir el proceso de extracción dos veces más, conforme al numeral 10.4.1.5.

10.4.1.9 Concentrar cada extracto en el sistema disponible (rotavapor o Kuderna Danish), a una temperatura de 40 ± 5 °C hasta un volumen final aproximado de 10 mL, retirar el matraz del baño y permitir que se enfríe.

10.4.1.10 Concentrar el extracto a 2 mL con la ayuda de microcolumna Snyder de 2 bolas o con corriente de nitrógeno.

10.4.1.11 En caso de que el extracto presente impurezas de azufre, seguir las indicaciones del Anexo A para limpieza.

10.4.1.12 Una vez que el extracto esté listo, transferir 1 mL a un vial para el análisis CG/DIF.

10.4.2 Método de extracción para muestras con altas concentraciones (mayores a 20 mg/kg)

10.4.2.1 En un recipiente adecuado, pesar 2,0 g de muestra con una exactitud de 0,1 g.

10.4.2.2 Adicionar sulfato de sodio anhidro a la muestra y mezclar hasta obtener una textura arenosa.

10.4.2.3 Adicionar 1,0 mL de disolución del estándar *surrogado* a todas las muestras, muestras de control de calidad, blancos y muestras adicionadas.

10.4.2.4 Preparar las muestras de matriz adicionada con la cantidad necesaria de una disolución de adición (*spike*), para alcanzar una concentración en el extracto final dentro del intervalo de concentración de la curva de calibración.

10.4.2.5 Adicionar el volumen necesario de disolvente de extracción hasta obtener un volumen final de 10,0 mL; se deberá tomar en cuenta el volumen que se adicionó de las disoluciones de *surrugados* y *spike*.

10.4.2.6 Someter la muestra por un lapso de 2 minutos a baño ultrasónico sumergiendo 1,2 cm la punta del disruptor (0,3175 cm de diámetro) por debajo de la superficie del

disolvente sin tocar la muestra. Ajustar el equipo a un modo de pulsaciones de 50% de su capacidad, así mismo el control de salida de energía debe estar a un 5% de su potencia.

10.4.2.7 Decantar y filtrar el extracto a través de un embudo de filtración rápida, con un tapón de lana de vidrio y 50 g de sulfato de sodio anhidro o un desecante equivalente y recolectar en el matraz que se utilizará para concentrar el extracto.

10.4.2.8 Repetir el proceso de extracción dos veces más, conforme al numeral 10.4.2.5.

10.4.2.9 En caso de que el extracto presente impurezas de azufre, para su limpieza, seguir las indicaciones del anexo A.

10.5 Extracción por sistema Soxhlet

10.5.1 Decantar y descartar cualquier capa de agua presente sobre la muestra. Mezclar la muestra vigorosamente, especialmente las muestras mixtas. Descartar cualquier objeto extraño, tal como piedras, hojas y varas.

10.5.2 Mezclar 10 g de muestra de suelo con 10 g, o con la cantidad necesaria, de sulfato de sodio anhidro, para que fluya como arena en el recipiente, y colocar la mezcla en un cartucho de extracción. El disolvente debe drenar libremente a través del cartucho de extracción.

10.5.3 Adicionar 1 mL de la disolución de *surrogado* a cada muestra blanco, muestra control de laboratorio, matriz adicionada y duplicado de matriz adicionada, justo antes de la extracción o del procesamiento de las muestras.

10.5.4 Preparar las muestras de matriz adicionada con la cantidad necesaria de una disolución de adición (*spike*), para alcanzar una concentración en el extracto final dentro del intervalo de concentración de la curva de calibración.

10.5.5 Colocar aproximadamente 300 mL del disolvente de extracción en un matraz de fondo redondo o plano de 500 mL que contenga una o dos perlas de ebullición.

10.5.6 Conectar el matraz al sistema de extracción y extraer la muestra de 16 a 20 horas de 4 a 6 ciclos/minuto.

Permitir que el extracto se enfríe después de que la extracción se complete.

10.5.7 Concentrar cada extracto en el sistema disponible (rotavapor o Kuderna Danish), a una temperatura de 40 ± 5 °C hasta un volumen final aproximado de 10 mL, retirar el matraz del baño y permitir que se enfríe.

10.5.8 Concentrar el extracto a 2 mL con la ayuda de microcolumna Snyder de 2 bolas o con corriente de nitrógeno.

Precaución: Cuando el volumen del disolvente se reduce hasta 1 mL, se pueden perder compuestos semivolátiles.

10.5.9 En caso de que el extracto presente impurezas de azufre, para su limpieza, seguir las indicaciones del Anexo A.

10.5.10 Una vez que el extracto este listo, transferir 1 mL a un vial para el análisis CG/DIF.

10.5.11 Si el análisis de los extractos no se lleva a cabo inmediatamente, tape el tubo concentrador y refrigere. Si el extracto se almacenara por un periodo mayor a 2 días, éste debe transferirse a un vial con tapa y con cubierta interna de PTFE e identificarse adecuadamente.

10.6 Condiciones cromatográficas recomendadas.

Flujo del gas acarreador: 1,5 mL/minuto

Programa de temperatura: 45°C durante 3 minutos, 12 °C/minuto hasta 275°C; mantener a esta última temperatura por 12 minutos hasta que todos los compuestos esperados hayan eluído.

Relación de *split*: 100:1

Temperatura del inyector: 280 a 300°C

NOTA: Es posible utilizar alguna otra columna equivalente con un programa de temperatura y condiciones adecuadas que produzcan resultados similares o mejores que los generados por las columnas recomendadas en el numeral 6.3.

11 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 suma de áreas, en los intervalos de tiempos de retención de C₁₀ a C₂₈.

Reportar los resultados en mg/kg, en base seca, de la suma de áreas del intervalo establecido de C₁₀ a C₂₈.

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

11.1 Interpretación de Datos

11.1.1 La determinación cualitativa de la fracción media determinada por este método está basada en la comparación del perfil de la suma de áreas del intervalo de tiempos de retención de C₁₀ a C₂₈.

11.2 Análisis Cuantitativo

11.2.1 Una vez que se ha identificado el intervalo en tiempos de retención de C₁₀ a C₂₈, se debe efectuar la cuantificación, integrando la suma de áreas de dicho intervalo, y generar un reporte de cuantificación (dato crudo) con respecto a la curva de calibración vigente. El

área de este cromatograma se mide proyectando una línea base horizontal entre los tiempos de retención de C_{10} a C_{28} .

11.2.2 Debido a que las condiciones cromatográficas empleadas para el análisis de la fracción de C_{10} - C_{28} producen un sangrado significativo de la columna y el aumento de la línea base, es apropiado restar el sangrado de la columna del cromatograma, del análisis de la fracción media. Para llevar a cabo esta resta, se debe analizar cada 12 horas un blanco de cloruro de metileno durante el análisis de las muestras. El área de este cromatograma se mide de la misma forma que para las muestras. Entonces esta área se sustrae del área medida de la muestra y la diferencia en áreas se usa para calcular la concentración de la fracción media utilizando el método de estándar externo.

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

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

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

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

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

$$y = mx + b$$

Donde:

- y = Respuesta del instrumento (suma de áreas de C_{10} a C_{28})
- m = Pendiente de la línea
- x = Concentración del estándar de calibración
- b = Ordenada al origen

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

- 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 para el análisis de patrones.

11.2.6 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.

11.2.7 Cuando la respuesta del DIF es lineal, es posible calcular la concentración del perfil del grupo de compuestos en la muestra, utilizando los siguientes procedimientos:

i) Factores de calibración:

$$\text{Concentración } \mu\text{g} / \text{kg} = \frac{(A_m)(V_t)(D)}{(\overline{CF})(V_{ex})(m_m)}$$

Donde:

A_m = Suma de áreas del perfil de compuestos en la muestra.

V_t = Volumen total del extracto concentrado (μL).

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_{ex} = Volumen del extracto inyectado (μL). El volumen de inyección nominal para las muestras y los estándares de calibración debe ser el mismo. Si se usan unidades de concentración en el cálculo del factor de calibración, entonces el término V_i no se usa en esta ecuación.

m_m = Masa 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, mismas que son equivalentes a $\mu\text{g}/\text{kg}$.

ii) Curva de calibración;

Si se utiliza la curva de calibración, la concentración de la muestra se calcula de la suma de áreas (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. Una aproximación a este cálculo es desarrollar la regresión lineal original usando la concentración del analito en el volumen del extracto final. Entonces la concentración del analito en la muestra puede calcularse como sigue:

a) Si se utiliza la calibración por estándar externo, "x" es la masa del analito en la alícuota de muestra introducida en el instrumento, y "y" es el área de la respuesta:

$$X = X_m \qquad y = A_m$$

b) De la ecuación de la curva de calibración la masa del analito en la alícuota se calcula como:

$$x_m = \frac{(A_m - b)}{a}$$

c) Y la concentración de la muestra en µg/kg se calcula como:

$$C_m = \frac{(x_m)(V_t)(D)}{(V_{ex})(m_m)}$$

Donde:

C_m = Concentración en la muestra (µg/kg)

x_m = Masa del analito calculada (en nanogramos) en la alícuota de la muestra inyectada en el instrumento.

V_t = Volumen total del extracto concentrado

D = Factor de dilución

V_{ex} = Volumen del extracto inyectado (en µL). El volumen de inyección nominal para las muestras y para los estándares de calibración debe ser el mismo.

m_m = Masa de la muestra extraída (en gramos). Si se usan kg para este término, multiplicar el resultado por 1000 g/kg.

Usando las unidades especificadas para estos términos, las unidades de concentración son ng/g, mismas que son equivalentes a µg/kg.

El resultado de la concentración de la muestra que arroje la ecuación del inciso "c" deberá reportarse en base seca, debido a que dicho resultado se obtuvo 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 *Method 8015C. "Nonhalogenated Organics using GC/FID" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C, November 2000.* Método EPA 8015C "Compuestos orgánicos no halogenados usando CG/DIF", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Noviembre de 2000.

13.2 *Method 3550C, "Ultrasonic Extraction". EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C. November 2000.* Método EPA 3550C "Extracción por ultrasónico", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Noviembre de 2000.

13.3 *Method 3540C "Soxhlet Extraction". EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C. December 1996.* Método EPA 3550C "Extracción Soxhlet", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996.

13.4 *Method 3660B. "Sulfur Cleanup". EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C. December 1996.* Método EPA 3550C "Limpieza de azufre", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996.

13.5 *Method EPA 8000C. "Determinative Chromatographic Separations" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., March 2003.* Método 8000C, "Separaciones Cromatográficas Determinativas", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Marzo de 2003.

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

14.1 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
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS**

FRANCISCO RAMOS GOMÉZ

ANEXO

Limpieza de azufre

1.0 Alcance y aplicación

El azufre elemental se encuentra en muchas muestras de sedimento (generalmente es específico de diferentes áreas en el país), algas marinas, y algunos residuos industriales. La solubilidad del azufre en diferentes disolventes es muy similar a la de los plaguicidas organoclorados y organofosforados. Por lo tanto, la interferencia de azufre se encuentra a lo largo de las técnicas de extracción y de la limpieza de los pesticidas. En general, el azufre eluirá completamente en la primera fracción de limpieza con fluorisil [13.3].

En este método se detallan dos técnicas para la eliminación de azufre: 1) el uso de cobre en polvo; y 2) el uso de sulfito de ter-butilamonio.

2 Resumen del método

2.1 La muestra que se va a someter al proceso de limpieza se mezcla ya sea con cobre o con sulfito de ter-butilamonio (TBA).

2.2 Agitar la mezcla y separar el extracto del reactivo de limpieza de azufre.

3 Interferencias

La técnica del cobre requiere que el polvo de cobre sea muy reactivo, una evidencia de ello es su apariencia brillante (vea la sección 5.6 para la preparación de este reactivo). Sin embargo, se debe tener cuidado al remover todas las trazas del ácido usado para preparar el cobre, con el objetivo de evitar la degradación de algunos analitos.

4 Aparatos y materiales

- 4.1 Agitador mecánico o mezclador. Vortex o equivalente
- 4.2 Pipetas Pasteur desechables
- 4.3 Tubos de centrifuga graduados
- 4.4 Viales de 10 y 50 mL, con tapas de politetrafluoroetileno (PTFE).

5 Reactivos

- 5.1 Agua libre de materia orgánica. Se refiere al agua tipo II de acuerdo a la clasificación ASTM.
- 5.2 Ácido nítrico (HNO_3) diluido.
- 5.3 Acetona (CH_3COCH_3) Grado HPLC o mayor
- 5.4 Hexano, (C_6H_{14} .) Grado HPLC o mayor
- 5.5 2-Propanol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Grado HPLC o mayor
- 5.6 Polvo de cobre. Remover el óxido utilizando ácido nítrico diluido, enjuagar con agua grado reactivo hasta eliminar todas las trazas de ácido, enjuagar con acetona y secar bajo un flujo de nitrógeno.
- 5.7 Reactivo de sulfito de ter-butilamonio (TBA)
- 5.8 Sulfato ácido de ter-butilamonio, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NHSO}_4$

5.9 Sulfito de sodio, (Na_2SO_3)

5.10 Preparar el reactivo disolviendo 3,39 g de sulfato ácido de ter-butilamonio en 100 mL de agua grado reactivo. Para remover las impurezas, extraer la disolución tres veces con 20 mL de hexano. Descartar los extractos de hexano y adicionar 25 g de sulfito de sodio a la disolución de agua. Almacenar la disolución resultante, la cual está saturada con sulfito de sodio, en una botella de color ámbar con tapa de PTFE. Esta disolución puede almacenarse a temperatura ambiente hasta un mes.

6.0 Procedimiento

6.1 Eliminación de azufre usando cobre.

6.1.1 Concentrar la muestra a 1,0 mL o a algún otro volumen exactamente conocido.

PREACUCIÓN: Cuando el volumen del disolvente se reduce por debajo de 1,0 mL, los analitos semivolátiles pueden perderse.

6.1.2 Si la concentración del azufre es tal que ocurre una cristalización, centrifugar los cristales para sedimentarlos, y cuidadosamente separar los extractos de la muestra con una pipeta desechable dejando el exceso de azufre en el vaso de concentración. Transferir 1,0 mL del extracto al tubo de centrifuga.

6.1.3 Adicionar aproximadamente 2 g de polvo de cobre al tubo de la centrifuga (el cobre debe llenar el tubo aproximadamente a un volumen de 0,5 mL). Mezclar vigorosamente el extracto y el polvo de cobre por lo menos un minuto en un agitador mecánico. Dejar que las fases se separen.

6.1.4 Separar el extracto del cobre decantándolo del extracto con una pipeta Pasteur desechable y transferir a un vial limpio. El volumen remanente debe seguir representando 1,0 mL de extracto.

6.2 Eliminación del azufre usando sulfito de TBA.

6.2.1 Concentrar la muestra a 1,0 mL o a algún otro volumen exactamente conocido

PRECAUCIÓN: Cuando el volumen del disolvente se reduce por debajo de 1,0 mL, los analitos semivolátiles pueden perderse.

6.2.2 Transferir 1,0 mL del extracto a una botella de vidrio de 50 mL o a un vial con tapa de PTFE. Enjuagar el tubo concentrador con 1 mL de hexano, adicionar los enjuagues a la botella de 50 mL.

6.2.3 Adicionar 1,0 mL del reactivo de sulfito de TBA y 2 mL de 2-propanol, tapar la botella y agitar por lo menos 1 minuto. Si la muestra se decolora o si el color inicial no cambia, y si se observan cristales transparentes (precipitado de sulfito de sodio), se encuentra presente suficiente sulfito de sodio. Si el precipitado de sulfito de sodio desaparece, adicionar más cristales en proporciones de 0,1 g hasta que los residuos del sólido permanezcan después de repetir la agitación.

6.2.4 Adicionar 5 mL de agua grado reactivo y agitar al menos 1 minuto. Dejar la muestra reposar por 5 – 10 minutos. Transferir la fase orgánica (hexano fase superior) a un tubo concentrador y concentrar el extracto hasta aproximadamente 1,0 mL.

6.2.5 Analizar los extractos limpios por cromatografía de gases.