

NMX-AA-141-SCFI-2007

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

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

PREFACIO

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

- ALS-INDEQUIM S. A. DE C.V.
- ASOCIACIÓN NACIONAL DE RESTAURADORES AMBIENTALES A.C.
- CÁMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA DE LA TRANSFORMACIÓN
- CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN Y CAPACITACIÓN AMBIENTAL
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- CIATEC, A. C.
- CONTROL QUÍMICO NOVAMANN INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
- FERROCARRILES NACIONALES DE MÉXICO, EN LIQUIDACIÓN
- GRUPO CELANESE
- GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL
Secretaría del Medio Ambiente.
- INGENIERÍA DE CONTROL AMBIENTAL Y SANEAMIENTO S.A. DE C.V.
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO
- 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.
- PETRÓLEOS MEXICANOS
- PROCURADURÍA FEDERAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
- 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.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Instituto de Geografía.
Instituto de Ingeniería.
Instituto de Química.

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo		Página
0	Introducción	1
1	Objetivo y campo de aplicación	2
2	Resumen	3
3	Referencias	4
4	Definiciones	4
5	Seguridad	5
6	Equipo y materiales	6
7	Reactivos y patrones	12
8	Recolección, preservación y almacenamiento de muestras	14
9	Control de calidad	17
10	Procedimiento	20
11	Cálculos	32
12	Manejo de residuos	34
13	Vigencia	35
14	Bibliografía	35
15	Concordancia con normas internacionales	37
	Apéndice informativo	37



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

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

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

0 INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

Dicha norma presenta, como Anexo, los resúmenes de los métodos analíticos publicados por la United States Environmental Protection Agency (EPA) para evaluar las concentraciones de hidrocarburos en el suelo. Sin embargo, estos métodos pueden ser interpretados en forma diferente, por lo que es necesario proporcionar a los laboratorios en México, los elementos que les permitan generar resultados homogéneos y confiables, así como, acreditarse y aprobarse ante los organismos y dependencias autorizados para tal fin. Para ello, y para apoyar el cumplimiento y la verificación de la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, se elaboró la presente Norma Mexicana.

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

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

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

Benceno
Tolueno
Etilbenceno
Xilenos (Suma de isómeros)

1.2 Para realizar este método se deben utilizar las siguientes técnicas de introducción de muestra, acopladas al sistema de cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG/EM) o la cromatografía de gases con detector de fotoionización (CG/DFI): Purga y Trampa por sistema abierto (ver 14.4) y sistema cerrado (ver 14.3).

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

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

1.4 El límite de cuantificación estimado del método (LCM) para un compuesto individual depende del instrumento. Usando la técnica de PT acoplada a CG /EM cuyo analizador de masa es de tipo cuadrupolo, los límites deben aproximarse a 5 µg/kg (masa húmeda) para muestras de suelo. Pueden obtenerse límites menores utilizando un analizador de trampa iónica.

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

TABLA 1.- Límites de cuantificación estimados [14.9]

Compuesto	Concentración (µg/kg)
Benceno	5
Tolueno	5
Etilbenceno	5
Xilenos (Suma de isómeros)	5

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

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

2 RESUMEN

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

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

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

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

- 2.4 En el caso de EM, los analitos eluidos se introducen a la fuente de iones del espectrómetro de masas mediante una interfase a la fuente de iones. La cuantificación se realiza comparando la respuesta de los iones característicos relacionados con los de un estándar interno usando una curva de calibración con 5 puntos como mínimo.

El método incluye la calibración específica y el control de calidad, que cumplen los requerimientos generales del método (ver 14.5).

3 REFERENCIAS

Para la correcta interpretación de esta norma, debe consultarse la siguiente norma oficial mexicana vigente o la que la sustituya:

- NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 29 de marzo de 2005.

4 DEFINICIONES

- 4.1 Blanco de campo

Muestra de suelo natural o sintética libre de los analitos de interés, que se coloca en un envase, se empaca para el muestreo y se trata igual que una muestra, incluyendo el contacto con los equipos de campo. Se expone a las condiciones del sitio de muestreo, de almacenamiento, de preservación y a todos los procedimientos analíticos, que pueden incluir por ejemplo la filtración.

- 4.2 Muestra control de laboratorio

Consiste de una matriz de control adicionada con los analitos representativos de los de interés, o 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 el sesgo del proceso estén dentro de los límites de control. Los resultados de las muestras de control de laboratorio son comparadas con los límites de control establecidos tanto para la precisión como para el sesgo y así determinar la utilidad de los datos. Deben analizarse para cada método analítico cuando sea apropiado para el mismo.

4.3 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. Generalmente es de 5 a 10 veces la desviación estándar del blanco.

4.4 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.

4.5 Muestra de control de calidad

Son muestras que se introducen en el proceso para monitorear el desempeño del método. Pueden incluir blancos de viaje, de equipo y de laboratorio, duplicados, muestras adicionadas, estándares analíticos y materiales de referencia que pueden usarse en las diferentes fases del proceso de recolección de datos, empezando con el muestreo y seguido de la transportación, el almacenamiento y el análisis.

5 SEGURIDAD

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

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

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

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

6 EQUIPO Y MATERIALES

- 6.1 Dispositivo de purga y trampa- sistema abierto

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

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

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

- 6.2 Dispositivo de purga y trampa- sistema cerrado

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

6.2.2 El dispositivo de purga deberá ser capaz de aceptar un vial lo suficientemente largo como para contener 5 g de muestra, además de una barra magnética de agitación y 10 mL de agua, calentar el vial para suelo a 40 °C y mantenerlo a esta temperatura mientras el gas inerte de purga pasa a través de la muestra y se atrapan los vapores desplazados del espacio libre ó superior (headspace); agitar la muestra sellada durante la purga, (por ejemplo; añadir una barra magnética de agitación al vial antes de la colección de la muestra, también puede usarse ultrasonido u otro medio). Los analitos purgados deberán transferirse cuantitativamente a una trampa de adsorción. La trampa debe ser capaz de transferir los BTEX adsorbidos al cromatógrafo de gases.

6.3 Cromatógrafo de gases

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

6.4 Espectrómetro de Masas

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

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

6.4.1 El espectrómetro de masas con analizador de trampa iónica puede ser usado, si éste es capaz de realizar una modulación axial para reducir reacciones ión-molécula y pueda producir espectros similares a los obtenidos por impacto electrónico que correspondan con los que se tienen en las bibliotecas de los instrumentos. 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 los criterios de la tabla 2.

6.5 Interfase GC/MS

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

6.5.1 Se puede usar cualquier dispositivo que favorezca la transferencia, si cumple con todas las especificaciones de desempeño incluyendo una calibración aceptable con 50 ng ó menos de BFB. Se recomienda que las interfases usadas del CG al EM estén construidas completamente de vidrio o de materiales revestidos de vidrio. El vidrio puede ser desactivado mediante silanización con diclorometilsilano.

6.6 Sistema de datos

Un sistema informático que permita la adquisición y el almacenamiento continuo, en un medio de lectura automatizado, de todos los espectros obtenidos a lo largo del programa cromatográfico. La computadora debe tener un programa que permita buscar cualquier archivo de datos del CG/EM para iones de una masa específica y graficar la abundancia del ión contra el tiempo o el número de barridos. Este tipo de gráfico se define como Perfil de Iones Extraídos (PIE). Debe estar disponible un programa que permita la integración de abundancias en cualquier PIE entre el tiempo especificado o entre los límites del número de mediciones de barridos. Debe estar disponible la versión más reciente de la biblioteca de espectros de masas.

6.7 Columnas de cromatografía de gases

6.7.1 Columna 1. Columna capilar de 60 m x 0,75 mm D.I., cubierta con VOCOL, con una película de 1,5 µm de espesor, o equivalente.

6.7.2 Columna 2. Columna capilar de 30 - 75 m x 0,53 mm D.I., cubierta con DB-624, con una película de 3 µm de espesor ó equivalente.

6.7.3 Columna 3. Columna capilar de 30 m x 0,25 - 0,32 mm D.I., cubierta con 95% dimetil-5% difenil polisiloxano, con una película de 1 µm de espesor ó equivalente.

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

6.8 Contenedores de muestras

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

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

6.9 Trampas para el sistema abierto y cerrado

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

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

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

- 6.9.2 Materiales de empaque para trampas para el sistema abierto y cerrado
- Polímero, óxido de 2,6 difenileno malla 60/80, grado cromatográfico (Tenax CG o equivalente)
 - Empaque de metil-silicona OV-1 (3%) sobre Chromosorb-W, malla 60/80, o equivalente.
 - Sílica gel malla 35/60, Davison grado 15 o equivalente.
 - Carbón de coco- preparado por Barnebey Cheney, CA-580-26, o equivalente, pasado a través de una malla 26.
- 6.9.3 Materiales alternativos para las trampas utilizadas en los sistemas de purga y trampa abierto y cerrado

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

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

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

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

6.9.4.1 La cantidad de productos formados por descomposición térmica debe evaluarse rutinariamente por el monitoreo diario de la formación de clorometano y bromometano. Un estándar de verificación que contenga surrogados, estándares internos y una concentración de 20 µg/L de bromoformo debe analizarse antes de la medición. Si los niveles de clorometano o del bromometano exceden 0,5 µg/L, entonces la trampa puede estar muy contaminada, para continuar el análisis se debe reemplazar la trampa y recalibrar el sistema.

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

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

6.9.6 Viales de vidrio de 40 mL, con tapas y septa de silicón recubiertos con PTFE, para la colección de muestras y para la determinación de la masa seca. Examinar cada vial antes de usarlo para asegurar que tiene una superficie plana y un sello uniforme.

6.9.7 Micro jeringas de 10 µL, 25 µL, 100 µL, 250 µL, 500 µL y 1 000 µL.

6.9.8 Jeringa de válvula de dos vías, con terminación Luer, aplicable al dispositivo de purga

6.9.9 Jeringas herméticas (gas-tight) de 5 mL, 10 mL, ó 25 mL, con botón de empuje

6.9.10 Balanza analítica con una sensibilidad mínima de 0,000 1g

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

6.9.12 Viales para el automuestreador del CG

6.9.13 Pipetas Pasteur desechables

6.9.14 Matraces volumétricos clase A de diferentes capacidades

6.9.15 Espátula de acero inoxidable

7 REACTIVOS Y MATERIALES DE REFERENCIA

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

7.1 Agua grado reactivo. Agua libre de compuestos orgánicos. Agua tipo II, clasificación ASTM.

7.2 Metanol CH₃OH. Libre de interferencias orgánicas

7.3 Bisulfato de sodio, NaHSO₄.- grado reactivo o equivalente

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

7.4 Materiales de referencia certificados (trazables) para BTEX

7.4.1 Disoluciones iniciales

Estas identifican a una disolución concentrada y deben ser preparadas a partir de materiales puros o adquiridos como mezclas que pueden ser materiales de referencia certificados (MRC). Preparar las disoluciones en metanol: adicionar aproximadamente 9,8 mL de metanol a un matraz volumétrico de fondo plano de 10 mL. Permitir que se estabilice por un intervalo de 10 minutos o hasta que todo el alcohol que humedeció las paredes del matraz se haya evaporado. Tarar el peso del matraz lo más cercano a 1 mg, agregar el compuesto puro o la mezcla. Para estándares líquidos usar una jeringa e inmediatamente la cantidad necesaria de los materiales al matraz y pesar nuevamente. El líquido debe caer directamente en el alcohol sin tocar el cuello del matraz. Pesarse 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.

Transferir las disoluciones a un vial con tapa y septa de teflón. Almacenar con un mínimo de espacio libre y protegido de la luz a temperatura de -10°C o menos. Las disoluciones deben usarse frescas, tan pronto como el analista las haya preparado, para evitar la evaporación de los compuestos.

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

7.4.2 Disoluciones secundarias (de trabajo)

Usando disoluciones iniciales, preparar en metanol las disoluciones secundarias. Estas deben almacenarse con un volumen muerto cero y se deben verificar con frecuencia remplazándolas cada semana. Si se observan signos de degradación o evaporación, especialmente justo antes de preparar otras disoluciones a partir de éstas, deben remplazarse.

7.5 Estándares surrogados

Los estándares surrogados recomendados son el 4-bromofluorobenceno y el Tolueno-d8. Preparar una disolución en metanol (como se indica en la sección 7.4.1) a concentraciones de 5 – 25 µg/mL. Específicamente el BFB se debe preparar a una concentración de 25 µg/mL (ng/µL). Cada muestra por analizar en CG/EM debe adicionarse con 10 µL de estándares surrogados antes de procesarla.

7.6 Estándares internos

Los estándares internos que deben utilizarse son el 1,4 difluorobenceno-d4 y el clorobenceno-d5. Se pueden utilizar otros compuestos siempre y cuando tengan tiempos de retención, en CG/EM, similares. Se recomienda que cada uno de los estándares internos, de la disolución secundaria, se preparen en una concentración de 25 mg/L (µg/mL). Para obtener una concentración de 50 µg/L, adicionar 10 µL de la disolución de estándares internos a 5,0 mL de muestra o disolución de calibración. Dependiendo de la sensibilidad del EM se pueden realizar más diluciones. Las cuentas del área del pico del estándar interno deberán estar entre 50 – 200 % de las áreas de los analitos de interés, en el punto medio de la curva de calibración.

7.7 Disoluciones de calibración

7.7.1 Disoluciones para la calibración inicial

Se deben preparar un mínimo de cinco niveles de concentración a partir de una disolución inicial o secundaria. Preparar estas disoluciones con agua libre de compuestos orgánicos. Las disoluciones de calibración deben contener tanto a los estándares internos como a los surrogados.

7.7.2 Disoluciones para VCC (verificación de la curva de calibración)

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

7.7.3 Matrices adicionadas

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

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

8 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

8.1 Pueden emplearse una gran variedad de contenedores incluyendo viales de vidrio de 60 mL con tapa y septa.

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

8.2 Colección de la muestra

Colectar la muestra de acuerdo a los procedimientos del plan de muestreo. Cualquier procedimiento de muestreo para volátiles debe disminuir al máximo alteraciones de la muestra para poder minimizar la pérdida de compuestos volátiles. Varias técnicas pueden usarse para transferir una muestra a los viales de suelo para bajas concentraciones que poseen una abertura relativamente estrecha. Estos dispositivos incluyen muestreadores tales como el EnCore™ y los muestreadores de suelo para purga y trampa y un cortador de jeringas de plástico. Usar siempre guantes cuando se manejen los viales que se encuentran a peso constante.

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

- 8.2.2 Alternativamente, coleccionar varias muestras de prueba mediante jeringas de plástico. Pesar cada muestra de prueba y anotar la longitud de la columna de suelo en la jeringa. Usar estos datos para determinar la longitud del suelo en la jeringa que corresponda a $5,0 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$. Descartar cada muestra de prueba.
- 8.2.3 Igual que en el caso de la toma de muestras acuosas para compuestos volátiles, recoger al menos dos réplicas de las muestras. Esto permitirá al laboratorio contar con una muestra adicional para análisis. La segunda muestra debe tomarse del mismo estrato de suelo o de la misma sección del residuo sólido que ha sido muestreado, y cercano al lugar del cual se colectó la muestra original.
- 8.2.4 Puesto que el vial con suelo no puede ser abierto sin comprometer la integridad de la muestra, debe tomarse al menos una alícuota para el análisis previo de exploración, para la determinación de la masa seca y para el análisis de alta concentración (si es necesario). Esta tercera alícuota debe ser colectada en un tercer vial de muestreo de suelo de 40 mL. Sin embargo, este tercer vial no debe contener la disolución conservadora de muestras como alícuota, si va a ser usada para determinar la masa seca.
- 8.2.5 Si las muestras con altas concentraciones son colectadas en viales con metanol, entonces coleccionar dos alícuotas adicionales, una para el análisis de alta concentración, colectada en un vial con metanol, y la otra para la determinación de masa seca, en un vial sin metanol, y sin conservador para las muestras con baja concentración.
- 8.2.6 Si se sabe o se espera que las muestras contengan los analitos muy por encima del intervalo de concentraciones -por ello requerirán los análisis de múltiples alícuotas de muestras- es recomendable y práctico tomar una alícuota de muestra adicional en un vial de suelo para baja concentración, que contenga los conservadores, pero colectando solo 1-2 g en lugar de los 5 g. Esta alícuota puede ser usada para los analitos que exceden el intervalo de calibración del instrumento en los 5 g de análisis.
- 8.2.7 Pueden ser empleados otros pesos y volúmenes de muestras, asegurando que el analista puede demostrar que la sensibilidad de todo el procedimiento es adecuado para la intención de la aplicación.

8.2.8 Se requiere la colección de al menos una alícuota de muestra adicional para la determinación de masa seca. Las muestras colectadas en metanol deben ser transportadas a $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, y deben ser etiquetadas claramente con la leyenda de que contienen metanol, para que la muestra no sea analizada usando el sistema cerrado de purga y trampa descrito en este procedimiento.

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

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

8.4 Manejo y transporte de la muestra

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

8.5 Almacenamiento de la muestra

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

El tiempo máximo de conservación de la muestra es de 7 días, conforme a lo establecido en la tabla 5 de la norma oficial mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS (ver 3 Referencias).

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

8.7 Muestras de baja concentración

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

9 CONTROL DE CALIDAD

- 9.1 Deben referirse a los procedimientos de control de calidad específicos en la preparación de muestras para el análisis de compuestos orgánicos volátiles.
- 9.2 Se debe realizar la sintonía al instrumento con respecto a una sustancia de referencia llamada Perfluorotributilamina PFTBA cada 12 horas.
- 9.3 La sintonía del sistema deberá ser verificada para cumplir con las especificaciones del método inyectando un estándar de 4-Bromofluorobenceno cada 12 h. Para verificar que el pico de BFB cumpla con los criterios de aceptación establecidos en la tabla 2.

TABLA 2. Criterios de aceptación para el BFB

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

9.4 El sistema CG/EM deberá cumplir los criterios establecidos para los compuestos de verificación de la calibración (CVC), cada 12 h.

1,2-Dicloropropano
Cloruro de vinilo

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

9.5 Demostración inicial de desempeño.

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

9.6 Preparación y análisis de muestras de control de calidad.

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

- 9.6.1 Adicionar la matriz por duplicado con los analitos de interés; la concentración final obtenida para cada analito adicionado deberá estar cerca del punto medio de la curva. Analizar la matriz adicionada y la matriz adicionada duplicada bajo las condiciones instrumentales establecidas.
- 9.6.2 Calcular el por ciento 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.
- 9.6.3 Después de procesar cualquier muestra el analista debe demostrar que el sistema analítico está libre de interferencias del material de vidrio y reactivos, a través de blancos de método. Cada vez que un lote de muestras sea analizado y que haya un cambio en los reactivos se deberá analizar un blanco de método para asegurar nuevamente que no hay contaminación en el laboratorio. Los blancos deben seguir todas las etapas de la preparación de muestras.
- 9.6.4 El analista deberá documentar los efectos de matriz a través de la matriz adicionada y una muestra duplicada sin adición o de una matriz adicionada con una matriz adicionada duplicada. La decisión de preparar y analizar muestras duplicadas o matrices adicionadas y matriz adicionada duplicada debe basarse en el conocimiento de las muestras en el lote analítico. Si se sospecha que las muestras contienen analitos de interés, entonces el laboratorio puede usar una matriz adicionada y un análisis duplicado de un blanco sin adición, si las muestras no contienen analitos de interés el laboratorio deberá usar matrices adicionadas y matriz duplicada adicionada.
- 9.6.5 Las muestras de control de calidad deberán ser incluidas en cada lote analítico. Las muestras de control de calidad consisten en una alícuota de la matriz limpia, similar a la muestra matriz en el mismo peso o volumen. Las muestras de control de calidad son adicionadas con los mismos analitos y a la misma concentración como la matriz adicionada. Cuando los resultados del análisis de una matriz adicionada indican problemas potenciales debido a la matriz misma, deben aplicarse muestras de control de calidad para verificar que el laboratorio puede realizar el análisis en una matriz limpia.
- 9.7 Recuperación de surrogados

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

Los estándares surrogados utilizados son:

	% Recuperación Suelo
4-bromofluorobenceno	74-121
Tolueno d-8	81-117

9.8 Recuperación de estándares internos.

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

9.9 La experiencia del analista en el desempeño del sistema de CG/EM es invaluable para la realización de los métodos.

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

10 PROCEDIMIENTO

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

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

10.1.1 Inyección directa

Este método se recomienda para la introducción de muestras líquidas donde se sospecha la presencia de los analitos de interés en concentraciones que exceden los 10 000 mg/L.

10.1.2 Inyección por purga y trampa

Este método se recomienda para muestras líquidas (ver 14.4) y muestras sólidas (ver 14.3). La extracción se realiza con metanol (y otros disolventes miscibles en agua) para muestras de suelos y residuos de aceites de alta concentración.

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

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

10.2 Condiciones cromatográficas recomendadas

Condiciones generales.

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

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

Flujo del gas acarreador: 1,5 mL/min
Temperatura inicial: 35 °C durante 2 min
Programa de temperatura: 4 °C/mínimo hasta 50°C, después 10 °C/min hasta 220 °C, hasta que todos los compuestos esperados hayan eluido.

Relación de *split*: 100:1
Temperatura del inyector: 125 °C

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

Flujo del gas acarreador:	2,0 mL/minuto
Temperatura inicial:	40 °C durante 3 minutos.
Programa de temperatura:	8°C/minuto hasta 260 °C, hasta que todos los compuestos esperados hayan eluido
Relación de <i>split</i> :	100:1
Temperatura del inyector:	de 200 a 225 °C
Temperatura de la línea de transferencia:	de 250°C a 300 °C.

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

10.3 Condiciones de operación del espectrómetro de masas

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

Intervalo de masas:	35 – 260 u
Tiempo de barrido:	0,6 – 2 barrido/s
Temperatura de la fuente:	De acuerdo a las especificadas o a las recomendadas por el fabricante
Trampa de iones:	Fijar modulación axial, temperatura del multiplicador y corriente de emisión de acuerdo a las especificaciones del fabricante

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

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

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

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

10.3.3 Si se desconocen las especificaciones del fabricante sobre cómo adquirir los espectros de las masas de la BFB, obtener un promedio del área en el ápice del pico del 4-BFB el cual genera un espectro de masas, evaluar los criterios de acuerdo al método (ver tabla 2 para criterios de aceptación del BFB), en caso de ser necesario, restar la señal de ruido, teniendo cuidado de no restar parte del pico de la BFB.

10.4 Calibración inicial

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

NOTA.- 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.

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

10.4.2 Adicionar 10 μ L de la mezcla de estándares internos al volumen seleccionado de agua, 5 o 25 mL (dependiendo de los límites de detección) para cada estándar de calibración. Posteriormente transferir el volumen seleccionado al sistema de purga y trampa. Algunos métodos de introducción pueden proporcionar guías específicas sobre el volumen del estándar de calibración y la manera de transferirlos al dispositivo de purga y trampa.

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

- 10.4.4 Elaborar una lista con las áreas de los iones característicos (ver tabla 3) contra la concentración para cada compuesto y estándar interno. Calcular los factores de repuesta (FR) para cada compuesto relativo a uno de los estándares internos. El estándar interno seleccionado para el cálculo del FR para un compuesto, deberá ser el que tuvo un tiempo de retención lo más cercano al compuesto que se está analizando.

Los FR se calculan como sigue:

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

donde:

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

TABLA 3.- Iones característicos primarios y secundarios de BTEX

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

10.5 Compuestos de Verificación de la Calibración (CVC)

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

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

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

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

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

donde:

FR_i es FR para cada estándar de calibración;
 \overline{FR} es el promedio de FR de la calibración inicial para cada compuesto, y
n es el número de los estándares de calibración, al menos 5.

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

10.5.1 Verificar que el % DER sea menor o igual a 15% para cada uno de los compuestos de interés y menor o igual a 30% para cada uno de los CVC.

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

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

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

- 10.7.1 Si el % DER de cualquier compuesto de interés es mayor al 15%, entonces no se puede suponer una linealidad desde el origen. En este caso, el analista debe emplear la ecuación de regresión sin que pase por el origen. Esta aproximación debe emplearse basándose en experiencias anteriores o en un conocimiento a priori de la respuesta del instrumento.
- 10.7.2 Es más sencillo lograr el desempeño de una regresión lineal de la respuesta del instrumento contra la concentración de los estándares de calibración. La respuesta del instrumento se trata como la variable dependiente (y) y la concentración como la variable independiente (x). Éste es un requisito estadístico y no simplemente una convención al graficar.
- 10.7.3 Se debe emplear el método de mínimos cuadrados ponderados si se utiliza una calibración multipuntos con réplicas, por ejemplo tres para cada cinco puntos de la curva de calibración.
- 10.7.4 Para todos los demás casos, se deberá usar un método de mínimos cuadrados convencional. Cuando se use una regresión de mínimos cuadrados ponderada, deberá usarse el siguiente factor de ponderación:

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

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:

$$y = ax + b$$

donde:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 10.9 Verificación de la calibración del sistema CG/EM. La verificación de la calibración consiste en las siguientes etapas de verificación, que son realizados al iniciar la medición de un lote analítico y posteriormente cada 12 h.
- 10.9.1 Antes del análisis de muestras ó estándares de calibración, inyectar o purgar 5 ng – 50 ng del estándar 4-bromofluorobenceno en el sistema CG/EM. El espectro de masas resultante para el BFB deberá cumplir todos los criterios establecidos (tabla 2 en el numeral 9.3) antes de comenzar los análisis. Estos criterios deben ser demostrados cada 12 h.
- 10.9.2 La curva de calibración inicial para cada compuesto de interés debe verificarse cada 12 h durante el análisis, usando la misma técnica de introducción utilizada para las muestras. Ésta se realiza analizando un estándar de calibración de concentración cercana al punto medio del intervalo de la curva de calibración del CG/EM. La aceptación de los resultados de este análisis deberá verificarse de acuerdo a los criterios establecidos.
- 10.9.3 Analizar un blanco de reactivos después de analizar el estándar de calibración ó intermedio en el lote analítico, para asegurar que el sistema esté libre de contaminación. Si el blanco de reactivos presenta contaminación, entonces se deberá analizar el blanco de disolvente para demostrar que la contaminación no es resultado del arrastre ó contaminación cruzada de los estándares o muestras.

Preparar los blancos de la siguiente forma:

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

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

Para los compuestos calibrados en el método, el valor resultante de contaminación debe ser menor al LDM correspondiente, sin embargo, en los blancos existen contaminantes comunes tales como el tolueno, si éste está presente, se deberán aplicar los siguientes criterios: el valor del contaminante no deberá ser mayor al 5% del valor regulatorio de la norma oficial mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS (ver 3 Referencias), con dicho analito o menor que el 5% del resultado de la muestra para el mismo analito (ver 14.5).

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

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

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

10.9.5 Del estándar de calibración analizado que contiene a los CVC, obtener el reporte de evaluación del %DER de los factores de respuesta relativos o de concentración para cada uno de los compuestos en el programa de la estación de datos.

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

10.9.6 Compuestos de verificación de la calibración (CVC). Los criterios establecidos para los CVC (listados en el numeral 10.6.1) son utilizados para verificar la validez de la calibración inicial.

10.10 Respuesta de los estándares internos. Si el área del PIE (Perfil de Iones Extraídos) de cualquier estándar interno en el estándar de verificación para la calibración, varía por un factor de 50% hasta 200% con respecto a los valores promedio de la última curva de calibración, entonces el sistema deberá revisarse por mal funcionamiento y deberán realizarse las acciones correctivas requeridas. Cuando las correcciones se hayan realizado, repetir el análisis para verificar que no fue un problema relacionado con el proceso de purgado y el resultado para cualquier analito en cuestión deberá ser considerado como estimado.

10.11 Análisis de muestras en CG/EM

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

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

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

- 10.11.3 Las muestras deben estar contenidas en los recipientes adecuados y preservarse a $4^{\circ}\text{C} (\pm 2^{\circ}\text{C})$, desde el momento de la toma hasta el análisis. Antes de analizarse, todas las muestras deberán llevarse a temperatura ambiente.

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

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

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

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

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

- 10.11.5 En caso de requerir diluciones utilizar las cantidades establecidas en la tabla 4.

TABLA 4.- Cantidad de metanol como extrayente requerido para el análisis de concentraciones altas en suelos

Intervalo de concentración aproximado mg/kg	Volumen de metanol µL
500 - 10 000	100
1 000 - 20 000	50
5 000 - 100 000	10
25 000 - 500 000	100 de una dilución 1/50

- 10.11.6 Calcular el factor de dilución apropiado para las concentraciones que excedan esta tabla.
- 10.11.7 Condiciones sugeridas para el sistema de Purga y Trampa.
- 10.11.7.1 Purgar la muestra con helio u otro gas inerte a un flujo entre 20 mL/min y 40 mL/min por 11 min. Los analitos purgados son arrastrados del contenedor hacia la línea de transferencia para su adsorción en la trampa.
- 10.11.7.2 Desorción de la Muestra: Precalentar la trampa a 245°C sin flujo de gas de desorción. Comenzar el flujo de gas de desorción a 10 mL/min por cerca de 1,5 min. Empezar el programa de temperatura en el cromatógrafo de gases así como la adquisición de los datos.
- 10.11.7.3 Reacondicionamiento de la trampa: Después de la desorción de la muestra por 4 min, reacondicionar la trampa regresando el sistema de purga y trampa al modo de purga. Mantener la temperatura de la trampa a 245°C. Después de aproximadamente 10 min, apagar el calentador de la trampa y detener el flujo de purga a través de la trampa. Cuando la trampa esté fría, puede ser analizada la siguiente muestra.
- 10.11.8 Interpretación de los Datos

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

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

El método para suelo en concentraciones altas está basado en extracción con disolvente. Una muestra sólida se extrae o se diluye dependiendo de la solubilidad del disolvente en agua. Una alícuota del extracto de la muestra se agrega al agua grado reactivo que contenga los estándares internos y surrogados, y si aplica, matriz adicionada. Se purga de acuerdo al método de introducción de muestra, y se analiza por un método apropiado.

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

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

10.12.3 Determinación de masa seca

Reportar los resultados en base seca, para lo cual, determinar la masa seca por separado de una porción de la muestra. Utilizar la siguiente fórmula:

Fórmula

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

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 áreas, tiempos de retención y concentración de los estándares internos y surrogados.

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

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

11.1 Interpretación de Datos

11.1.1 La determinación cualitativa de cada compuesto determinado por este método está basada en la comparación del tiempo de retención y de los espectros de masas de las muestras, con los iones característicos en el espectro de masas de referencia. El espectro de masas del estándar debe generarse utilizando las condiciones de éste método. Los iones característicos del espectro de masas de referencia están definidos con los tres iones de intensidad relativa mayor, o en el caso de que no se tengan tres iones uno de los iones puede tener una intensidad relativa mayor al 30% (Ejemplo: para un ión con una abundancia del 50% en el espectro de referencia, la abundancia correspondiente en el espectro de la muestra puede estar en el intervalo del 20% y 80%).

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.

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

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

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

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

Para muestras que contienen componentes que coeluyen con los estándares de calibración, realice una búsqueda en la biblioteca del instrumento para obtener una identificación preliminar. Use la siguiente guía para realizar la identificación inicial: las intensidades relativas de los iones mayoritarios en el espectro de referencia (iones mayores al 10% del ión más abundante) deben estar presentes en el espectro de la muestra.

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

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

11.2 Análisis Cuantitativo

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

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

Suelo / Sedimento (en base seca)

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

donde:

A_x	es el área del pico del ión característico para el compuesto medido;
I_{is}	es la cantidad inyectada del estándar interno;
A_{is}	es el área del pico del ión característico para el estándar interno;
\overline{FR}	es el promedio de factor de respuesta relativo para compuesto medido;
V_t	es el volumen total del extracto (μL), (usando $10,000\mu\text{L}$ o un factor de éste cuando se realicen diluciones);
V_i	es el volumen de extracto adicionado (μL) para purgar;
W_s	es el peso de la muestra extraída o purgada (g), y
D	es el % de masa seca de muestra/100.

12 MANEJO DE RESIDUOS

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

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

13 VIGENCIA

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

14 BIBLIOGRAFÍA

- 14.1 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).
- 14.2 U.S. EPA Method 5021 "Volatile Organic Compounds in Soils and Other Solid Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996. (Método 5021 "Compuestos Orgánicos Volátiles en Suelos y otras Matrices usando la Técnica de Equilibrio de Espacio de Cabeza", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).
- 14.3 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 la 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).

- 14.4 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 Acuáticas", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).
- 14.5 U.S. EPA Method 8000C "Determinative Chromatographic Separations" EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., March 2003. (Método 8000B "Separaciones Cromatográficas Determinativas", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Marzo de 2003).
- 14.6 U.S. EPA Method 3585 "Waste dilution for Volatile Organics", Environmental Protection Agency, EPA SW-846, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996. (Método 3585 "Dilución de Residuos para Compuestos Orgánicos Volátiles", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).
- 14.7 U.S. EPA Method 3820 "Hexadecane Extraction and Screening of Purgeable Organics", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., December 1986. (Método 3820 "Extracción con Hexadecano y Análisis Exploratorio de Compuestos Orgánicos Purgables", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1986).
- 14.8 U.S. EPA Method 8021B "Aromatic and Halogenated Volatiles by Gas Chromatography using Photoionization and/or Electrolytic Conductivity Detectors", EPA SW-846, Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington D.C., December 1996. (Método 8021B "Compuestos Volátiles Aromáticos y Halogenados por Cromatografía de Gases utilizando Detector de Fotoionización y/o Conductividad Electrolítica", Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta a Emergencias, Washington D.C., Diciembre de 1996).

- 14.9 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).

15 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional, por no existir referencia alguna al momento de su elaboración.

APÉNDICE INFORMATIVO

SUELOS – VOLATILES HALOGENADOS Y AROMÁTICOS POR CROMATOGRAFIA DE GASES UTILIZANDO DETECTOR DE FOTOIONIZACIÓN

SOIL – AROMATIC AND HALOGENATED VOLATILES BY GAS CHROMATOGRAPHY USING PHOTOIONIZATION DETECTOR

1 EQUIPO Y MATERIALES

1.1 Equipos de inyección de muestras

1.1.1 Sistema de Purga y Trampa

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

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

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

1.2 Cromatógrafo de gases.

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

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

1.2.3 Columna primaria

Columna capilar empacada con sílica fundida, de 60 m de longitud x 0,75 mm D.I., con espesor de película de 1,5 μm , específica para la determinación de compuestos orgánicos volátiles.

1.2.4 Columna confirmatoria

Columna capilar empacada con sílica fundida, de 60 m de longitud x 0,53 mm D.I., con espesor de película de 3,0 μm , específica para determinación de compuestos orgánicos volátiles.

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

- 1.3 Balanza analítica, sensibilidad de 0,000 1 g
- 1.4 Jeringa de vidrio hermética para gases, con válvula de cierre Luer, capacidad de 5 mL o equivalente
- 1.5 Jeringa de vidrio hermética para gases con válvula de 2 vías, con punta Luer (diseñada en politetrafluoroetileno)
- 1.6 Microjeringa capacidad de 25 μ L, longitud aproximada de 5,08 cm , diámetro interno aproximado de 0,015 cm.
- 1.7 Microjeringas con capacidad de 10 y 100 μ L
- 1.8 Jeringas herméticas para gases con válvula de cierre Luer, capacidades de 0,5 mL, 1,0 mL y 5,0 mL
- 1.9 Matraces aforados, clase A con tapón de vidrio, los requeridos
- 1.10 Viales capacidad de 22 mL, de encapsulado o tapones de rosca con septa recubierta de politetrafluoroetileno (PTFE)

2 REACTIVOS Y PATRONES

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

- 2.1 Agua: grado reactivo, libre de contaminantes orgánicos.
- 2.2 Metanol: grado pesticida o equivalente, libre de contaminantes orgánicos. Almacenar lejos de otros disolventes.
- 2.3 Disoluciones iniciales: Preparar estas disoluciones a partir de estándares puros o de mezclas comerciales certificadas en metanol. Realizar las primeras diluciones en campana de extracción para evitar la exposición del analista a los estándares concentrados.
 - 2.3.1 Agregar aproximadamente 9,8 mL de metanol a un matraz volumétrico de 10 mL con tapón previamente tarado. Destapararlo por 10 minutos hasta que se evapore completamente el disolvente que se encuentra en el cuello del matraz. Pesar el matraz con una sensibilidad de 0,1 mg.
 - 2.3.2 Agregar el material de referencia como se describe a continuación:

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

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

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

- 2.5 Frecuencia de la preparación de los estándares.

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

- 2.6 Preparación de diluciones secundarias

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

- 2.7 Estándares de calibración.

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

- 2.7.1 Estándares de calibración inicial. La curva de calibración debe prepararse con un mínimo de cinco niveles de concentración a partir de la disolución secundaria o de una disolución comercial certificada. Preparar los puntos de la curva utilizando agua reactivo. Al menos uno de los niveles de la curva de calibración debe corresponder a la concentración esperada de las muestras o estar por debajo de éstas, para cumplir con los criterios de calidad. Los otros niveles de la curva de calibración, deberán corresponder al intervalo de las concentraciones encontrado comúnmente en las muestras pero no deben exceder el intervalo de trabajo del sistema cromatografico.
- 2.7.2 Los estándares de verificación deben prepararse a una concentración cercana al punto medio de la curva de calibración, partiendo de la dilución secundaria o de una disolución comercial certificada. Preparar los estándares utilizando agua reactivo libre de compuestos orgánicos.
- 2.7.3 Todos los analitos deben estar contenidos en el estándar de calibración y verificación. Así mismo el laboratorio no debe reportar resultados cuantitativos de analitos que no fueron incluidos en los estándares de calibración.
- 2.7.4 Los estándares de calibración deben contener el estándar interno seleccionado, en caso que se utilice cuantificación por estándar interno.
- 2.8 Deben tomarse en cuenta las siguientes precauciones en la preparación de los estándares:
- 2.8.1 No inyectar alícuotas menores de 20 μL de estándares metanolicos en volúmenes de 100 mL de agua.
- 2.8.2 Utilizar microjeringas de volúmenes adecuados (de 25 μL).
- 2.8.3 Inyectar rápidamente el estándar en la disolución del matraz volumétrico. Retirar la aguja tan pronto como sea posible después de la inyección.
- 2.8.4 Mezclar por inversión tres veces los estándares acuosos.
- 2.8.5 Tomar alícuotas de la disolución estándar del seno del matraz (No utilizar ninguna disolución contenida en el cuello del matraz).
- 2.8.6 Nunca usar pipetas para diluir o transferir muestras o estándares en solución.
- 2.8.5 Los estándares deben manejarse y almacenarse como se indica en 2.4.4 y 2.6.1.

- 2.9 Estándares internos
- 2.9.1 Se recomiendan utilizar el fluorobenceno y el 2-bromo-1-cloropropano en metanol. Se recomienda utilizarlos en una concentración de 5 mg/L de cada compuesto. La adición de 10 µL de cada estándar en 5,0 mL de muestra equivalente a 10 µg/L. Otra opción para cuantificar las muestras es utilizando el estándar externo.
- 2.10 Estándares Surrogados.
- 2.10.1 El analista debe evaluar el desempeño y efectividad del método en el lote analítico adicionando a las muestras, estándares y blancos de reactivos, utilizando dos o más compuestos surrogados. Se recomienda utilizar el 1,4-diclorobutano y el bromoclorobenceno para abarcar el intervalo que comprende el programa de temperatura usado en este apéndice informativo. A partir de las disoluciones preparadas en los puntos 2.3 y 2.6 del Anexo; adicionar 750 µg de cada surrogado a 45 mL de agua libre de compuestos orgánicos y aforar a 50 mL, para alcanzar una concentración final de 15 µg/mL.

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

3 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

- 3.1 La cantidad de muestra mínima requerida es de 5 g para suelo.
- 3.2 La preservación debe realizarse a una temperatura menor o igual a 4°C.
- 3.3 El tiempo máximo previo al análisis es de siete días para analitos volátiles en matrices de suelo.

4 PROCEDIMIENTO

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

4.2 Condiciones sugeridas

Gas acarreador: Helio
Flujo: 6 mL/min

Programa de temperatura

Temperatura inicial: 10°C durante 8 min
Rampa: 10°C a 180°C a 4°C/min
Temperatura final: 180°C hasta que el total de los compuestos esperados hayan eluído.

4.3 Gas acarreador:

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

4.4 Calibración.

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

4.5 Análisis Cromatografico:

4.5.1 La muestra a analizar se maneja según la vía en la que se introducirá (sistema purga y trampa o sistema espacio de cabeza (headspace), como lo indique el equipo del laboratorio. Si se utiliza estándar interno para la cuantificación, adicionar 10 µL del estándar interno de 5 mg/L a cada muestra antes de la purga.

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

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

- 4.5.4 Si la respuesta de cada una de las muestras sobrepasa el intervalo de la curva de calibración, se debe hacer una dilución utilizando agua grado reactivo libre de compuestos orgánicos, o pesar menor cantidad de la muestra. La dilución debe realizarse a partir de una segunda alícuota de la muestra la cual ha sido apropiadamente cerrada y almacenada antes de usar.
- 4.5.5 Registrar los pesos de muestras utilizados y las áreas encontradas.
- 4.5.6 Para compuestos de interés que se evaporan por debajo de los 30°C a 1 atmósfera de presión, usar estándar de verificación de la calibración, teniendo como criterio de aceptación ± 20 % RSD con respecto a la respuesta de la calibración inicial.

5 CÁLCULOS

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

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

donde:

- A_s Área (o altura) del pico para el analito en la muestra;
- A_{is} Área (o altura) del pico del estándar interno;
- C_{is} Concentración del estándar interno en el extracto concentrado o volumen purgado en $\mu\text{g/L}$;
- D es el factor de dilución, si la muestra o el extracto fueron diluidos antes del análisis. Si no hubieron diluciones, $D = 1$. El factor de dilución siempre es adimensional;
- \overline{FR} es el factor de respuesta promedio de la calibración inicial. A diferencia de los factores de calibración para la calibración del estándar externo, el factor de respuesta es adimensional, y
- V_s es el volumen del extracto de la muestra acuosa purgada en mL. Si las unidades usadas están en L, multiplicar el resultado por 1 000.

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

Utilizando las unidades especificadas aquí para cada término, el resultado estará en ng/mL, que es equivalente a µg/L.

5.1.1.2 Muestras no acuosas

$$\text{Concentración } (\mu\text{g/kg}) = \frac{(A_s)(C_{is})(D)}{(A_{is})(\overline{FR})(W_s)(1000)}$$

donde:

- A_s es el área (o altura) del pico para el analito en la muestra;
- A_{is} es el área (o altura) del pico del estándar interno;
- C_{is} es la concentración del estándar interno en el extracto concentrado o volumen purgado en µg/L;
- D es el factor de dilución, si la muestra o el extracto fueron diluidos antes del análisis. Si no hubieron diluciones, $D = 1$. El factor de dilución siempre es adimensional;
- \overline{FR} es el factor de respuesta promedio de la calibración inicial. A diferencia de los factores de calibración para la calibración del estándar externo, el factor de respuesta es adimensional, y
- W_s es el peso de la muestra extraída o purgada (g). Se puede reportar en base seca o húmeda, dependiendo del uso específico que se quiera dar a los datos. Si las unidades están dadas en kg, multiplicar los resultados por 1 000.

El denominador 1 000 representa el número de µL en 1 mL. Si la inyección (V_i) está expresada en mL, entonces el 1 000 puede omitirse.

Utilizando las unidades especificadas aquí, el resultado estará expresado en ng/g, que es equivalente a µg/kg.

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

5.2.1.1 Muestras acuosas

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

donde:

- A_s es el área (o altura) del pico para el analito en la muestra;
 D es el factor de dilución, si la muestra o el extracto fueron diluidos antes del análisis. Si no hubieron diluciones, $D = 1$. El factor de dilución siempre es adimensional;
 \overline{FC} es el factor de calibración promedio de la calibración inicial (área por ng), y
 V_s es el volumen del extracto de la muestra acuosa purgada en mL. Si las unidades usadas están en L, multiplicar el resultado por 1 000.

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

5.2.1.2 Muestras no acuosas.

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

donde:

- A_s es el área (o altura) del pico para el analito en la muestra;
 D es el factor de dilución, si la muestra o el extracto fueron diluidos antes del análisis. Si no hubieron diluciones, $D = 1$. El factor de dilución siempre es adimensional;
 \overline{FC} es el factor de calibración promedio de la calibración inicial (área por ng), y
 W_s es el peso de la muestra extraída o purgada (g). Se puede reportar en base seca o húmeda, dependiendo del uso específico que se quiera dar a los datos. Si las unidades están dadas en kg, multiplicar los resultados por 1 000.

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

6 DESEMPEÑO DEL MÉTODO

- 6.1 Utilizar como referencia los límites de detección establecidos en el Método EPA 8021B (ver 14.8).

7 MANEJO DE RESIDUOS

- 7.1 Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referentes al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.
- 7.2 Almacenamiento: El laboratorio debe contar con áreas especiales, que tengan señalamientos adecuados, para almacenar temporalmente las disoluciones contaminadas y enviarlas a confinamiento posteriormente.

México D.F., a

Con fundamento en los artículos 19 y 46 del Reglamento Interior de la Secretaría de Economía, en ausencia del Director General de Normas, firma el Director de Normalización

RODOLFO CARLOS CONSUEGRA GAMÓN

OMF/DLR.