

NMX-AA-134-SCFI-2006

**SUELOS – HIDROCARBUROS FRACCIÓN PESADA POR
EXTRACCION Y GRAVIMETRIA – MÉTODO DE PRUEBA**

**SOILS – HEAVY FRACTION HYDROCARBONS BY
EXTRACTION AND GRAVIMETRY – 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 MEXICANA DE LA INDUSTRIA DE TRANSFORMACIÓN
- CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN Y CAPACITACIÓN AMBIENTAL
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- CIATEC, A. C.
- CONTROL QUÍMICO NOVOMANN INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
- EARTH TECH MÉXICO
- FERROCARRILES NACIONALES DE MÉXICO, EN LIQUIDACIÓN
- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.
- 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 QUANTUM, S. A DE C.V.
- LABORATORIO SAS, S.A. DE C. V.

- LABORATORIOS ABC QUÍMICA INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S. A. DE C.V.
- ONSITE LABORATORIES DE MÉXICO, S. A. DE C.V.
- PEMEX REFINACIÓN
- 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.
- SISTEMAS DE INGENIERÍA 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 Química.
Instituto de Geografía.

ÍNDICE DEL CONTENIDO

| Número del capítulo | | Página |
|---------------------|--|--------|
| 0 | Introducción | 1 |
| 1 | Objetivo y campo de aplicación | 2 |
| 2 | Resumen | 2 |
| 3 | Referencias | 3 |
| 4 | Definiciones | 3 |
| 5 | Seguridad | 5 |
| 6 | Equipo y materiales | 5 |
| 7 | Reactivos y patrones | 7 |
| 8 | Recolección, preservación y almacenamiento de muestras | 9 |
| 9 | Control de calidad | 9 |
| 10 | Interferencias | 10 |
| 11 | Procedimiento | 11 |
| 12 | Cálculos | 15 |
| 13 | Desempeño del método | 17 |
| 14 | Manejo de residuos | 17 |
| 15 | Vigencia | 17 |
| 16 | Bibliografía | 18 |
| 17 | Concordancia con normas internacionales | 18 |
| | Apéndice informativo | 19 |



SECRETARIA DE
ECONOMIA

SUELOS – HIDROCARBUROS FRACCIÓN PESADA POR EXTRACCION Y GRAVIMETRIA – MÉTODO DE PRUEBA

SOILS – HEAVY FRACTION HYDROCARBONS BY EXTRACTION AND GRAVIMETRY – 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 oficial mexicana 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.

La Norma, adicionalmente, establece un procedimiento que permite reducir el uso de sustancias que dañan la capa de ozono, como es el caso de los clorofluorocarbonos (CFCs); por ello, propone utilizar el n-Hexano como disolvente de extracción sustituyendo el uso de 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113; Freón-113), que recomienda el método 418, publicado por la EPA.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana describe el método para determinar, por extracción y gravimetría, hidrocarburos de fracción pesada en muestras de suelo, tal como fue establecido en la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003.

Esta norma mexicana no es aplicable para medir materiales que volatilizan a temperaturas por debajo de 125°C.

NOTA.- Algunos aceites crudos y aceites de combustibles pesados contienen un porcentaje significativo de materiales que no son solubles en n-Hexano y las recuperaciones de estos materiales pueden ser bajas.

2 RESUMEN

Una porción de la muestra a analizar se mezcla con sulfato de sodio anhidro y se extrae mediante cualquiera de las técnicas:

1. Soxhlet.
2. Sonicación.

El material extraíble con n-hexano (MEH) se concentra, seca y pesa; para posteriormente ser tratado con sílica gel estandarizada para la separación de compuestos polares y determinación gravimétrica.

Se evalúa una porción de muestra por separado para calcular el porcentaje de sólidos y la masa de fracción seca es utilizada para calcular la concentración de hidrocarburos de fracción pesada (HFP) en masa seca.

3 REFERENCIAS

Para la correcta interpretación de esta norma, se deben consultar la siguiente norma oficial mexicana vigentes o la que la sustituya:

NOM-008-SCFI-2002 Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de noviembre de 2002.

4 DEFINICIONES

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

4.1 Blanco analítico o de reactivos

Alícuota de n-Hexano que se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

4.2 Blanco de campo

Muestra de suelo, arena o matriz equivalente (incluidos productos comerciales o sintéticos) libre de los analitos de interés, que es colocada en un envase para muestra en el laboratorio, empacada para el muestreo, y tratada como una muestra, incluyendo el contacto con los equipos de campo y expuesta a las condiciones del sitio de muestreo, almacenaje, preservación y todos los procedimientos analíticos, los cuales pueden incluir filtración.

4.3 Hidrocarburos de fracción pesada

Para efectos de esta norma se consideran hidrocarburos fracción pesada a los materiales extraíbles con n-Hexano y tratados con sílica gel. El método propuesto es susceptible de presentar interferencias de matriz.

4.4 Masa Constante (Peso Constante)

Es la masa alcanzada cuando la diferencia entre dos pesadas sucesivas de la muestra a temperatura ambiente, después del proceso de secado, con un intervalo de 2 horas entre ellas, no exceda 0,000 5 g (0,5 mg).

4.5 Material extraíble con n-Hexano (MEH).

Material que es extraído de una muestra y determinado por este método (grasas y aceites). Este material incluye hidrocarburos no volátiles, aceites vegetales, grasas animales, ceras, jabones, grasas y materia relacionada.

4.6 Material Extraído con Hexano y Tratado con Sílica Gel (MRH-TSG)

Componentes del material que es susceptible de ser extraído con n-hexano, que no son absorbidos por la sílica gel, es decir material no polar.

4.7 Matrices fortificadas

Muestra real a la que se añaden los analitos de interés y es sometida a todo el proceso de análisis que sigue una muestra normal.

4.8 Muestra control de laboratorio

La muestra control de laboratorio consiste de una matriz de características similares a la de la muestra a la cual se le adicionan los analitos de interés y llevada a través de todo el proceso analítico. Se utiliza para evaluar el desempeño del método.

4.9 Porcentaje de sólidos

Es la relación matemática entre el peso de una muestra sometida a secado a una temperatura dada y el peso de la muestra húmeda por cien.

4.10 Sílica gel estandarizada

Sílica gel que cumple con especificaciones de tamaño de partícula y que ha sido sometida a procesos de extracción con n-hexano y secado con el fin de asegurar que el contenido de material soluble no contribuirá significativamente en la determinación gravimétrica de MEH y permitirá la absorción y separación del material polar.

4.11 Sólidos

Es el término aplicado al material o residuo que permanece en un recipiente después de la evaporación seguida de un secado en un horno a una temperatura definida.

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
- 5.2 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 El n-Hexano es una sustancia química peligrosa que posee marcadas características de toxicidad, inflamabilidad y explosividad, y reacciona con materiales oxidantes, de ahí que los laboratorios que hacen uso de esta sustancia, deberán tener procedimientos documentados seguros para su manejo, transporte y almacenamiento.
- 5.4 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.
- 5.5 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 Equipo
- 6.1.1 Estufa de secado capaz de mantener una temperatura de 70°C - 250°C ± 2°C.
- 6.1.2 Balanza analítica con precisión de 0,1 mg, calibrada; en caso de exceder los límites de tolerancia, se debe recalibrar la balanza.

- 6.1.3 Baño de agua o baño de vapor capaz de mantener una temperatura de $85^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.
- 6.1.4 Aparato de extracción Soxhlet
- 6.1.5 Agitador magnético
- 6.1.6 Mantilla de calentamiento con control de temperatura
- 6.1.7 Aparato de extracción por ultrasonido (disruptor ultrasónico con brazo sumergible) con flujo energético mínimo de 300 watts, con capacidad de pulsación y un brazo sumergible de $\frac{3}{4}$ de pulgada (19,05 mm) recomendado para concentraciones bajas y/o uno de $\frac{1}{2}$ de pulgada (12,7 mm) con una micropunta de $\frac{1}{8}$ de pulgada (3,175 mm) recomendado para concentraciones medias a altas.
- 6.1.8 Mufla
- 6.2 Materiales

Todo el material volumétrico utilizado en este método debe ser clase A.

- 6.2.1 Frascos de vidrio boca ancha, con tapa, limpios, secos y con una capacidad mínima de 250 mL
- 6.2.2 Matraz volumétrico de vidrio de 100 mL
- 6.2.3 Pipetas de vidrio volumétricas de 5 mL
- 6.2.4 Embudo de filtración de tallo largo
- 6.2.5 Papel filtro con tamaño máximo de poro de 0.45μ
- 6.2.6 Matraz de bola de 125 mL o un volumen adecuado

NOTA.- Lavar el material de vidrio con agua caliente y detergente, enjuagar con agua corriente y agua libre de compuestos orgánicos (ó destilada) y por último con disolvente (acetona o metanol), secar en una estufa a $200^{\circ}\text{C} - 250^{\circ}\text{C}$ durante una hora (excepto el volumétrico).

Secar los matraces bola en una estufa a 125°C y guardar en un desecador hasta su uso.

Un incremento gradual en el peso puede deberse a la absorción de humedad ambiental y oxígeno. Los residuos extraídos deben mantenerse en un desecador durante el enfriamiento y previo a la pesada y deben pesarse tan pronto como sea posible una vez que estén fríos.

- 6.2.7 Desecador con sílica gel
- 6.2.8 Barras de agitación magnéticas recubiertas con Fluoropolímero
- 6.2.9 Perlas de ebullición de vidrio, carburo de sílice o fluoropolímero
- 6.2.10 Equipo de destilación Claisen o equivalente
- 6.2.11 Adaptador de destilación para recuperar el disolvente
- 6.2.12 Lana o pequeñas cuentas de vidrio
- 6.2.13 Dedales de celulosa para extracción por aparato Soxhlet, o papel filtro
- 6.2.14 Vasos de precipitado de 100 mL - 150 mL
- 6.2.15 Mortero de porcelana y pistilo
- 6.2.16 Algodón no absorbente y libre de grasa

7 REACTIVOS Y PATRONES

Los reactivos que requiere el método deben ser mínimo grado reactivo analítico.

- 7.1 Matriz para muestras de control: arena prelavada o material de características similares a las de la muestra a analizar libre de los analitos de interés en la cual el MEH no es detectado.
- 7.2 n-Hexano con un residuo menor de 1 mg/L.
- 7.3 Acetona, con un residuo menor 1 mg/L.
- 7.4 Sulfato de sodio granular anhidro. Secar por calentamiento a 400°C por 4 h o de 200°C a 250°C por 24 h, en una bandeja no muy profunda, o lavar el sulfato de sodio con cloruro de metileno. Si el sulfato de sodio es prelavado con cloruro de metileno debe analizarse un blanco con el método para demostrar que no hay interferencias debidas al sulfato.

- 7.5 Sílica gel anhidra, 75-150 micrometros de tamaño de partícula (malla 100-200). Secar a 200-250 °C por 24 horas mínimo y guardar en un desecador. Determinar su contenido de material soluble en n-Hexano extrayendo 30 g de sílica gel destilándolo a sequedad. La sílica gel debe contener <5 mg de material soluble en n-Hexano por 30 g (<0,17 mg/g).
- 7.6 Material de referencia de aceite mineral o aceite mineral grado reactivo, con las siguientes especificaciones de ACS:
- Neutralidad: pasa la prueba
- Límite de compuestos polinucleares: pasa la prueba
- Compuestos fácilmente carbonizables: pasa la prueba
- Viscosidad Saybolt 37.7°C (100°F): de 125 a 135 s
- Viscosidad cinemática 40°C: 21.1
- Gravedad específica 25/25: 0,854
- Parafinas sólidas: pasa la prueba
- 7.7 Ácido esteárico con pureza mínima de 98 %
- 7.8 Disolución de adición Aceite mineral-Ácido esteárico (1:1) Preparar en n-hexano-acetona, en una concentración de 10 g/L de cada uno.
- 7.8.1 En un matraz volumétrico de 100 mL colocar 1 g ± 0,01 g de ácido esteárico y disolver con 20 mL de acetona, adicionar 1 g ± 0,01 g de aceite mineral y agregar 30 mL de hexano, mezclar hasta disolución total y aforar con hexano.

La concentración total de esta disolución stock es 10 000 mg/L de cada uno. Esta disolución puede ser utilizada para muestras adicionadas y preparar muestras control de laboratorio. Almacenar en un contenedor de vidrio con tapa de fluoropolímero en refrigeración.

NOTA.- La disolución puede requerir calentamiento para disolver completamente el ácido esteárico.

Si hay duda en la concentración, tomar $10,0 \pm 0,1$ mL con una pipeta volumétrica, colocar en un vaso previamente tarado y evaporar a sequedad en una campana de extracción. El peso debe ser de 200 ± 2 mg. Si no es así preparar una disolución fresca.

Las disoluciones de adición deben ser verificadas frecuentemente para detectar señales de degradación o evaporación utilizando la prueba de la nota anterior y deben reemplazarse cada 6 meses o de inmediato si ha ocurrido la degradación.

8 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

- 8.1 Colectar aproximadamente 250 g de muestra. Las muestras deben ser colectadas en un frasco de vidrio prelavado, de boca ancha con tapa rosca.
- 8.2 Las muestras deben analizarse tan pronto como sea posible. Sólo podrán almacenarse un máximo de 14 días a 4° C.

9 CONTROL DE CALIDAD

- 9.1 Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad (CC) formal.
- 9.2 El laboratorio debe mantener los siguientes registros:
- Los nombres y títulos de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que los verificó
 - Las bitácoras del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:
 - a) Análisis e identificación de la muestra;
 - b) Fecha del análisis;
 - c) Procedimiento cronológico utilizado;
 - d) Cantidad de muestra utilizada;
 - e) Número de muestras de control de calidad analizadas;

- f) Demostrar la trazabilidad de la calibración de la balanza y de los instrumentos de medición;
- g) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados, y
- h) Además, el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos en disquetes, si procede, o en otros respaldos de información. De tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información, desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.
- i) Firma del analista y la (las) personas que supervisan

9.3 Cada laboratorio que utilice este método debe demostrar la habilidad para generar resultados aceptables.

9.4 Analizar un blanco de reactivos por lote analítico o cada 20 muestras, para verificar que todos los reactivos, disolventes y equipo no estén contaminados. Preparar el blanco de reactivos a partir del sustrato para muestra de control de calidad y llevarlo a través de todo el proceso analítico.

9.5 Analizar una muestra duplicada y una adicionada duplicada, cada lote analítico o cada veinte muestras.

9.6 El desempeño del método debe ser evaluado utilizando un material de referencia de matriz similar al de la muestra como control de laboratorio en una concentración equivalente a 1000-2000 mg/kg base seca; ésta se prepara adicionando una concentración conocida de la solución de adición al sustrato y llevándola a través de todo el proceso analítico.

10 INTERFERENCIAS

10.1 La presencia de residuos en los disolventes, reactivos y material de vidrio pueden afectar los resultados.

10.2 Todo el material utilizado en el análisis debe estar libre de interferencias, corroborar la ausencia de éstas analizando blancos de reactivos con cada lote analítico. Debe evitarse el uso de tubería o aparatos de medición de plástico.

- 10.3 La presencia de sustancias no aceitosas extraíbles, como compuestos de azufre, tintes orgánicos y clorofila, pueden dar desviaciones positivas. Para propósitos de este método, todos los materiales extraídos y retenidos durante este procedimiento antes de la limpieza con sílica gel son definidos como MEH.
- 10.4 Los finos de sulfato de sodio y sílica gel pueden elevar los resultados del MEH y HFP.
- NOTA.-** Un incremento gradual en el peso puede deberse a la absorción de humedad ambiental y oxígeno. Los residuos extraídos deben mantenerse en un desecador durante el enfriamiento y previo a la pesada y deben pesarse tan pronto como sea posible una vez que una vez que alcancen la temperatura ambiente.

El número de ciclos y tiempo de extracción en el equipo Soxhlet y condiciones de sonicación deben ser consistentes para generar resultados confiables.

11 PROCEDIMIENTO

- NOTA.-** El sistema de unidades utilizado en la presente norma debe cumplir con lo establecido en la norma oficial mexicana NOM-008-SCFI (ver 2 Referencias).
- 11.1 La determinación del peso seco de la muestra se deberá realizar de acuerdo al anexo AS-05 Contenido de humedad del suelo de la NOM-021-SEMARNAT-2000.
- 11.2 Para el análisis es necesario que la muestra esté homogeneizada para evitar sesgo en la selección de la submuestra que va a ser destinada para las determinaciones analíticas.
- 11.3 Decantar y descartar cualquier objeto extraño tal como palos, hojas y piedras en la muestra de suelo.
- 11.4 Pesar 10 g de la muestra y mezclar perfectamente con 10 g de sulfato de sodio anhidro hasta que no presente grumos (polvo fino), si es necesario, adicionar más sulfato de sodio hasta obtener la consistencia especificada.

- 11.5 Transferir la muestra homogeneizada a un dedal o cono de papel filtro de extracción y cubrir con lana de vidrio o a un tubo o recipiente para la extracción por sonicación. El dedal debe drenar libremente durante el periodo de extracción.
- 11.6 Determinación de MEH
- 11.6.1 Para la extracción con soxhlet colocar el dedal o papel filtro de extracción con la muestra del numeral 11.4 y un matraz de 125 mL previamente tarado, con 90 mL de n-Hexano, ajustar el control de temperatura para que el calentamiento de la mantilla proporcione 20 ciclos/hora, extraer por un periodo de 4 h.
- 11.6.2 Para la extracción en equipo ultrasónico, emplear la muestra del numeral 11.4 adicionando 30 mL de n-Hexano, sonicando, asegurando que el brazo del sonicador esté al menos 1,5 cm debajo de la superficie del disolvente sonicar en 100% de potencia y 50% en pulso durante 3 minutos, separar el extracto mediante centrifugación o filtración, repitiendo la extracción 2 veces más.
- 11.6.3 Tarar un matraz bola limpio conteniendo 3-5 perlas de ebullición como sigue:
- 11.6.3.1 Colocar el matraz que contiene las perlas en una estufa a una temperatura de 125 °C por un mínimo de dos horas para secar el matraz y las perlas.
- 11.6.3.2 Sacar de la estufa y colocar en un desecador para enfriar a temperatura ambiente.
- 11.6.3.3 Cuando se enfríe, sacar del desecador con pinzas y pesar de inmediato en una balanza calibrada. Repetir el ciclo de calentamiento/enfriamiento/pesado hasta obtener el peso constante.
- 11.6.4 Al finalizar el período de extracción soxhlet, si existen partículas en el extracto, filtrar a través de papel filtro libre de grasa, en el matraz bola tarado. Utilizar guantes o pinzas para evitar poner grasa en el matraz.
- Para el extracto de sonicación filtrar a través de papel filtro libre de grasa, en el matraz bola tarado. Utilizar guantes o pinzas para evitar poner grasa en el matraz.
- 11.6.5 Enjuagar el matraz o el tubo y el papel filtro con n-Hexano y adicionar al matraz bola de 250 mL.

- 11.6.6 Conectar el matraz tarado al aparato de destilación y destilar el disolvente, ajustar la temperatura a menos de 75°C para completar ésta en menos de 30 minutos. Recolectar el disolvente para su re uso o disposición adecuada.
- 11.6.7 Cuando termina la destilación, quitar inmediatamente el matraz de la fuente de calor y secar la superficie exterior para quitar la humedad y grasa.
- 11.6.8 Colocar el matraz que contiene el MEH en una estufa a 125°C durante 1 hora, enfriar el matraz en desecador por 30 min y llevar hasta peso constante.
- 11.6.9 Calcular el MEH como se indica en el punto 12.1.
- 11.7 Determinación de Hidrocarburos Fracción Pesada (HFP).

NOTA.-

Debido a que la capacidad de la sílica gel no se conoce para todas las sustancias, se asume que 3 g normalmente adsorberán 100 mg de todos los materiales. Por lo que todas las muestras que contienen hasta 1000 mg de MEH en la alícuota analizada, necesitarán un máximo de 30 g de sílica gel. La cantidad que puede ser utilizada para la adsorción en el procedimiento de SGT-MEH se limita a 30 g debido a posibles impurezas extraíbles en la sílica. Si la cantidad de MEH en la muestra es mayor a 1000 mg, diluir el extracto conforme a los numerales 11.7.1 al 11.7.4 de la presente norma.

- 11.7.1 Adicionar 85-90 mL de n-Hexano al matraz de ebullición para redissolver el MEH. Si es necesario, calentar la disolución para redissolver completamente el MEH.
- 11.7.2 Transferir cuantitativamente el extracto a un matraz volumétrico de 100 mL, diluir al aforo con n-Hexano.
- 11.7.3 Calcular el volumen de extracto que contenga un máximo de 1 000 mg de material extraíble de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$V_a = \frac{1\,000\,V_t}{W_h} \quad (1)$$

donde:

- V_a es el volumen máximo de la alícuota a tomar (mL);
 V_t es el volumen total de disolvente utilizado en la sección 11.7.2 (mL), y
 W_h es el peso del material extraíble MEH (mg).

- 11.7.4 Utilizar una pipeta volumétrica, tomar el volumen adecuado que deberá ser menor o igual al calculado (V_a) y adicionar al matraz que contiene el extracto. Diluir a 100 mL aproximadamente con n-Hexano.
- 11.7.5 Adicionar 85 mL - 90 mL de n-Hexano al matraz que contiene el extracto para redissolver el MEH. Si es necesario, calentar la disolución para redissolver completamente el MEH. Si se requirió dilución usar el volumen determinado.
- 11.7.6 Adicionar 3,0 g \pm 0,3 g de sílica gel anhidra al matraz de ebullición por cada 100 mg de MEH (calculado con la ecuación 3) o fracción hasta un máximo de 30 g de sílica gel. Por ejemplo, si el peso de MEH es 735 mg, adicionar $3 \times 8 = 24$ g de sílica gel.
- 11.7.7 Adicionar una barra de agitación al matraz y agitar la disolución en un agitador magnético por 5 min.
- 11.7.8 Filtrar la disolución a través de un papel filtro humedecido con n-Hexano en un matraz de ebullición previamente tarado y que contiene perlas de ebullición. Enjuagar la sílica gel y el papel filtro con pequeñas porciones de n-Hexano y transferir los enjuagues al matraz.
- 11.7.9 Conectar el matraz de ebullición al aparato de destilación y destilar el disolvente, ajustar la temperatura a 75°C aproximadamente para completar ésta en menos de 30 min a fin de evitar proyecciones y pérdidas de muestra. Recolectar el disolvente para su reuso o disposición adecuada.
- 11.7.10 Cuando termina la destilación, quitar inmediatamente el matraz de la fuente de calor y secar la superficie exterior para quitar la humedad y grasa.
- NOTA.-** Para quitar el vapor remanente de disolvente se puede insertar un tubo de vidrio conectado a una fuente de vacío durante 15 s.
- 11.7.11 Colocar el matraz de ebullición en una estufa a 125°C durante 45 min enfriar en desecador por 30 minutos y pesar inmediatamente.
- 11.7.12 Repetir el ciclo de secado, enfriamiento y pesado hasta peso constante.
- NOTA 1:** Debido al tiempo de contacto limitado entre el disolvente y la muestra, la extracción por ultrasonido no es tan exhaustiva como otros métodos de extracción para muestras de suelos. Por lo que es crítico que el método se siga paso a paso (incluyendo las instrucciones del fabricante) para mantener la máxima eficiencia de extracción.

NOTA 2: Este método es totalmente empírico, los análisis por duplicado tienen un alto grado de precisión solamente si se sigue estrictamente cada uno de los detalles del método

12 CÁLCULOS

12.1 Material extraíble con n-Hexano (MEH):

12.1.1 Calcular la concentración de MEH en la muestra con la siguiente ecuación:

$$MEH \text{ (mg / kg en base húmeda)} = \frac{W_h \times 1\,000 \times 1\,000}{W_s} \quad (2)$$

donde:

W_h es el peso MEH seco ($W_2 - W_1$);
 W_1 es el peso del matraz tarado;
 W_2 es el peso del matraz con MEH seco en g, y
 W_s es el peso de muestra (suelo) húmeda en g.

12.1.2 Calcular la masa de MEH en la submuestra analizada con la siguiente ecuación:

$$MEH \text{ (mg)} = W_h \times 1\,000 \quad (3)$$

donde:

W_h es el peso MEH seco ($W_2 - W_1$);
 W_1 es el peso del matraz tarado, y
 W_2 es el peso del matraz con MEH seco en g.

12.2 Hidrocarburos Fracción Pesada HFP (material extraíble con n-Hexano y tratado con sílica gel)

12.2.1 Calcular la concentración de HFP en la muestra con la siguiente ecuación:

$$SGT - MEH \text{ (mg / kg en base húmeda)} = \frac{W_2 - W_1 \times 1\,000 \times 1\,000 \times *fd}{W_s} \quad (4)$$

donde:

W_1 es el peso del matraz a peso constante en g;
 W_2 es el peso del matraz con HFP en g;
 W_s es el peso de muestra (suelo) húmeda en g, y
*fd es el factor de dilución si aplica.

12.3 Para reportar el resultado en base seca, se utilizará la siguiente ecuación:

$$HFP \text{ (mg / kg en base seca)} = \frac{HFP \text{ (base húmeda)} \times 100}{100 - \% \text{ humedad de la muestra}} \quad (5)$$

donde:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(\text{peso del bote con suelo con agua} - \text{Peso del bote con suelo seco})}{\text{Peso suelo húmedo}} \times 100$$

12.4 Reporte

12.4.1 Se deberá reportar la concentración de HFP en mg/kg base seca.

13 DESEMPEÑO DEL MÉTODO

Para la evaluación del desempeño del método analítico que compete a esta norma, se diseñó un estudio utilizando una muestra de arena adicionada con aceite mineral en un intervalo de concentración entre 3 000 mg/kg a 6 000 mg/kg, la cual se le proporcionó a los laboratorios participantes para su medición. En este estudio participaron 22 laboratorios, de los cuales 17 utilizaron la técnica de extracción Soxhlet y 5 la técnica de extracción por ultrasonido.

De los resultados obtenidos se encontró que los laboratorios que usaron extracción Soxhlet, obtuvieron una Desviación Estándar Relativa (DER) de 16,48 % y los laboratorios que utilizaron ultrasonido obtuvieron una DER de 20,69 %. Como información adicional se menciona que analizando el conjunto total de los 22 laboratorios se obtiene una desviación estándar relativa del 20,46 %.

Los resultados individuales obtenidos por cada laboratorio se presentan en el apéndice informativo, así como detalles del proceso de preparación de la muestra utilizada en este estudio.

14 MANEJO DE RESIDUOS

Es la 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.

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

15 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**.

16 BIBLIOGRAFÍA

| | |
|--------------------------|---|
| NOM-021-SEMARNAT-2000 | (Anexo AS-05) Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, Muestreos y Análisis. AS-05 Contenido de humedad del suelo, publicada en el <i>Diario Oficial de la Federación</i> , el 31 de diciembre de 2002. |
| NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 | Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación, publicada en el <i>Diario Oficial de la Federación</i> , el 29 de marzo de 2005. |
| NMX-Z-013/1-1977 | Guía para la Redacción, Estructuración y Presentación de las Normas Mexicanas. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 31 de octubre de 1977. |
| Método EPA 1664 | n-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated n-Hexane Extractable Material (SGT-HEM; Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry |
| Método EPA 9071 B | n-Hexane Extraible Material (HEM) For Sludge, Sediment and Solid Samples. (Revisión 2 April 1999). |
| Método EPA 3550 B | Ultrasonic Extraction. (Revision 3, December 1996) |
| Método EPA 3540 C | Soxhlet Extraction. (Revision 3, December 1996) |

17 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

En este apéndice se muestran los resultados obtenidos por los laboratorios que realizaron la prueba de desempeño del método analítico de la presente Norma Mexicana. Para la realización de la prueba, el Instituto de Química preparó la muestra homogenizada, la cual se realizó conforme al Protocolo que acordó el propio Grupo de Trabajo para la elaboración de la presente norma mexicana.

Protocolo:

1. Desecar 3 kg de arena a 125°C por 6 h, removiendo cada 30 min.
2. Colocar la arena en matraz de rotavapor de 5 L.
3. Disolver la cantidad de aceite mineral (entre 6 000 mg/L y 30 000 mg/L) en 1 L de hexano (grado HPLC).
4. Agregar a los 3 kg de arena 300 ml de hexano (grado HPLC) y homogeneizar perfectamente en el rotavapor a baja velocidad por mínimo 30 min.
5. Agregar el litro de disolución de aceite mineral (punto 3) y homogeneizar perfectamente en el rotavapor a baja velocidad por mínimo 30 min.
6. Evaporar al vacío lentamente a la temperatura adecuada que no rebase los 60°C hasta sequedad total.
7. Transferir la arena (punto 6) a una charola y secarla a 125°C por 2 h.
8. Envasar aproximadamente 100 g en frascos de vidrio de preferencia ambar boca ancha con tapa rosca de polipropileno.

Para la realización de la prueba la Coordinación de la elaboración de la norma en comento, convocó a 33 laboratorios, de los cuales 24 aceptaron realizar la prueba y 21 entregaron los resultados que se muestra en la tabla 1.

Con los datos obtenidos de los resultados se elaboró el apartado “13 Desempeño del Método”

TABLA 1.- Concentrado de resultados de la prueba de desempeño del la Norma Mexicana “Suelos. Hidrocarburos Fracción Pesada por Extracción y Gravimetría”

| Clave de Registro | Resultados Concentración mg/kg | | Método de extracción utilizado | Tiempo de extracción | Temperatura de secado |
|------------------------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| CLAVE-PDHFP-001 | 4358 | Promedio | 4351 | | |
| | 4340 | Desv. Estándar | 8 | Soxhlet | 4 h |
| | 4355 | | | | 105°C |
| CLAVE-PDHFP-002 | 6458 | Promedio | 6497 | | |
| | 6746 | Desv. Estándar | 189 | Soxhlet | 4 h |
| | 6289 | | | | 105°C |
| CLAVE-PDHFP-003 | 4261 | Promedio | 3945 | | |
| | 3491 | Desv. Estándar | 329 | Soxhlet | 4 h |
| | 4082 | | | | 125°C |
| CLAVE-PDHFP-004 | 3204 | Promedio | 3166 | | |
| | 3070 | Desv. Estándar | 68 | Ultrasonido | 3 min 50%Amplitud |
| | 3224 | | | | 125°C |
| CLAVE-PDHFP-005 | 3468 | Promedio | 3719 | | |
| | 3839 | Desv. Estándar | 177 | Soxhlet | 4 h |
| | 3849 | | | | 125°C |
| CLAVE-PDHFP-006 | 3862 | Promedio | 3748 | | |
| | 3248 | Desv. Estándar | 370 | Soxhlet | 2 h |
| | 4133 | | | | 70°C |
| CLAVE-PDHFP-007 | 2120 | Promedio | 2173 | | |
| | 2100 | Desv. Estándar | 90 | Ultrasonido | 10 min |
| | 2300 | | | | 25°C |
| CLAVE-PDHFP-008 | 3913 | Promedio | 3860 | | |
| | 3804 | Desv. Estándar | 45 | Ultrasonido | Tres extracciones de 15 min |
| | 3864 | | | | 125°C |
| CLAVE-PDHFP-009 | 2440 | Promedio | 2435 | | |
| | 2430 | Desv. Estándar | 4 | Ultrasonido | 3 min |
| | 2435 | | | | 125°C |

| Clave de Registro | Resultados Concentración mg/kg | | Método de extracción utilizado | Tiempo de extracción | Temperatura de secado |
|------------------------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--|--------------------------|
| CLAVE-PDHFP-009 | 3410 | Promedio | 3575 | | |
| | 3570 | Desv. Estándar | 137 | | |
| | | | Ultrasonido | 1 h | 125°C |
| CLAVE-PDHFP-010 | 3744 | | | | |
| | 3299 | Promedio | 3162 | 3 min por extracción | |
| | 3016 | Desv. Estándar | 116 | Ultrasonido (realizandose 3 extracciones). | 105°C |
| CLAVE-PDHFP-011 | 3172 | | | | |
| | 4345 | Promedio | 4346 | | |
| | 4340 | Desv. Estándar | 6 | Soxhlet | 105°C |
| | 4354 | | | | |
| CLAVE-PDHFP-012 | | | | | |
| | 3856 | Promedio | 3741 | | |
| | 3796 | Desv. Estándar | 123 | Soxhlet | 125°C |
| | 3570 | | | | |
| CLAVE-PDHFP-013 | | | | | |
| | 3921 | Promedio | 4009 | | |
| | 3948 | Desv. Estándar | 105 | Soxhlet | 125°C |
| | 4157 | | | | |
| CLAVE-PDHFP-014 | | | | | |
| | 3823 | Promedio | 3804 | | |
| | 3858 | Desv. Estándar | 54 | Ultrasonido | 105°C |
| | 3729 | | | | |
| CLAVE-PDHFP-015 | | | | | |
| | 3893 | Promedio | 3919 | | |
| | 3863 | Desv. Estándar | 60 | Soxhlet | 105°C |
| | 4002 | | | | |
| mg de MEH | | | | | |
| 42.8 | 4280 | Promedio | 4273 | | |
| 42.6 | 4260 | Desv. Estándar | 9 | | |
| 42.8 | 4280 | | | | |
| CLAVE-PDHFP-016 | | | | | |
| | 3785 | Promedio | 3805 | Soxhlet | 105°C |
| | 3885 | Desv. Estándar | 59 | | |

| Clave de Registro | Resultados Concentración mg/kg | Método de extracción utilizado | Tiempo de extracción | Temperatura de secado |
|-------------------|--------------------------------------|--|-------------------------|--------------------------|
| CLAVE-PDHFP-017 | 3745 No entregaron resultados | | | |
| | | Promedio | | |
| | * | Desv. Estándar | | |
| | * | | | |
| CLAVE-PDHFP-018 | | | | |
| | | Promedio | | |
| | * | Desv. Estándar | | |
| | * | | | |
| | * | | | |
| CLAVE-PDHFP-019 | No entregaron resultados | | | |
| | | Promedio | | |
| | * | Desv. Estándar | | |
| | * | | | |
| CLAVE-PDHFP-020 | 4239 4195 | Promedio Desv. Estándar | 4226 22 | Soxhlet 4 h 125°C |
| CLAVE-PDHFP-021 | 4245 3743 3492 3573 | Promedio Desv. Estándar | 3602 104 | Soxhlet 4 h 105°C |
| mg de MEH | | | | |
| 44.3 | 4430 | Promedio | 4423 | |
| 43.1 | 4309 | Desv. Estándar | 90 | |
| 45.3 | 4530 | | | |
| CLAVE-PDHFP-022 | 3866 3749 3708 | Promedio Desv. Estándar | 3774 67 | Soxhlet 4 h 125°C |
| CLAVE-PDHFP-023 | 3729 3656 3802 | Promedio Desv. Estándar | 3729 60 | Soxhlet 4 h 125°C |

| Clave de Registro | Resultados Concentración mg/kg | | Método de extracción utilizado | Tiempo de extracción | Temperatura de secado |
|-------------------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| CLAVE-PDHFP-024 | 4247 | Promedio | 4247 | | |
| | 4246 | Desv. Estándar | 1 | Soxhlet | 4 h |
| | 4247 | | | | 125°C |

México D.F., a

RODOLFO CARLOS CONSUEGRA GAMÓN
DIRECTOR DE NORMALIZACIÓN

RCG/OMF/DLR.