

PROYECTO DE NORMA OFICIAL MEXICANA PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, QUE ESTABLECE CRITERIOS PARA DETERMINAR LAS CONCENTRACIONES DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR ARSÉNICO, BERILIO, CADMIO, CROMO HEXAVALENTE, MERCURIO, NÍQUEL, PLOMO, SELENIO, TALIO Y VANADIO.

D. O. F. 11 de noviembre de 2005.

Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

JOSE RAMON ARDAVIN ITUARTE, Subsecretario de Fomento y Normatividad Ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, y ERNESTO ENRIQUEZ RUBIO, Comisionado Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios de la Secretaría de Salud y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización, de Regulación y Fomento Sanitario, con fundamento en lo dispuesto en los artículos 32 Bis fracciones I, II, IV y V y 39 fracciones I y XXI de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 5o. fracciones I, II, V, VI y XI, 6o., 36, 37, 37 Bis, 134 fracciones I, II, III y V, 135 fracción III, 136, 139 y 152 Bis de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente; 2o. fracción X, 7o. fracción II, 68, 69, 70, 73, 77, 78 y 79 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos; 3 fracción XIII, 13 apartado A fracción IX, 17 bis, 116, 117, 118 fracciones I y VII y 182 de la Ley General de Salud; 38 fracciones II, III, V y VII, 40 fracciones X y XI, 41, 43, 44, 46 y 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 28, 31, 33 y 34 del Reglamento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 8o. fracciones V y VI del Reglamento Interior de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales; 2 apartado C fracción X del Reglamento Interior de la Secretaría de Salud; y 3 fracciones I inciso i, II y XI, 10 fracciones IV y VIII, 12 fracciones I y III del Reglamento de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios.

CONSIDERANDO

Que la regulación de la contaminación de suelos con materiales y residuos peligrosos está considerada en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, como asunto de alcance general de la Nación y de interés de la Federación.

Que la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos establece las bases para prevenir la contaminación de sitios por el manejo de materiales y residuos, así como para definir los criterios a los que se sujetará su remediación.

Que la Ley General de Salud establece las bases para determinar los valores de concentración máxima de contaminantes para el ser humano, así como el ejercicio de acciones específicas ante situaciones riesgosas a la salud de las personas.

Que el desarrollo de actividades económicas de manera no sustentable, así como la escasez en el pasado de disposiciones jurídicas ambientales para el cuidado de los suelos, ha llevado consigo al deterioro de los recursos naturales no renovables del país.

Que las personas responsables de actividades relacionadas con la generación y manejo de materiales y residuos peligrosos que hayan contaminado suelos, están obligadas a llevar a cabo las acciones de remediación.

Que la dispersión atmosférica y la disposición inadecuada de residuos, entre otros, han generado la contaminación de suelos con diversas sustancias que contienen elementos potencialmente tóxicos entre los que se encuentran el arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio.

Que la biodisponibilidad de los elementos químicos señalados y su capacidad de bioacumulación pueden generar riesgos a la salud y al ambiente.

Que de conformidad con lo establecido en el artículo 78 de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales en coordinación con la Secretaría de Salud, debe emitir las normas oficiales mexicanas para la caracterización de los sitios contaminados y evaluar los riesgos al ambiente y la salud que de ellos deriven, para determinar, en función del riesgo, las acciones de remediación que procedan.

Que en virtud de lo establecido en el considerando anterior y con el fin de recuperar los suelos contaminados e integrarlos a las actividades previstas en los planes de desarrollo urbano o de ordenamiento ecológico de los estados y municipios, se elaboró la presente Norma Oficial Mexicana, la cual establece criterios para determinar las concentraciones a partir de las cuales se considera un suelo contaminado.

Que las concentraciones de los elementos químicos normados, para la remediación de los suelos, están sustentadas en la metodología de evaluación de riesgo, a través de la cual se determina la probabilidad o posibilidad de que se produzcan efectos adversos a la salud de la población o al ambiente, como consecuencia de su exposición a los suelos contaminados.

Que una vez identificado un suelo contaminado, las acciones de remediación se deberán llevar a cabo mediante programas conforme lo establece la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos.

Que en cumplimiento a lo establecido en la fracción I del artículo 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, se publica en el Diario Oficial de la Federación, con carácter de proyecto la Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece Criterios para determinar las Concentraciones de Remediación de Suelos Contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio, mismo que fue elaborado de manera conjunta con la Secretaría de Salud, con el fin de que dentro de los 60 días naturales siguientes a su publicación, los interesados presenten sus comentarios ante el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, sito en bulevar Adolfo Ruiz Cortines número 4209, piso 4o., colonia Jardines en la Montaña, código postal 14210, Delegación Tlalpan, Distrito Federal o se envíen al correo electrónico obriseno@semarnat.gob.mx. Durante el citado plazo, la Manifestación de Impacto Regulatorio correspondiente estará a disposición del público en general para su consulta en el domicilio señalado, de conformidad con el artículo 45 del citado ordenamiento.

Que en el plazo de los 60 días antes señalados, los interesados presentarán sus comentarios al proyecto en cuestión, los cuales serán analizados por el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales y por el Comité Consultivo Nacional de Normalización, de Regulación y Fomento Sanitario, realizándose las modificaciones procedentes al mismo. La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales publicará las respuestas a los comentarios recibidos en el Diario Oficial de la Federación.

Por lo expuesto y fundado, se ha tenido a bien expedir el siguiente:

**PROYECTO DE NORMA OFICIAL MEXICANA PROY-NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004,
QUE ESTABLECE CRITERIOS PARA DETERMINAR LAS CONCENTRACIONES DE REMEDIACION
DE SUELOS CONTAMINADOS POR ARSENICO, BERILIO, CADMIO, CROMO HEXAVALENTE,
MERCURIO, NIQUEL, PLOMO, SELENIO, TALIO Y VANADIO**

INDICE

0. Introducción
1. Objetivo
2. Campo de aplicación
3. Referencias
4. Definiciones
5. Especificaciones
 - 5.1 Especificaciones generales para extensiones menores o iguales a 1,000 m²
 - 5.2 Especificaciones generales para extensiones mayores a 1,000 m² con presencia de contaminantes
 - 5.3 Desarrollo del modelo conceptual
 - 5.4 Selección de la concentración de remediación para sitios con población humana potencialmente expuesta y procedimiento para su determinación
 - 5.5 Determinación de concentración objetivo para sitios sin población humana potencialmente expuesta.
 - 5.6 Criterios para la remediación de suelos
6. Evaluación de la conformidad
7. Procedimiento para la evaluación de la conformidad
8. Grado de concordancia con normas y lineamientos internacionales y con las normas mexicanas tomadas como base para su elaboración
9. Bibliografía
10. Observancia de esta norma

TABLAS

Tabla 1: Concentraciones de referencia totales (CR_T) por tipo de uso de suelo.

Tabla 2: Concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CR_S).

Tabla 3: Concentraciones por dispersión eólica totales (CD_T).

ANEXOS

- Apéndice Normativo A: Modelo conceptual.
Apéndice Normativo B: Muestreo.
Apéndice Normativo C: Métodos analíticos.
Apéndice Normativo D: Método analítico para determinar la bioaccesibilidad del plomo.

PREFACIO

Este Proyecto de Norma Oficial Mexicana fue elaborado con la participación de los siguientes organismos bajo la coordinación del Subcomité II-Energía y Actividades Extractivas del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, y del Comité Consultivo Nacional de Normalización, de Regulación y Fomento Sanitario:

Asociación Nacional de la Industria Química, A.C.

Cámara Minera de México, A.C.

Cámara Nacional de la Industria de la Transformación, A.C.

Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero, A.C.

Colegio de Biólogos de México, A.C.

Comisión Nacional del Agua

- Subdirección General Técnica
Gerencia de Ingeniería Básica y Normas Técnicas
Gerencia de Aguas Subterráneas

Confederación de Cámaras Industriales de los Estados Unidos Mexicanos

Confederación Patronal de la República Mexicana

Instituto Nacional de Ecología

- Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental
Dirección General del Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental

Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey-Campus Monterrey

- Centro de Calidad ambiental

Procuraduría Federal de Protección al Ambiente

- Subprocuraduría de Auditoría Ambiental
• Subprocuraduría de Inspección Industrial

Secretaría de Economía

- Coordinación General de Minería

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

- Dirección General de Energía y Actividades Extractivas
• Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas

Secretaría de Salud

- Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios
Comisión de Evidencia y Manejo de Riesgos

Servicio Geológico Mexicano

Universidad Nacional Autónoma de México

- Instituto de Geografía
• Instituto de Ingeniería

0. Introducción

El desarrollo de actividades económicas de manera no sustentable, ha contribuido a la generación de elementos potencialmente tóxicos que en concentraciones altas pueden tener efectos nocivos a la salud de la población y afectaciones al equilibrio ecológico y el ambiente.

La escasez de regulaciones en materia de remediación de suelos contaminados ha generado la aparición de sitios contaminados, los que se han constituido en pasivos ambientales y causado la incertidumbre de los particulares en cuanto a las acciones que se deben llevar a cabo para remediar un sitio. En el año 1988 la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) estableció unos criterios interinos para llenar este vacío de la normatividad ambiental, sin embargo estos criterios interinos no tienen la formalidad jurídica para hacerlos realmente aplicables.

De acuerdo a los datos presentados en el Informe 1995-2000 de PROFEPA, en México se tienen identificados 61 sitios contaminados por los elementos que se incluyen en la presente Norma, por lo que es necesario la emisión de la misma para dar claridad y certeza jurídica a los particulares que requieran remediar sitios contaminados.

La presente Norma Oficial Mexicana, establece diferentes alternativas para determinar la concentración objetivo a la cual se debe remediar un suelo. Estas opciones incluyen las concentraciones de referencia (totales y solubles) que esta Norma presenta, la determinación de concentraciones de fondo del suelo, el cálculo de concentraciones específicas conforme a las características propias del sitio y de concentraciones basadas en la biodisponibilidad de los contaminantes.

En virtud de que los elementos regulados pueden estar presentes en el suelo de manera natural y en ocasiones en concentraciones tales que pueden representar un riesgo para la salud de la población humana o de los ecosistemas, es importante establecer criterios para determinar la contaminación antropogénica en suelos y en su caso las concentraciones de remediación. En el ámbito internacional estos criterios toman como base los valores de fondo y las evaluaciones de riesgo a la salud o ambiental.

Cuando las concentraciones de estos elementos en un suelo específico son mayores que las denominadas concentraciones de referencia, se pueden realizar estudios particulares para determinar las concentraciones específicas en suelos, que no representen un riesgo mayor. Estos estudios particulares determinan la movilidad y biodisponibilidad de los elementos normados y los parámetros de exposición reales en el sitio evaluado, a partir de las características propias del suelo en estudio.

En virtud de la heterogeneidad estructural prevaleciente en el sector industrial en México, en términos de tamaño, tipo y dimensiones de las empresas, y con la finalidad de atender situaciones específicas presentes en cada uno de estos sectores, la Norma se estructuró considerando dos escenarios: a) empresas cuya extensión afectada es menor o igual a 1000 m² y b) empresas con extensiones de afectación mayores a 1000 m². El primer escenario aplica generalmente para accidentes, emergencias o eventos de contaminación que deben resolverse inmediatamente y que de acuerdo con la experiencia registrada por las empresas, en la mayoría de los casos el área contaminada es menor a los 1000 m². Con base en las dimensiones de la superficie y la inminencia de riesgo, se deben aplicar criterios generales de remediación, los cuales no requerirán de estudios o procesos de toma de decisiones que impliquen retraso en los tiempos de respuesta. En el segundo escenario, que aplica generalmente a eventos contaminantes que se presentan de manera deliberada o fortuita, continua o súbita, en extensiones mayores a los 1000 m², es necesario conocer cómo se presentó el derrame, descarga, filtración, depósito o transferencia del contaminante al suelo y de éste a algún receptor. Para ello se debe desarrollar un modelo conceptual que permita identificar la presencia de población humana potencialmente expuesta, la(s) fuente(s) de contaminación, los mecanismos de liberación y de transporte de los contaminantes, así como las rutas y vías de exposición. Cabe mencionar, que estos escenarios no son excluyentes por tipo de evento.

Con la información del modelo conceptual, el responsable puede seleccionar entre cuatro opciones para establecer, una vez determinada la existencia de contaminación, la concentración objetivo de remediación:

1) Remediar hasta las concentraciones de referencia totales establecidas en la Tabla 1. Estas concentraciones se obtuvieron de la literatura internacional, en estudios realizados con base en la metodología de evaluación de riesgo a la salud, para evaluar y remediar sitios contaminados. En el cálculo se emplearon valores de toxicidad con factores de exposición estándar. Estas concentraciones de referencia que se consideran protegen al ser humano, se basan en rutas de exposición directas para las cuales se han desarrollado métodos, modelos y supuestos específicos, bajo condiciones particulares de uso de suelo y no consideran impactos al acuífero o ecológicos.

2) Remediar hasta las concentraciones de fondo. Para ello se obtendrá el valor de las concentraciones de los elementos normados que se encuentran de manera natural en el sitio o su entorno.

3) Remediar hasta concentraciones específicas totales: Aplicable cuando existe población humana potencialmente expuesta a algún(os) contaminante(s). Para su obtención se debe llevar a cabo un estudio de evaluación de riesgo a la salud, conforme a una metodología reconocida por la comunidad científica internacional y establecer dichas concentraciones específicas.

4) Remediar hasta las concentraciones de referencia de la fracción soluble establecidas en la Tabla 2. Aplicable cuando no existe población humana potencialmente expuesta. Estas concentraciones tienen como fundamento científico el que la fracción geodisponible que en este documento se le denomina "soluble", corresponde a iones solubles partículas de tamaño pequeño (<0.45 micrómetros), que pueden moverse a través de los poros del suelo y subsuelo, y representar un riesgo potencial para los cuerpos de agua y por lo tanto al medio ambiente. La Tabla 2, que presenta las concentraciones de referencia de contaminantes

solubles, se refiere a la concentración “soluble” en el lixiviado equivalente al 10% de las concentraciones máximas permisibles para residuos, de la Tabla 5 de la NOM-052-ECOL-1993.¹ En este apartado, se deben también evaluar las concentraciones totales en suelos cuyas concentraciones solubles sean bajas y no requieran remediarse. Cuando estas concentraciones totales rebasen los valores de la Tabla 3, se deben tomar acciones preventivas para evitar su dispersión eólica a otras áreas donde por las condiciones del suelo, puedan solubilizarse.²

Con base en lo anterior, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y la Secretaría de Salud procedieron a elaborar la presente Norma Oficial Mexicana que establece criterios para determinar concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y/o vanadio.

1. Objetivo

La presente Norma Oficial Mexicana establece criterios para el muestreo, caracterización y determinación de concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio; así como los criterios de remediación.

2. Campo de aplicación

Esta Norma Oficial Mexicana es de observancia obligatoria para todas aquellas personas físicas y morales que hayan contaminado suelos con materiales o residuos que contengan arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio.

3. Referencias

Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 13 de septiembre de 2004.

Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 24 de octubre de 2002.

4. Definiciones

Para los efectos de esta Norma Oficial Mexicana se consideran las definiciones contenidas en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, Ley de Aguas Nacionales, Ley General de Salud, y sus Reglamentos, así como las siguientes:

4.1 Bioaccesibilidad: fracción soluble de un elemento químico contenido en el suelo determinado a partir de un estudio in vitro.

4.2 Concentración específica total (CE_T): masa del elemento químico regulado por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida, que se calcula de manera particular para un suelo, por encima de la cual se considera existe un riesgo a la salud de los seres humanos en las condiciones ambientales de transporte y exposición específicas de un sitio.

4.3 Concentración de fondo total (CF_T): masa del elemento químico regulado por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida, que se encuentra en un suelo de manera natural.

4.4 Concentración de fondo soluble (CF_S): masa del elemento químico regulado por unidad de volumen de la solución extractante, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida, que se encuentra en un suelo de manera natural.

4.5 Concentración inicial total (CI_T): masa del elemento químico regulado por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida.

¹ La revisión del Código Federal de Regulaciones de los Estados Unidos de América de 1998 (CFR 1998) indica que los suelos que están contaminados con elementos potencialmente tóxicos deben de ser tratados antes de ser dispuestos en el terreno de tal manera que se logre reducir en un 90% la concentración soluble del lixiviado obtenido mediante la prueba TCLP (Sec. 268.49 c.1B).

² CD_T Concentraciones totales de elementos normados cuando hay dispersión (erosión eólica o hídrica). Las CD_T se calculan multiplicando los niveles de referencia internacionales para concentraciones totales de elementos que no representan riesgo para el ambiente (NRA_T) por un factor de dispersión (FD). Aplicando la fórmula (2), se obtiene un FD = 80, asumiendo que se dispersa un 10% del suelo, y que una superficie de una hectárea de suelo contaminado afecta 8 hectáreas de suelo de los alrededores. La masa de suelo afectable y la masa de suelo contaminado se calcula con un espesor de 0.05 m y una densidad de 1 ton/m³.

$$CD_T = FD * NRA_T \dots\dots\dots(1)$$

$$FD = (\text{masa suelo afectable/masa suelo contaminado}) * \% \text{ de suelo dispersable} \dots\dots(2)$$

$$FD \text{ elementos normados} = (8 * 500 \text{ ton}/500 \text{ ton}) * 10 \% = 80 \dots\dots\dots(3)$$

4.6 Concentración inicial soluble (CIS): masa del elemento químico regulado por unidad de volumen de la solución extractante, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida.

4.7 Concentración objetivo total: masa del elemento químico regulado por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida, que se selecciona para remediar un suelo mediante alguno de los procedimientos establecidos en la presente Norma y que pueden ser: CR_T, CF_T o CE_T.

4.8 Concentración objetivo soluble: masa del elemento químico regulado por unidad de volumen de la solución extractante, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida, que se selecciona para remediar un suelo cuando no hay población humana potencialmente expuesta y que corresponde a CR_S + CF_S.

4.9 Concentración de referencia soluble (CR_S): masa del elemento químico regulado por unidad de volumen de la solución extractante, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida, que sumada a la concentración de fondo de la misma fracción, representa el valor máximo por encima de la cual existe riesgo para el medio ambiente.

4.10 Concentración de referencia total (CR_T): masa del elemento químico regulado por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida, por encima de la cual se considera existe riesgo de que se generen efectos adversos para la salud.

4.11 Concentración total: masa del elemento químico regulado por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida, extraído del suelo por digestión (ácida o alcalina) de acuerdo al método especificado en esta Norma.

4.12 Concentración soluble: masa del elemento químico regulado por unidad de volumen de la solución extractante, expresada en términos del Sistema General de Unidades de Medida, determinada de acuerdo al método de extracción especificado en esta Norma.

4.13 Controles institucionales: restricciones administrativas en el uso o acceso a un sitio o instalación, para reducir o eliminar la exposición potencial a los elementos normados presentes en el suelo.

4.14 Elementos normados (EN): los elementos químicos regulados en esta Norma Oficial Mexicana que son arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio.

4.15 Fuente de contaminación: toda aquella instalación, equipo, depósito o proceso que emite contaminantes que se depositan en el suelo, de manera deliberada o fortuita, continua o súbita.

4.16 Mecanismo de liberación: proceso físico, químico o biológico mediante el cual se hacen disponibles los contaminantes que se encuentran en la fase sólida del suelo.

4.17 Mecanismo de transporte: proceso físico mediante el cual los contaminantes migran hacia el suelo o del suelo hacia otro medio.

4.18 Modelo conceptual: herramienta que permite la representación escrita o esquemática de las condiciones prevalcientes en un sitio y que muestra la distribución de los contaminantes, los mecanismos de transporte y liberación de contaminantes y en la que se infieren las posibles rutas y vías de exposición, así como los receptores potenciales.

4.19 Población humana potencialmente expuesta: comunidad situada en la proximidad o dentro de un sitio contaminado, que puede entrar en contacto con sustancias o compuestos de origen antropogénico presentes en el medio ambiente, susceptibles de ocasionar efectos adversos en la salud.

4.20 Ruta de exposición: transporte eólico o hídrico que sigue el contaminante desde la fuente de contaminación hasta el organismo receptor.

4.21 Secretarías: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y Secretaría de Salud.

4.22 Suelo: material de origen natural no consolidado compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos. Se incluyen suelos alterados por actividades antropogénicas y que han perdido parte o el total de sus características.

4.23 Vía de exposición: proceso por el cual el contaminante entra en contacto directo con el cuerpo, tejidos o barreras de intercambio del organismo receptor, por ejemplo, ingestión, inhalación y absorción dérmica.

5. Especificaciones

5.1 Especificaciones generales para extensiones menores o iguales a 1,000 m².

5.1.1. Cuando el suelo que se presume contaminado tiene una superficie menor o igual a 1,000 m², el responsable puede proceder a remediar a las concentraciones de referencia totales (CR_T) señaladas en la Tabla 1 o seguir cualquiera de las metodologías descritas en la presente Norma para determinar la concentración objetivo para remediar.

TABLA 1.- Concentraciones de referencia totales (CR_T) por tipo de uso de suelo.		
Contaminante	Uso agrícola/residencial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1600	20000
Plomo	400	750
Selenio	390	5100
Talio	5.2	67
Vanadio	550	7200

NOTA:

- En caso de que se presenten diversos usos del suelo en un sitio, debe considerarse el uso que predomine.
- Cuando en los programas de ordenamiento ecológico y de desarrollo urbano no estén establecidos los usos de suelo, se usará el valor residencial.
- La Norma no aplica a los tramos delimitados por los derechos de vía.

5.2 Especificaciones generales para extensiones mayores a 1,000 m² con presencia de contaminantes.

5.2.1 Se debe desarrollar un modelo conceptual con base en las especificaciones establecidas en el numeral 5.3.

5.2.2 Con base en el modelo conceptual se debe determinar la existencia, origen, naturaleza y extensión de la contaminación por uno o más de los siguientes elementos: arsénico, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio, así como los receptores potenciales de la contaminación.

5.2.3 Cuando se determine que existe transporte vertical de contaminantes, se debe identificar la presencia de acuíferos vulnerables, con base en la metodología establecida en el Anexo Normativo 2 de la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003.

5.2.4 De conformidad con el modelo conceptual se debe determinar si hay población humana potencialmente expuesta.

5.2.4.1 Si hay población humana potencialmente expuesta y no hay un acuífero vulnerable se debe proceder de acuerdo a lo señalado en el numeral 5.4.

5.2.4.2 Si hay población humana potencialmente expuesta y hay un acuífero vulnerable se debe proceder de acuerdo a lo señalado en el numeral 5.4.7.

5.2.4.3. Si no hay población humana potencialmente expuesta se debe proceder de acuerdo a lo señalado en el numeral 5.5.

5.3. Desarrollo del Modelo Conceptual

5.3.1 Con base en la información documental y de campo sobre el sitio, se debe desarrollar una hipótesis que de manera gráfica, tabular o funcional, represente el fenómeno de contaminación.

5.3.2 El desarrollo del modelo conceptual debe utilizar como guía la metodología establecida en el Apéndice Normativo A y considerar para el estudio del sitio, la información que de manera enunciativa se indica en la Tabla 1 del mismo Anexo.

5.3.3 El modelo conceptual debe determinar lo siguiente:

- a. Fuente de contaminación del suelo.
- b. Los mecanismos de liberación de los contaminantes.
- c. Los mecanismos de transporte.
- d. Las rutas de exposición.
- e. Las vías de exposición.

5.3.4 El modelo conceptual debe actualizarse y complementarse con base en la información que se obtenga en los diferentes estudios y análisis que se realicen, así como con la caracterización del sitio. El proceso concluye en el momento en que se determine la concentración objetivo, o en su caso, cuando se concluya de acuerdo con lo que establece la presente Norma, que no es necesario llevar a cabo la remediación.

5.4. Selección de la Concentración de Remediación para Sitios con Población Humana Potencialmente Expuesta y Procedimiento para su Determinación.

5.4.1 El responsable debe efectuar un muestreo exploratorio conforme se establece en el Apéndice Normativo B y aplicar a las muestras de suelo los métodos analíticos descritos en el Apéndice Normativo C. Los resultados obtenidos corresponderán a las concentraciones iniciales totales (CI_T) de los elementos normados.

5.4.2 Un suelo puede representar un riesgo para la salud de las personas, cuando al menos una de las concentraciones de los elementos regulados en esta norma se encuentre por arriba de las concentraciones de referencia totales, ($CI_T > CR_T$), establecidas en la Tabla 1. Cuando las concentraciones iniciales sean menores o iguales a las concentraciones de referencia, ($CI_T \leq CR_T$), se considerará que el suelo no requiere de remediación.

5.4.3 Cuando las concentraciones iniciales totales son mayores a las concentraciones de referencia totales, ($CI_T > CR_T$), la persona física o moral responsable de la contaminación debe elegir la concentración objetivo de remediación, a través de alguna de las siguientes alternativas:

- a. Que la concentración total de los contaminantes en el suelo sea igual o inferior a las concentraciones de referencia (Tabla 1).
- b. Que la concentración total de los contaminantes en el suelo sea igual o inferior a las concentraciones de fondo expresadas analíticamente como totales (CF_T), las cuales deberán ser determinadas como lo establece el numeral 5.4.6.
- c. Que la concentración total de los contaminantes en el suelo sea igual o inferior a las concentraciones específicas totales (CE_T), las cuales se deben determinar de acuerdo con lo establecido en el numeral 5.4.7.

5.4.4 Una vez definida la concentración objetivo, el primer paso es delimitar el área y estimar el espesor del suelo contaminado, para lo cual se realizará un muestreo de detalle de acuerdo al Apéndice Normativo B.

5.4.5 Determinación de Concentraciones Objetivo con base en Concentraciones de Referencia Totales (CR_T).

5.4.5.1 Un suelo requiere implementar acciones de remediación cuando las concentraciones iniciales totales sean superiores a las de referencia totales. ($CI_T > CR_T$).

5.4.6 Determinación de Concentraciones Objetivo con base en Concentraciones de Fondo Totales (CF_T).

5.4.6.1 Para determinar las concentraciones de fondo totales (CF_T) de la localidad, se debe proceder de acuerdo a la técnica de muestreo establecida en el numeral 2.2 del Apéndice Normativo B y la determinación analítica del Apéndice Normativo C. Se tomará como concentración de fondo la media de la población cuando los valores obtenidos presenten una distribución normal y la mediana de la misma para una distribución diferente.

5.4.6.2 Cuando las concentraciones iniciales totales obtenidas en el muestreo exploratorio sean mayores a las concentraciones de fondo totales de al menos uno de los elementos en estudio, ($CI_T > CF_T$), y se elija como concentración objetivo la de fondo, el responsable debe implementar acciones de remediación.

5.4.6.3 Cuando las concentraciones iniciales totales en los suelos de los elementos regulados en esta norma, sean menores o iguales a las concentraciones de fondo, ($CI_T \leq CF_T$), el suelo no requiere de remediación.

5.4.7 Determinación de Concentraciones Objetivo con Base en Riesgo a la Salud (Concentraciones Específicas Totales: CE_T).

5.4.7.1 Para determinar las concentraciones específicas totales de los contaminantes en el sitio en estudio, el responsable de la contaminación debe llevar a cabo un estudio de evaluación de riesgo a la salud para aquellos elementos que contaminan el suelo, con base en la guía que las secretarías emitan o mediante la aplicación de una metodología reconocida por la comunidad científica internacional de las señaladas en la bibliografía, que mejor se ajuste al sitio y a la problemática en estudio.

5.4.7.2 En el caso de contaminación por plomo, el responsable podrá optar por realizar una evaluación de la bioaccesibilidad en sustitución del estudio señalado en el numeral 5.4.7.1, conforme se establece a continuación:

- a. Calcular el valor de la concentración específica (CE_T) aplicando la siguiente ecuación:

$$CE_T = CR_T/BA \dots\dots\dots (ec. 1)$$

En donde:

CE_T = concentración específica con base en riesgo a la salud

CR_T = concentración de referencia total señalada en la Tabla 1

BA = factor de bioaccesibilidad.

- b. El factor de bioaccesibilidad (BA), se debe obtener conforme al método de prueba establecido en el Apéndice Normativo D.
- c. Cuando exista la posibilidad de que el suelo potencialmente contaminado dé lugar a la exposición de la población por otras vías de exposición diferentes de la ingestión de suelo, deben identificarse las rutas de exposición a través de las cuales se da este contacto, y llevarse a cabo acciones preventivas para interrumpir esas rutas de exposición en tanto se lleva a cabo la remediación.

5.4.7.3 Un suelo requiere de acciones de remediación cuando las concentraciones iniciales totales de los elementos normados sean mayores a las concentraciones específicas totales ($CI_T > CE_T$). En caso contrario, ($CI_T \leq CE_T$), no es necesario implementar acciones de remediación.

5.5 Determinación de Concentración Objetivo para Sitios sin Población Humana Potencialmente Expuesta.

5.5.1 En los casos que el modelo conceptual determine que no existe población humana potencialmente expuesta, el responsable puede optar por:

5.5.1.1 Llevar a cabo una evaluación de riesgo ambiental para aquellos elementos que contaminan el suelo, con base en una metodología reconocida por la comunidad científica internacional de las señaladas en la Bibliografía, que mejor se ajuste al sitio y a la problemática en estudio; o

5.5.1.2 Medir las fracciones solubles de los elementos cuyas concentraciones puedan afectar y contaminar el medio ambiente, mediante el siguiente procedimiento:

5.5.1.2.1 Efectuar un muestreo exploratorio y de fondo del área de estudio y de los alrededores conforme al Apéndice Normativo B.

5.5.1.2.2 Obtener la determinación analítica de las concentraciones totales y solubles con base en los métodos descritos en el Apéndice Normativo C.

Los resultados analíticos deben aportar:

- a. Las concentraciones iniciales totales (CI_T);
- b. Las concentraciones iniciales solubles (CI_S), y
- c. Las concentraciones de fondo solubles (CF_S).

5.5.1.2.3 Sumar las concentraciones de fondo solubles (CF_S) a las concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CR_S) establecidas en la Tabla 2.

5.5.1.2.4 Cuando las concentraciones iniciales de la fracción soluble (CI_S) sean mayores a los valores obtenidos con la suma del numeral 5.5.1.2.3, ($CI_S > CR_S + CF_S$), se debe proceder a efectuar un muestreo a detalle en el sitio para delimitar el área y estimar el espesor del suelo contaminado.

TABLA 2.- Concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CR_S)	
Contaminante	Concentración (mg/L)
Arsénico	0.500
Berilio	0.075

Cadmio	0.100
Mercurio	0.020
Níquel	0.500
Plomo	0.500
Selenio	0.100
Talio	0.192
Vanadio	0.371

En el caso de cromo hexavalente, se aplicarán los siguientes criterios:

- a. Cuando el acuífero no es vulnerable, el valor de CI (soluble, adsorbida y precipitada), se debe obtener de aplicar el método descrito en el Apéndice Normativo C, sección C.2.2, el que expresado en mg/kg, deberá ser menor o igual al valor de CR_T señalado en la Tabla 1 para suelos de uso agrícola/residencial.
- b. Cuando el acuífero sea vulnerable, el valor de CI (soluble, adsorbida y precipitada), se debe obtener de aplicar el método descrito en el Apéndice Normativo C, sección C.2.2, el que expresado en mg/L deberá ser menor o igual a 2 mg/L.

5.5.1.2.5 Una vez delimitada el área se debe proceder a remediar las zonas contaminadas. Dicha remediación tendrá como concentración objetivo la suma de las concentraciones de referencia solubles y de fondo soluble (CR_S + CF_S).

5.5.1.2.6 Cuando las concentraciones iniciales solubles sean menores a los valores obtenidos en el numeral 5.5.1.2.3 ($CI_S \leq CR_S + CF_S$) y las concentraciones iniciales totales superen las concentraciones totales por dispersión eólica³ establecidas en la Tabla 3, ($CI_T > CD_T$), se deben implementar medidas que eviten la dispersión eólica de los suelos.

TABLA 3.- Concentraciones por Dispersión Eólica Totales (CD_T)	
Contaminante	Concentración (mg/kg)
Arsénico	960
Berilio	320
Cadmio	112
Cromo VI	510
Mercurio	528
Níquel	4000
Plomo	5600
Selenio	80
Talio	80
Vanadio	10400

5.6 Criterios para la remediación de suelos.

5.6.1 La remediación tiene por objeto la disminución de la concentración de los contaminantes o el control de los mismos dentro de parámetros que no pongan en riesgo a la salud y al ambiente, lo cual se puede llevar a cabo a través de:

- a. Disminuir las concentraciones de los contaminantes de manera permanente.
- b. Disminuir la bioaccesibilidad y/o solubilidad de los contaminantes.
- c. Evitar la dispersión de los contaminantes en el ambiente.
- d. El establecimiento de controles institucionales.

5.6.2 Los residuos y lixiviados que puedan ser generados durante el tratamiento del suelo contaminado deben manejarse conforme a la legislación vigente.

³ Las concentraciones totales por dispersión eólica corresponden a las concentraciones medidas en la fuente de contaminación.

5.6.3 La remediación se debe llevar a cabo conforme la legislación vigente.

6. Evaluación de la conformidad

La evaluación de la conformidad de la presente Norma Oficial Mexicana se realizará de acuerdo a lo dispuesto por la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y su Reglamento, además de lo siguiente:

6.1 El procedimiento para la evaluación de la conformidad podrá ser llevado a cabo por las Unidades de Verificación (UV's) y los laboratorios acreditados y aprobados, y en ausencia de éstos la evaluación se realizará por parte de las autoridades competentes. En el caso de que se utilice la "metodología de evaluación de riesgo a la salud", será la Secretaría de Salud quien deberá verificar la determinación de las concentraciones específicas de remediación.

6.2 Durante la visita de evaluación, la UV o la autoridad competente comprobarán que se mantiene el cumplimiento de las disposiciones de la presente Norma:

6.2.1 La Secretaría reconocerá las determinaciones analíticas que hayan sido muestreadas y analizadas por un laboratorio acreditado y aprobado conforme a las disposiciones legales aplicables, y de acuerdo a los métodos establecidos en los anexos C y D de la presente Norma.

7. Procedimiento para la evaluación de la conformidad

7.1 Mediante visita al sitio contaminado, se deberá corroborar la ubicación del mismo y el área de la superficie afectada, a través de la medición directa del sitio con instrumentos diseñados para tal efecto, con una confiabilidad mínima del 95%.

7.2 Cuando se trate de superficies menores o iguales a 1000 m², se debe constatar la naturaleza del evento, y que la determinación de los contaminantes en el sitio, se haya realizado con base en:

- a. La toma de muestras conforme a lo establecido en el Apéndice Normativo B y en específico en los procedimientos descritos en el numeral 2.1, en caso de áreas no urbanas, o 2.4, en caso de áreas urbanas;
- b. El análisis de las muestras recabadas conforme a las técnicas y metodologías establecidas en el Apéndice Normativo C para cada elemento y Apéndice Normativo D para plomo.

7.3 Cuando se trate de superficies mayores a 1000 m², se debe constatar:

7.3.1 Que el modelo conceptual desarrollado corresponda al sitio afectado y se haya realizado bajo los lineamientos establecidos en el numeral 5.3 y conforme al Apéndice Normativo A.

7.3.2 Que la determinación de los contaminantes en el sitio, se haya realizado con base en:

- a. La toma de muestras conforme a lo establecido en el Apéndice Normativo B y en específico en los procedimientos descritos en el numeral 2.1, en caso de áreas no urbanas, o 2.4, en caso de áreas urbanas;
- b. El análisis de las muestras recabadas conforme a los criterios, métodos y técnicas analíticas establecidas en el Apéndice Normativo C para cada elemento y Apéndice Normativo D para plomo.

7.3.3 Que la determinación de acuíferos vulnerables se haya llevado a cabo con base en la metodología establecida en el Anexo Normativo 2 de la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003

7.3.4 Que el cálculo de las concentraciones objetivo se efectuó conforme a las metodologías establecidas en esta Norma Oficial Mexicana.

7.3.5 Que se haya cumplido con las reglas de decisión establecidas en los numerales 5.4.5.1, 5.4.6.2, 5.4.7.3, 5.5.1.2.4 y 5.5.1.2.5.

8. Grado de concordancia con normas y lineamientos internacionales y con las normas mexicanas tomadas como base para su elaboración

Esta Norma Oficial Mexicana no concuerda con norma internacional alguna, ni norma mexicana por no existir al momento de su elaboración.

9. Bibliografía

ASTM (American Society of Testing and Materials) (1995) Standard Guide for Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites. E1739-95. Pennsylvania. (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (1995). Guía de acciones correctivas aplicable a sitios con derrame de hidrocarburos. E1739-95. Pennsylvania).

ASTM (American Society of Testing and Materials). Standard Guide for Developing Conceptual Site Models for Contaminated Sites. E1689-95. (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales. Guía para el desarrollo del modelo conceptual para sitios contaminados. E1689-95.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1992). Evaluación de Riesgos en Salud por la Exposición de Residuos Peligrosos. Traducción del Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. México.

Canadian Council of Ministers of the Environment. (1999). Summary of a protocol for the derivation of environmental and human health soil quality guidelines. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health. Canada. (Consejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente (1999). Resumen de un protocolo para la obtención de las guías ambientales y de salud humana sobre calidad del suelo. Guías canadienses de calidad de suelo para la protección del medio ambiente y la salud humana. Canadá).

Canadian Council of Ministers of the Environment. (1999). Guidance manual for developing site specific soil quality remediation objectives for contaminated sites in Canada. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health. Canada. (Consejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente (1999). Guía para el desarrollo de objetivos específicos de remediación de suelos en sitios contaminados en Canadá. Guías canadienses de calidad de suelo para la protección del medio ambiente y la salud humana. Canadá).

Commonwealth of Australia. (1999). Contaminated Sites. Best Practice Environmental Management in Mining. Environment Australia. (Commonwealth de Australia. (1999). Sitios contaminados. Las mejores prácticas para el manejo ambiental en minería. Medio Ambiente Australia).

DOD Environmental Technology Transfer Committee (1994). Remediation Technologies. Screening Matrix and Reference Guide. Federal Remediation Technologies Round Table. U.S.A. (Comité de transferencia de tecnología ambiental. Tecnologías de remediación. Matriz de evaluación y guía de referencia. Mesa Redonda de Tecnologías Federales de Remediación. E.U.A.).

GSI (Groundwater Services Inc.) (1999). RBCA Tool Kit for Chemical Releases v. 1.2. Texas. (GSI (Servicios de Aguas Subterráneas, Inc.) (1999). RBCA Herramientas para liberación de sustancias químicas. v. 1.2. Texas).

GSI (Groundwater Services Inc.) (2000). RBCA Tool Kit for Chemical Releases v. 1.3a. Texas. (GSI (Servicios de Aguas Subterráneas, Inc.) (1999). RBCA Herramientas para liberación de sustancias químicas. v. 1.3a. Texas).

ICME (1999). Guide to data gathering systems for risk assessment of metals and metal compounds. (ICME (1999) Guía de sistemas para la recopilación de datos de valoración de riesgo de metales y sus compuestos).

Innovative Technology Summary Reports (1999). Smart Sampling™. Subsurface contaminant focus area. Prepared for U.S. Department of Energy. (Reportes Sumarios de Tecnologías Novedosas (1999). Muestreo Inteligente™. Área de concentración de contaminantes en el subsuelo. Preparado para el Departamento de Energía de los Estados Unidos).

Ministere de L'aménagement du territoire et de L'environnement (1998). Gestion des sites (potentiellement) pollués. Version 1. France. (Ministerio de la Administración del Territorio y del Medio Ambiente (1998). Gestión de sitios (potencialmente) contaminados. Versión 1. Francia).

National Environmental Policy Institute. (2000). Assessing the bioavailability of metals in soil for use in human health risk assessments. USA. (Instituto Nacional de Políticas Ambientales. (2000). Evaluación de la biodisponibilidad de metales en suelo para la valoración de riesgo a la salud. E.U.A.).

NRC (National Research Council) 1983. Risk Assessment in the Federal Government: Managing the Process. National Academy Press. Washington, D.C. (Consejo Nacional de Investigación 1983. Evaluación del Riesgo en el Gobierno Federal: Administrando el Proceso).

National Academy Press. Washington, D.C. (Parametrix, Inc. (1995). Persistence, bioaccumulation and toxicity of metals and metals compounds. 1st publ. ICME.). (Parametrix, Inc. (1995) Persistencia, bioacumulación y toxicidad de metales y sus compuestos. 1era. edición. ICME.).

U.S. Department of Energy, Environmental Restoration Project (1999). Screening level ecological risk assessment methods. Environmental Cleanup Program. Los Alamos National Laboratory. University of California. (Proyecto de restauración ambiental. Métodos para la evaluación del riesgo ecológico de nivel de investigación. Laboratorio Nacional Los Alamos, Universidad de California, Departamento de Energía de los Estados Unidos).

U.S. Department of Transport. RAIS (2000). Glossary of useful terms found in risk assessment, embamb, health physics and waste management reports. (Departamento del Transporte de los Estados Unidos. RAIS

(2000). Glosario de términos frecuentemente empleados en evaluación de riesgo, "embamb", salud física y reportes de manejo de residuos).

U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I --Human Health Evaluation Manual, Part A. Final. Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. Guía del superfondo para evaluación de riesgo. Manual de evaluación a la salud humana. Volumen I, parte A). <http://www.epa.gov/superfund/programs/risk/ragsa/index.htm>

U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (s/a). Ground Water Contamination and Methodology. U.S.EPA Office of Research and Development. Technomic Publishing Co. Pennsylvania. 84-86. (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. Contaminación Aguas Subterráneas y Metodología. US EPA Oficina de Investigación y Desarrollo. Technomic Publishing Co. Pennsylvania. 84-86).

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency) (1996). Soil Screening Guidance: User's Guide. Appendix C. Pub 9355.4-23. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington D.C. (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (1996). Guía para el tamiz o cribado del suelo. Manual del usuario, Apéndice C. Pub. 9355.4-23. Oficina de residuos sólidos y respuesta a emergencias. Washington D.C.). <http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/attachc.pdf>

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency) (Nov. 2003). Guidance for developing ecological soil screening levels. OSWER Directive. 9285.7-55 (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Nov. 2003). Guía para desarrollar niveles de limpieza ecológicos en suelos OSWER Directive. 9285.7-55).

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency) (2001). Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (2001). Guía suplementaria para desarrollar niveles de limpieza de suelos en sitios del Superfondo).

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency) (2000a). List of Substances on IRIS (Integrated Risk Information System). (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (2000a). Lista de sustancias en el sistema IRIS (Sistema Integral de Información de Riesgo). <http://www.epa.gov/iris/subst/index.html>

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency) (2000b). EPA Region III RBC Table 04/13/2000. <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/riskmenu.htm>. (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (2000b). Tabla 04/13/2000 EPA Región III RBC).

<http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/riskmenu.htm>

U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency) (2002). EPA Region 9 PRGs Tables. (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (2002). Tablas de los PRGs EPA Región 9). <http://www.epa.gov/region9/waste/sfund/prg/files/02table.pdf>

U.S.EPA (1993). Wildlife exposure factor handbook. Office of Health and Environmental Assessment. (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. Manual de factores de exposición de la vida salvaje. Oficina de Evaluación de Salud y Medio Ambiente).

USEPA (2002). Soil calculations. (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (2002). Cálculos en suelos.) www.epa.gov/region9/waste/sfund/prg/files/02soils.pdf

U.S. Navy and Marine Corps. Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities. 2000. (Guía para incorporar ajustes de bioaccesibilidad en la salud humana y evaluación de riesgo ecológico en las instalaciones de la Marina de los Estados Unidos. 2000).

Waste Management Act. Contaminated Sites Regulation. (1997). Province of British Columbia. Canada. (Ley para el Manejo de Residuos. Regulación de Sitios Contaminados. (1997). Provincia de Columbia Británica, Canadá).

10. Observancia de esta norma

La vigilancia del cumplimiento de la presente Norma Oficial Mexicana corresponde a la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, por conducto de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente y a la Secretaría de Salud, a través de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios, de conformidad con las Bases de Colaboración que celebren, mismas que se publicarán en el Diario Oficial de la Federación en misma fecha de publicación de esta Norma Oficial Mexicana. El personal de estas secretarías realizará los trabajos de inspección y vigilancia que sean necesarios, dentro del ámbito de sus respectivas competencias. Las violaciones a la misma se sancionarán en los términos de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos y Ley General de Salud, y demás ordenamientos jurídicos aplicables.

TRANSITORIOS

PRIMERO.- La presente Norma Oficial Mexicana entrará en vigor a los sesenta días naturales siguientes de su publicación en el Diario Oficial de la Federación.

SEGUNDO.- Provéase la publicación de este proyecto de Norma Oficial Mexicana en el Diario Oficial de la Federación.

México, Distrito Federal, a los veintinueve días del mes de julio de dos mil cinco.- El Subsecretario de Fomento y Normatividad Ambiental de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Medio Ambiente y Recursos Naturales, **José Ramón Ardavín Ituarte.-** Rúbrica.- El Comisionado Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios de la Secretaría de Salud y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, **Ernesto Enríquez Rubio.-** Rúbrica.

APENDICE NORMATIVO A: MODELO CONCEPTUAL

I. Introducción y conceptos básicos.

Un modelo conceptual es la representación esquemática de un sistema ambiental y de los procesos físicos, químicos y biológicos que determinan el transporte de los contaminantes desde la fuente de emisión hacia los diversos medios ambientales y de ahí a los posibles receptores del sistema representado.

En las ciencias ambientales, el modelo conceptual es una herramienta muy útil para representar de manera clara y concisa el desarrollo de un evento de contaminación ambiental.

Cuando se trabaja en la remediación de suelos contaminados, el modelo conceptual resulta ser una herramienta indispensable para definir la extensión de la afectación con base en el riesgo potencial de exposición a organismos vivos presentes en un sitio.

El modelo conceptual como apoyo en la remediación de suelos contaminados tiene los siguientes objetivos:

1. Identificar la forma en que los contaminantes pueden llegar de la fuente de emisión a los organismos vivos, incluidos los seres humanos.
2. Identificar las áreas de muestreo.
3. Determinar la necesidad de llevar a cabo evaluaciones de riesgo a la salud o ecológicas, a fin de delimitar las zonas que requieran ser remediadas.
4. Identificar los casos en que será necesario implementar medidas correctivas inmediatas, a fin de interrumpir las rutas de exposición para eliminar o disminuir el riesgo a los organismos receptores.

Los elementos que definen a un modelo conceptual y que deben ser desarrollados para la determinación del grado de contaminación de un sitio son:

1. Caracterización del sitio.
2. Identificación de los contaminantes.
3. Identificación de los mecanismos de liberación y transporte de contaminantes.
4. Identificación de posibles receptores y rutas de exposición.
5. Identificación de vías de exposición.
6. Integración y representación del modelo.

II. Desarrollo del modelo conceptual

El modelo conceptual se inicia con el planteamiento de una hipótesis preliminar sobre las posibles rutas que los contaminantes pueden seguir desde la fuente de emisión hasta los organismos receptores y la forma en que dichos contaminantes ingresan al organismo, es decir, las vías de exposición (véase Figura 1). El modelo se va afinando conforme se profundiza en los datos y análisis de las variables del modelo, lo que permite ratificar, modificar o desechar la hipótesis inicial. Esto es, el modelo se desarrolla y afina en un proceso iterativo, en el que se va agregando información que permita determinar con mayor precisión los mecanismos de liberación, transporte y exposición en el sitio en estudio.

El desarrollo del modelo conceptual termina cuando se ha agotado la información disponible y se tiene conocimiento de las rutas y vías de exposición.

A continuación se describen las actividades básicas para el desarrollo del Modelo Conceptual.

OBSERVE DIAGRAMA DE FLUJO EN EL ARCHIVO.PDF

Figura 1. Proceso iterativo para la conformación de un Modelo Conceptual confiable

1. Caracterización del sitio.

Esta actividad tiene como objetivo conocer las características físicas, climáticas, biológicas y socioeconómicas del sitio en estudio presuntamente contaminado que puedan ser importantes o determinantes en la definición de rutas y vías de exposición.

La caracterización del sitio, requiere de información documental y de campo sobre diversos parámetros, los cuales pueden variar dependiendo de la complejidad del sitio. En la tabla 1 se presenta de manera enunciativa, algunos de los elementos y parámetros ambientales que deben ser empleados en la caracterización; dicha tabla presenta los requerimientos de información para el estudio del sitio.

Cuando los datos sobre el sitio y la hipótesis inicial indiquen posibles rutas de exposición hacia seres humanos, la información recopilada y analizada debe de enfocarse hacia este aspecto; en caso de que no exista población humana potencialmente expuesta, el modelo habrá de identificar la exposición de especies vegetales o animales. Aun cuando los ecosistemas dependen de la convivencia y equilibrio de las especies que lo integran, es difícil determinar la posible afectación de todas las especies, por lo que se sugiere obtener una lista taxonómica de las especies mayores en la cadena trófica del sitio en estudio, con el fin de determinar su vulnerabilidad ante la exposición a los contaminantes regulados por esta norma.

2. Identificación de los contaminantes normados.

Una vez analizada la información documental y de campo, y obtenido resultados de los análisis de suelos muestreados, se establece el origen, naturaleza y distribución de los contaminantes presentes en el sitio en estudio. Con base en esta información se podrán identificar los mecanismos de liberación y transporte.

En un plano o croquis del sitio se deben ubicar las zonas en las que se encuentran los contaminantes.

Esta actividad y la indicada en el numeral 1, se desarrollan simultáneamente y de su análisis conjunto se revisa la hipótesis inicial para corroborar si la distribución de los contaminantes se ajusta a lo considerado en un inicio, en lo que se refiere a la(s) fuente(s) de contaminación.

3. Identificación de los mecanismos de liberación y transporte.

Con esta actividad se busca determinar cómo los contaminantes pueden ser transferidos de la fuente de emisión al suelo y de éste hacia el aire o el agua lo que permitirá conocer la(s) ruta(s) de transporte.

Los mecanismos de liberación -procesos químicos o biológicos mediante los cuales los contaminantes son liberados del suelo hacia otros medios- se determinan identificando los procesos que permiten que los contaminantes “abandonen” el suelo, entendido éste como una fuente secundaria de contaminación, para después pasar a otro medio como puede ser el agua. Como ejemplo de un mecanismo de liberación químico está la presencia de lluvias ácidas, que desencadenan un proceso de solubilización y lixiviación de los contaminantes hacia aguas subterráneas; un ejemplo de un proceso biológico es la acidificación de suelos por ciertas especies de plantas a causa de la presencia de contaminantes.

En el caso de mecanismos de transporte -procesos físicos en el que los contaminantes migran en el suelo o del suelo hacia otro medio-, un ejemplo puede ser el arrastre por aguas pluviales o por erosión eólica, que trasladen los contaminantes del suelo hacia otros medios.

La identificación de mecanismos de liberación y transporte de contaminantes hacia organismos receptores, es fundamental para determinar el impacto de la contaminación. De no identificarse algún mecanismo u organismo receptor, el desarrollo del modelo conceptual debe concluir en este punto.

Al terminar estas actividades se puede revisar nuevamente la hipótesis inicial para, en su caso, corregirla o desechar posibles rutas de exposición planteadas al inicio.

4. Identificación de los posibles receptores y las rutas de exposición.

Con base en los datos de la caracterización del sitio y la identificación de los contaminantes, la existencia de mecanismos de liberación y transporte, y cuando sea posible con el apoyo de modelos de simulación o en su caso la experiencia del equipo que esté desarrollando el modelo, se debe inferir si los contaminantes pueden llegar a algún receptor por aire, agua o suelo.

Los receptores pueden ser poblaciones humanas o biológicas.

Con base en los ejemplos del numeral 3, es posible inferir que los contaminantes que migraron al acuífero sean ingeridos por una población humana, al extraer agua de éste para su consumo; en este caso la ruta de exposición es suelo-acuífero-humano o de manera más detallada suelo (lixiviación)-acuífero-pozo-humano.

Como se puede ver, una ruta de exposición completa sólo puede existir si se presentan los elementos ya mencionados: medio contaminado, mecanismos de liberación, mecanismos de transporte y puntos de contacto. Una ruta de exposición se considera que se encuentra incompleta cuando falta alguno de los elementos anteriores.

Durante la realización de estos estudios es importante determinar la posibilidad de que estos elementos ocurran en tiempo presente o a futuro.

La Figura 2 muestra una representación pictográfica de un escenario de estudio.

5. Identificación de vías de exposición.

Las vías de exposición -proceso por el cual el contaminante entra en contacto directo con el organismo receptor-, pueden ser:

- a. Ingestión: los contaminantes ingresan al organismo por vía oral. Por ejemplo la ingesta accidental o habitual de suelo por niños.
- b. Inhalación: los contaminantes ingresan al organismo por las vías respiratorias. Por ejemplo, respirar aire con polvo proveniente de un suelo contaminado.
- c. Contacto dérmico: los contaminantes ingresan al organismo a través de la piel. Por ejemplo, por contacto constante y prolongado con aguas contaminadas.

La evaluación de riesgos a la salud es función de las vías de exposición, de ahí la importancia en la identificación de las mismas.

6. Integración y representación del problema.

La información de los numerales 1 al 5 debe analizarse en su conjunto para poder representar el modelo que sea acorde a las condiciones de la realidad.

La figura 3 muestra un ejemplo de Modelo Conceptual en donde se ha plasmado el resultado del análisis de los elementos arriba descritos para un caso de contaminación, el cual se interpreta de la siguiente manera:

- a. La caracterización del sitio ha permitido identificar las actividades antropogénicas o naturales en la zona así como las características del sitio. Las fuentes primarias de contaminación se han identificado así como los contaminantes de interés.
- b. Mediante muestreos en suelo se ha identificado la presencia del contaminante y se tiene ya una primera idea de la extensión de la contaminación en el sitio.
- c. A partir de la caracterización del sitio y muestreos se identificaron los mecanismos de transporte viables: por escurrimientos de agua hacia sedimentos de aguas superficiales; por infiltraciones y percolaciones hacia mantos de agua subterránea; y, acarreamiento del contaminante por efecto del viento. Esos nuevos depósitos de los contaminantes se convirtieron en fuentes secundarias de contaminación.

- d. A partir de las fuentes secundarias se identificaron mecanismos secundarios de liberación en donde por efectos de lixiviación, se genera contaminación de aguas subterráneas.

Después de hacer un análisis de toda la información generada, se obtuvieron los siguientes resultados:

Riesgo en aguas superficiales:

- Afectación a la salud humana al ponerse en contacto (contacto dérmico) con este medio.
- Riesgo por ingestión en el caso de animales, algunos de ellos de consumo humano, como los patos y otras aves de la región.

Riesgo en aguas subterráneas:

- Riesgo a la salud humana por la ingestión de agua de pozos contaminados con el agua subterránea.

Riesgo en suelo:

- Riesgo a la salud humana por contacto dérmico con el suelo contaminado o por ingestión del suelo tanto por parte de humanos (principalmente niños) como de animales.

Riesgo por dispersión eólica de contaminantes:

- Riesgo a la salud humana y animal, vía de inhalación.

En todos los casos se puede presentar riesgo a la salud humana por consumo de vegetales locales, por la contaminación de cultivos de tubérculos y forrajes.

OBSERVE IMAGEN EN EL ARCHIVO.PDF

Figura 2. Conceptualización del escenario en el sitio de estudio

OBSERVE IMAGEN EN EL ARCHIVO.PDF

Figura 3. Ejemplo de un Modelo Conceptual conteniendo la potencialidad de riesgos a la salud o al ambiente en un evento de contaminación de suelo.

TABLA 1. Información para la caracterización del sitio.

	AREA TEMATICA	INFORMACION
Identificación de los contaminantes esenciales.	Origen de la contaminación. Descripción del proceso o evento generador de la contaminación; especificar infraestructura de operación.	<ul style="list-style-type: none"> ■ Punto(s) de emisión. ■ Sustancia(s) involucrada(s). ■ Fecha y duración. ■ Proceso que generó la contaminación. ■ Otras posibles fuentes de contaminación del evento. ■ Modelación de la migración de la contaminación desde el origen al sitio.
	Ubicación espacial de la contaminación. Determinar las coordenadas geodésicas en que se encuentra el sitio afectado ⁴ .	<ul style="list-style-type: none"> ■ Observación de campo. ■ Muestreo exploratorio. ■ Muestreo de fondo ■ Muestreo de detalle ■ Simulación de proceso de contaminación. ■ Mediciones de calidad del aire y agua
Caracterización	Topografía	<ul style="list-style-type: none"> ■ Cartografía INEGI⁶. ■ Levantamiento topográfico

⁴ De conformidad con lo dispuesto en el Acuerdo que reforma y adiciona las normas técnicas para levantamientos geodésicos, publicadas al 1o. de abril de 1985.

⁵ Describir el relieve del sitio, altitud, tipos de roca y minerales existentes, tipos de suelos predominantes en la región, yacimientos minerales, clima de la región, precipitación pluvial media anual de la región y principales regiones hidrológicas.

⁶ Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI).

	Edafología	<ul style="list-style-type: none"> ■ Cartografía INEGI. ■ Perfiles de suelo⁷. ■ Muestreo de fondo. ■ Medición de pH, conductividad eléctrica y textura.⁸ ■ Determinación de capacidad de intercambio iónico. ● Coeficiente de difusividad.
	Hidrología superficial	<ul style="list-style-type: none"> ■ Observación en campo de patrones de escurrimiento. ■ Cartografía INEGI ■ Calidad del agua registrada por CNA⁹. ■ Usos del agua de acuerdo a CNA. ■ Análisis de calidad del agua. ■ Levantamiento in situ de usos del agua. ■ Identificación de descargas de aguas residuales "externas" y determinación de su calidad.
	Hidrología subterránea	<ul style="list-style-type: none"> ■ Observación de pozos en campo ■ Datos de CNA sobre calidad del acuífero ■ Cartografía INEGI ■ Determinación de nivel freático en campo. ■ Ubicación espacial del acuífero. ■ Determinación de vulnerabilidad
Características Climáticas	Patrones de viento	<ul style="list-style-type: none"> ■ Cartografía INEGI. ■ Datos de estaciones climatológicas cercanas. ■ Medición y observación in situ.
	Velocidad de viento	<ul style="list-style-type: none"> ■ Cartografía INEGI. ■ Datos de CNA Medición in situ.
	Precipitación pluvial	<ul style="list-style-type: none"> ■ Cartografía INEGI. ■ Datos de CNA. ■ Medición in situ.
	Eventos catastróficos	<ul style="list-style-type: none"> ■ Datos INEGI y CNA.
Características Biológicas ¹⁰	Flora y Fauna silvestres	<ul style="list-style-type: none"> ■ Información bibliográfica. ■ Conocimiento popular. ■ Muestreo y determinación de especies en campo y laboratorio.
	Cultivos y ganado	<ul style="list-style-type: none"> ■ Censo INEGI. ■ Observación de campo.
Características Socioeconómicas	Población	<ul style="list-style-type: none"> ■ Censo INEGI. ■ Levantamiento en campo.
	Mortalidad y morbilidad	<ul style="list-style-type: none"> ■ Censo INEGI. ■ Datos SSA. ■ Encuesta de campo.
	Hábitos higiénicos y alimenticios	<ul style="list-style-type: none"> ■ Encuesta de campo
	Uso previo del suelo	<ul style="list-style-type: none"> ■ Cartografía INEGI. ■ Investigación de campo.

⁷ Determinar la cantidad de materia orgánica, minerales y nutrientes en el suelo, así como, los horizontes existentes, con base en la nomenclatura internacional.

⁸ Para la textura del suelo determinar si se trata de limo, arcilla, arena o grava, el tamaño de partícula y consistencia. Se clasificará el suelo de acuerdo con lo establecido en el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS).

⁹ Comisión Nacional del Agua (CNA).

¹⁰ Describir la existencia estratos de vegetación, sus tipos y distribución; existencia de zonas de reserva ecológica; diversidad de flora y fauna típica y de la región; identificación de flora y fauna en peligro de extinción.

Uso actual	<ul style="list-style-type: none"> ■ Cartografía INEGI. ■ Planes estatales de desarrollo. ■ Plan de desarrollo municipal. ■ Levantamiento en campo. ■ Simulación de tendencias regionales.
Infraestructura para el aprovechamiento hidráulico	<ul style="list-style-type: none"> ■ Cartografía INEGI. ■ Observación en campo. ■ Levantamiento en campo.

APENDICE NORMATIVO B: MUESTREO

0. Objetivo

El objetivo de este Apéndice Normativo es establecer los procedimientos muestreo de suelos.

1. Criterios generales para el muestreo

- a. Las muestras se registrarán en campo indicando: localización, número de muestra, intervalo de profundidad y fecha de muestreo.
- b. Se evitará el uso de material y equipo metálico, en mal estado o deteriorado, así como el que contenga pintura como protección, dado que son fuente de contaminación con zinc, cadmio o plomo.
- c. Las herramientas de muestreo deben ser lavadas y secadas entre cada toma de muestra.
- d. La muestra debe ser almacenada en bolsas de polietileno. Cuando sea tamizada debe realizarse esa actividad con una malla de nylon.
- e. Toda la información concerniente al registro y muestreo den campo deberá ser anotada con tinta indeleble, en un libro de registro con hojas numeradas y foliadas.

2. Especificaciones para el muestreo

De acuerdo con las especificaciones establecidas en esta Norma, se establecen los siguientes tipos de muestreo para áreas mayores a 0.1 hectáreas.

2.1 Muestreo Exploratorio

2.2 Muestreo de Fondo

2.3 Muestreo de Detalle

2.4 Muestreo de Areas Urbanas

La cantidad de muestra a tomar debe ser suficiente para cumplir con los requerimientos de los métodos analíticos, de conservación de testigos y control de calidad establecidos en los apéndices normativos C y D.

2.1 Muestreo exploratorio en áreas no urbanas

2.1.1. Objetivo

Obtener las muestras de suelo representativas para establecer la distribución horizontal de la contaminación y valorar su posible migración vertical.

2.1.2 Procedimiento

El muestreo exploratorio se realiza en dos fases. En la primera, se toman muestras de suelo superficial y en la segunda, se toman muestras en perfiles de suelo (muestreo vertical).

a) Muestreo superficial

- Tipo de muestras: simple
- Número mínimo de muestras: en función de la superficie del sitio que se asume puede estar contaminado, conforme al modelo conceptual, y se indica en la Tabla A-1.
- Distribución de las muestras: a juicio de experto y de acuerdo al modelo conceptual.

b) Muestreo vertical

Se excavarán pozos para valorar la migración vertical de contaminantes. El tamaño de los pozos debe permitir el acceso al mismo del muestrero, y en caso necesario, se puede utilizar el hincado de un muestreador. Los requerimientos para el muestreo vertical son:

- Número mínimo de pozos: en función del área supuestamente contaminada y se indica en la Tabla A-1.
- Profundidad de los pozos: determinada por la profundidad del suelo; el fondo del pozo está limitado por la existencia de roca firme o la aparición de la zona de saturación de agua.
- Intervalos de muestreo: definidos por la estratigrafía del suelo (color, textura, y grado de compactación). Se debe tomar una muestra vertical continua por cada intervalo así definido.
- Distribución de los pozos: a juicio del experto y basado en el modelo conceptual.

2.2 Muestreo de fondo en áreas no urbanas

2.2.1 Objetivo

Obtener muestras representativas de los suelos fuera del área que se presume contaminada (sitio), que permitan determinar las concentraciones de los elementos normados en suelos no modificados por el ser humano. Con ello se definirán los niveles de fondo locales.

2.2.2 Procedimiento

El número de muestras debe ser suficiente de manera que permita definir la media o la mediana de acuerdo a lo establecido en el numeral 5.4.6.1 de la norma.

- Tipo de muestra: simple
- Número mínimo de muestras: 12 muestras por cada tipo de suelo
- Profundidad del muestreo: 0 a 5 cm a partir de la superficie
- Ubicación de las muestras: las muestras se deben ubicar en sitios que de acuerdo al modelo conceptual, no estén afectados por la actividad antropogénica evaluada, y cuyos suelos tengan una matriz mineralógica y valores de pH similares a la de los suelos de la zona de estudio. Si alrededor del sitio evaluado existen otras posibles fuentes de contaminación antropogénica, los sitios correspondientes a esa contaminación deberán ser evitados para el muestreo de fondo.

2.3 Muestreo de detalle en áreas no urbanas

2.3.1 Objetivo

Determinar el volumen de suelo contaminado de acuerdo a las concentraciones de remediación elegidas.

2.3.2 Procedimiento

a) Muestreo superficial en extensiones mayores a 0.1 has y menores a 1 hectárea ($0.1 < X < 1$ Ha).

- Tipo de muestra: Simple
- Número mínimo de muestras: conforme se indica en la Tabla A-2.

b) Muestreo superficial en extensiones mayores o iguales a 1 hectárea ($X \geq 1$ Ha).

Dividir por medio de figuras geométricas apropiadas de aproximadamente una hectárea, el área del sitio definida como "contaminada" con base en el criterio establecido en el numeral 5.3.3 del cuerpo de la Norma y en los resultados de la etapa del muestreo exploratorio. Para cada hectárea así definida, se deben tomar muestras conforme a los siguientes lineamientos:

- Tipo de muestras: compuestas. Cada muestra compuesta se constituye con al menos 5 muestras simples tomadas en tresbolillo (Figura A-1).
- Distribución y número de muestras: cada hectárea se dividirá en partes iguales. A cada parte corresponde una muestra compuesta.
- Número de partes por hectárea: en función de la superficie total contaminada, como se indica en la Tabla A.2. Para superficies mayores a 24 hectáreas el número de partes por hectárea es constante y es de 2,

- Profundidad de muestreo:
 - Para uso de suelo residencial e industrial, la profundidad debe ser de 0 a 5 cm. a partir de la superficie.
 - Para uso de suelo agrícola y forestal la profundidad debe ser de 0 a 30 cm. a partir de la superficie.

c) Muestreo Vertical

Cuando los resultados de los análisis químicos de las muestras tomadas en los perfiles de suelo del muestreo vertical durante la etapa exploratoria, numeral 2.1.2 b), indiquen que puede existir migración vertical de los contaminantes, se deben tomar muestras por medio de pozos en cortes verticales hasta la profundidad a la que el muestreo exploratorio haya indicado valores iguales o menores a los niveles de fondo, de referencia, de solubles, o bien hasta que se alcance roca firme o el nivel de saturación de agua.

- Tipo de muestras: simples. Se deben tomar muestras continuas en intervalos homogéneos definidos por la estratigrafía del suelo.
- Número de muestras: el número de muestras por pozo debe ser igual a la cantidad de intervalos definidos por la estratigrafía del suelo.
- Número de pozos: el número de pozos a realizar y muestrear se indica en la Tabla A-2, y está determinado en función del área total contaminada.
- Distribución de los pozos: la distribución de los pozos está en función de los resultados analíticos de las muestras superficiales y a juicio del experto.
- Obtención de la muestra: las muestras se pueden tomar por medio de pozos verticales que permitan el acceso al mismo del muestreador o por medio del hincado de un muestreador.

Cuando el muestreo de detalle se efectúe como parte del esquema de remediación a concentraciones específicas totales, no es preciso efectuar ningún muestreo vertical adicional al exploratorio, salvo que conforme al modelo conceptual se identifiquen cuerpos de agua en riesgo.

2.4 Muestreo en Areas Urbanas

Los lineamientos que se requieren emplear para la distribución y número de muestras a tomar en Areas Urbanas son los mismos que se mencionan en los criterios generales establecidos en este anexo para el muestreo exploratorio y el muestreo a detalle. Las muestras deberán tomarse en suelos expuestos, aplicando los siguientes criterios específicos:

2.4.1 Muestreo Exploratorio

- a) Con base en la información del modelo conceptual y un mapa del área urbana, definir las áreas de muestreo de manera reticular, radial o cualquier otra que se especifica para el sitio.
- b) En función de la superficie a muestrear, determinar con base en la tabla A-1 el número de muestras a tomar.
- c) Distribuir, para cada área de muestreo y a juicio de experto, los puntos de muestreo procurando que se incluyan parques y jardines públicos, jardines particulares, cajetes y banquetas no cubiertas por concreto o materiales similares y calles no pavimentadas.
- d) Obtener el número de muestras para cada área de muestreo aplicando las conversiones indicadas en la Tabla A-3.

2.4.2 Muestreo de detalle

- a) Definir la superficie a muestrear sumando la superficie de las áreas de muestreo en las cuales se obtuvo al menos un valor por encima de las concentraciones de referencia establecidas en la norma.
- b) En función de la superficie a muestrear, determinar con base en la tabla A-2 el número de muestras a tomar.
- c) Distribuir, para cada área de muestreo y a juicio de experto, los puntos de muestreo procurando que se incluyan parques y jardines públicos, jardines particulares, jardineras, cajetes y banquetas no cubiertas por concreto o materiales similares y calles no pavimentadas.

d) Obtener el número de muestras para cada área de muestreo aplicando las conversiones indicadas en la Tabla A-3.

2.4.3 Muestreo de fondo

El número de muestras debe ser suficiente para que permita definir la media o la mediana de acuerdo a lo establecido en el numeral 5.4.6.1 de la norma.

- Tipo de muestra: simple.
- Número mínimo de muestras: 12 muestras por cada tipo de suelo.
- Profundidad del muestreo: 0 a 5 cm a partir de la superficie.
- Ubicación de las muestras: las muestras se deben de ubicar en sitios que de acuerdo al modelo conceptual, no estén afectados por la actividad antropogénica evaluada.

2.4.4 Profundidad de muestreo en Areas Urbanas

Las muestras en áreas urbanas deben ser tomadas en el intervalo de 0 a 5 cm.

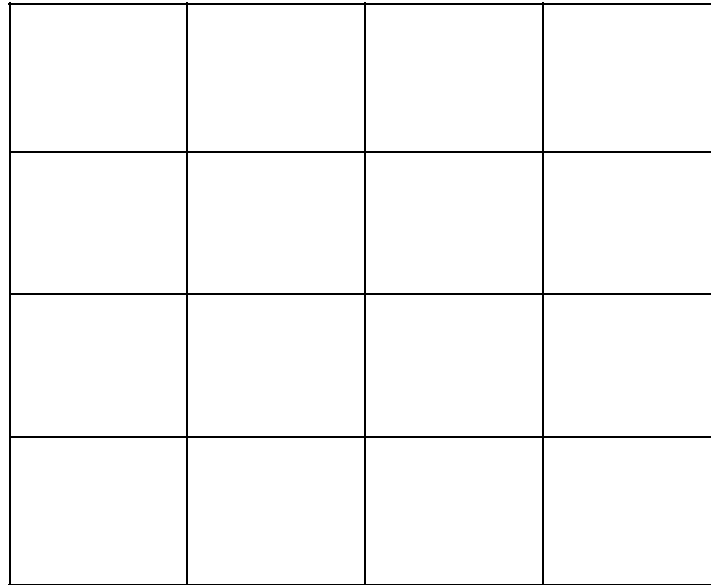


Figura A-1: Esquema de distribución en tresbolillo de los incrementos a tomar para la formación de una muestra compuesta.

OBSERVE IMAGEN EN EL ARCHIVO.PDF

TABLA A-2. MUESTREO DE DETALLE				
SUPERFICIE DEL SITIO SITIO CONTAMINADO (HAS.)		NUMERO DE PARTES POR HECTAREA	NUMERO MINIMO TOTAL DE MUESTRAS SUPERFICIALES (1)	NUMERO MINIMO DE POZOS VERTICALES
DE	A			
0.11	0.19		6	3
0.20	0.29		7	4
0.30	0.39		8	4
0.40	0.49		9	4
0.50	0.59		10	5
0.60	0.69		10	5
0.70	0.79		11	5
0.80	0.89		11	5
0.90	0.99		11	6
1	1.99	12	12	6
2	2.99	9	18	9
3	3.99	7	21	11
4	4.99	6	24	12
5	5.99	5	25	13
6	6.99	5	30	15
7	7.99	5	35	18
8	8.99	4	32	16
9	9.99	4	36	18
10	10.99	4	40	20
11	11.99	4	44	22
12	12.99	3	36	18
13	13.99	3	39	20
14	14.99	3	42	21
15	15.99	3	45	23
16	16.99	3	48	24
17	17.99	3	51	26
18	18.99	3	54	27
19	19.99	3	57	29
20	20.99	3	60	30
21	21.99	3	63	32
22	22.99	3	66	33
23	23.99	3	69	35
24	24.99	2	48	24
25	25.99	2	50	25
26	26.99	2	52	26
27	27.99	2	54	27
28	28.99	2	56	28
29	29.99	2	58	29
>30		2	2 veces el # Has	30

(1) Para superficies menores a 1 hectárea las muestras son simples, y para superficies mayores a 1 hectárea son muestras compuestas

TABLA A-3. MUESTREO EN AREAS URBANAS	
Tipo de punto de muestreo	Equivalencia de muestras
Parques y jardines públicos	Una muestra simple equivale a una muestra compuesta del número de muestras simples de acuerdo a superficie y tablas A-1 o A-2.
Jardines particulares	Una muestra simple de las tablas A-1 o A-2 equivale a una muestra compuesta de 5 muestras simples distribuidas de manera aleatoria en el jardín.
Jardineras, cajetes y banquetas no cubiertas.	Una muestra simple de las tablas A-1 o A-2 equivale a una muestra compuesta de seis muestras simples por cada 100 metros lineales.
Calles no pavimentadas.	Una muestra simple de las tablas A-1 o A-2 equivale a una muestra compuesta de seis muestras simples por cada 100 metros lineales de calle a muestrear.

APENDICE NORMATIVO C: METODOS ANALITICOS

OBJETIVO

Este anexo establece el procedimiento para la preparación de las muestras y los métodos analíticos necesarios para caracterizar los suelos de un sitio presuntamente contaminado por los elementos normados, o para la determinación de las concentraciones de fondo.

INDICE

- C.0** Consideraciones Generales. Manejo de las muestras y preparación
- C.1.** Medición de pH
- C.2.** Procesos de extracción y digestión de muestras
 - C.2.1** Extracción ácida por microondas
 - C.2.2** Digestión alcalina para cromo hexavalente
 - C.2.3** Extracción de solubles con agua en equilibrio con CO₂
- C.3** Métodos por espectrofotometría de absorción atómica
 - C.3.1.** Técnicas de análisis por absorción atómica
 - C.3.2.** Métodos analíticos para cada elemento por aspiración directa, vapor frío y generación de hidruros
 - C.3.2.1** Arsénico
 - As.2** Método por generación de hidruros
 - C.3.2.2** Berilio
 - Be.2** Método por aspiración directa
 - C.3.2.3** Cadmio
 - Cd. 2** Método por aspiración directa
 - C.3.2.4** Mercurio
 - Hg.2** Método de vapor frío
 - C.3.2.5** Níquel
 - Ni.2** Método por aspiración directa
 - C.3.2.6** Plomo
 - Pb.2** Método por aspiración directa
 - C.3.2.7** Selenio
 - Se.2** Método por generación de hidruros
 - C.3.2.8** Talio
 - Tl.2** Método por aspiración directa
 - Tl.3** Método por horno de grafito (HG)
 - C.3.2.9** Vanadio
 - V.2** Método por aspiración directa
 - V.3** Método por horno de grafito
- C.4** Método por espectrofotometría de emisión con plasma acoplado inductivamente
- C.5** Determinación colorimétrica de cromo VI

C.0 CONSIDERACIONES GENERALES. MANEJO DE LAS MUESTRAS Y PREPARACION

C.0.1 PRINCIPIO Y APLICACION

Aquí se describe la metodología para el manejo, transporte y preparación de las muestras de suelo antes de su ingreso al proceso analítico, o a su almacenamiento para posteriormente utilizarlo para el mismo propósito. Una vez obtenida la muestra de suelo debe ser llevada al laboratorio en donde deberá ser preparada, para posteriormente someterla a los procesos de análisis correspondientes. La preparación de la muestra es tan importante como el muestreo y análisis de la misma, ya que los errores cometidos en este proceso pueden invalidar el resultado del análisis químico. La preparación de la muestra de suelo incluye el traslado, recepción, registro, secado, molienda, tamizado, homogeneizado, y el almacenamiento para su conservación. Con el propósito de evitar la contaminación de la muestra de suelo y asegurar mayor precisión y exactitud en el resultado del análisis, la preparación de la muestra se deberá realizar en un lugar especial, limpio y libre de polvos. Aspectos a considerar al momento de coleccionar y preparar la muestra de suelo para analizar los elementos normados, EN:

- Debido a que los elementos a estudiar se encuentran generalmente a muy bajas concentraciones, el riesgo de contaminar con los diferentes dispositivos para coleccionar y preparar la muestra es relativamente alto.
- Se debe evitar el uso de material metálico en mal estado o deteriorado, así como el que contiene pintura como protección, dado que son fuente de contaminación de cadmio y plomo.
- La muestra debe ser almacenada en bolsas de polietileno. Cuando sea tamizada en el campo esta actividad debe realizarse con un tamiz de plástico o teflón con malla de nylon.

C.0.2 Material y equipo

- Etiquetas
- Mazo de madera
- Libreta de registro
- Tamices de acero inoxidable de malla 10, <2 mm
- Bolsas de polietileno grueso con capacidad para 4 kg

C.0.3 PROCEDIMIENTO

TRASLADO DE LA MUESTRA AL LABORATORIO.

a. Una vez obtenida la muestra en el campo (ver Apéndice Normativo B), ésta debe ser cuidadosamente mezclada y reducidas de tamaño las partículas más grandes.

b. Cada muestra debe ir acompañada de una identificación, donde se indique claramente su procedencia, nombre del interesado, profundidad de colecta, relieve, así como las determinaciones requeridas, según el propósito del estudio.

c. Durante el traslado es necesario evitar el efecto de factores como la humedad exterior, O₂, CO₂, luz, calor y otros materiales que puedan cambiar la naturaleza de la muestra.

d. Se debe evitar manejar la muestra con materiales que puedan contaminarla, como por ejemplo: recipientes que se oxiden, cintas adhesivas, etc.

RECEPCION Y REGISTRO.

a. Al llegar las muestras al laboratorio deberán registrarse con la identificación de campo y una lista de las determinaciones requeridas, incluyendo los métodos.

b. La identificación de campo de la muestra debe incluir los siguientes datos: **(a)** nombre del interesado; **(b)** procedencia; **(c)** fecha del muestreo; **(d)** número de submuestras; **(e)** profundidad de colecta; **(f)** pendiente del terreno.

c. El laboratorio asignará un número de registro a cada muestra, registro que conviene se realice con números seriados, para facilidad del manejo interno.

SECADO.

a. El secado se realiza con el propósito de facilitar el manejo de la muestra, mejorar la homogeneización y disminuir los cambios químicos indeseables.

b. Las muestras de suelo se secarán de preferencia al ambiente. El secado debe realizarse extendiendo la muestra de suelo sobre una superficie que no contamine. Debe secarse en charolas de acero inoxidable o aluminio.

c. La muestra debe extenderse sobre la charola logrando una profundidad inferior a 2.5 cm, colocarse a la sombra a una temperatura no mayor a 35°C y una humedad relativa entre 30 y 70%. Cuando se requiera por condiciones ambientales se pueden secar en una estufa a una temperatura no mayor de 35°C.

MOLIENDA.

a. Para realizar la molienda, con anticipación deben retirarse de la muestra las rocas y el material orgánico visible.

b. La molienda se realiza con un mazo de madera.

TAMIZADO.

a. El suelo molido se hace pasar por un tamiz con aberturas de 2 mm de diámetro (malla 10) de acero inoxidable. Este grado de fineza es conveniente para la mayoría de los análisis requeridos con el propósito de cuantificar los EN.

b. Una vez tamizado el material se separa 1.5 kg de suelo como muestra final, cantidad suficiente para realizar las determinaciones químicas y físicas que permitirán caracterizar el suelo.

HOMOGENEIZADO.

a. Este paso es necesario para evitar sesgo en la selección de la submuestra que va a ser destinada para las determinaciones analíticas.

b. El homogeneizado puede lograrse utilizando bolsas de polietileno (pueden ser las mismas donde estaban originalmente las muestras), haciendo girar la muestra en todas direcciones.

c. Tamizada y debidamente homogeneizada la muestra de suelo, se extraen la submuestras necesarias que vayan a ser utilizadas para cada una de las determinaciones analíticas. La reducción del tamaño de la muestra para su análisis deberá realizarse a través de un cuarteador tipo "riffle".

PESADO.

Esto debe realizarse con espátulas y con la ayuda de pinceles de pelo de camello para limpiar completamente la espátula. La submuestra extraída debe ser pesada con balanza de precisión, de preferencia con aproximación de 0.1%, con respecto a la magnitud de la pesada que se desea realizar.

ALMACENAMIENTO.

a. Una vez que se han separado las submuestras correspondientes, las muestras testigos deben almacenarse para posteriores comprobaciones u otros usos. Para esto pueden ser utilizadas las mismas bolsas de polietileno debidamente cerradas, para disminuir los cambios químicos.

b. Estos testigos deben permanecer cerrados y debidamente identificados. Para esto se recomienda conservar el número de registro del laboratorio, junto con el número de colecta del campo y demás información proveniente del mismo.

c. La muestra almacenada puede sufrir cambios lo cual debe tenerse presente para posteriores usos. En todo caso, es conveniente especificar si los resultados analíticos provienen de muestras recientes o con cierto tiempo de almacenamiento.

C.1 MEDICION DE pH

pH.1 METODO ANALITICO

Este método es un procedimiento electrométrico para la medición de pH en muestras de suelos.

pH.2 INTERFERENCIAS

- Muestras con niveles de pH > 10 puede dar lecturas incorrectas. Este error puede minimizarse utilizando un electrodo para bajo error de sodio.
- Muestras con valores de pH < 1 puede dar lecturas erróneas.
- Materiales aceitosos presentes en las muestras pueden afectar la superficie del electrodo y dar valores incorrectos.
- Fluctuaciones en la temperatura puede ocasionar errores en la medición.

pH.3 REACTIVOS.

- Agua reactivo: agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refiere a este tipo, a menos que se especifique otra cosa.
- Soluciones de calibración estándar comerciales certificadas.

pH.4 PROCEDIMIENTO

pH.4.1 CALIBRACION

Debido a la extensa variedad de medidores de pH y accesorios, los procedimientos de operación detallados no se incluyen. El instrumento, debe ser calibrado con un mínimo de dos puntos, la calibración inicial del potenciómetro debe de realizarse con las soluciones amortiguadoras de pH 4 y pH 7. Posteriormente, dependiendo del valor de la muestra, se deberá realizar una segunda calibración que abarquen el pH de la muestra con una diferencia aproximada de tres unidades de pH entre ellos (por ejemplo: si el valor de pH de la muestra es de 8.3 se calibra con estándares de 7.0 y 10.0). La calibración y la medición de pH deben realizarse a $25^{\circ}\text{C} \pm 1.0^{\circ}\text{C}$, es necesario repetir los ajustes de pH con las dos soluciones de calibración hasta que las lecturas se encuentren dentro de 2 unidades de pH del valor de la solución de calibración.

pH. 4.2 PREPARACION DE LA MUESTRA

Se pesan 20 g de muestra y se colocan en un vaso de precipitado (50 mL), se le agregan 20 mL de agua, se cubre y se agita durante 5 min. Diluciones adicionales son permitidas si se trabaja con suelos giroscópicos y sales u otras matrices problemáticas. La muestra se deja reposar durante 1 hora, para permitir sedimentar los sólidos o la solución puede filtrarse o centrifugarse.

pH. 4.3 MEDICION DEL pH

Sumergir el electrodo de vidrio en el recipiente que contiene la fase acuosa, y registrar el pH y la temperatura de la muestra. Es necesario lavar el electrodo con agua, antes de efectuar la siguiente medición. Si la temperatura de la muestra difiere por más de 2°C de la solución de reguladora, se deben corregir los valores de pH medidos.

pH. 4.4 REPORTE DE RESULTADOS

Reporte los resultados como "medición de pH de suelo en agua y la temperatura a la cual fue realizada la prueba (°C). Realizar la medición por triplicado y reportar el valor promedio y la desviación estándar.

C.2 PROCESOS DE EXTRACCION Y DIGESTION DE MUESTRAS

C.2.1 EXTRACCION ACIDA POR MICROONDAS

1.0 ALCANCES Y APLICACION.

1.1 Este método es aplicable para la digestión (extracción ácida asistida por microondas), para arsénico, berilio(*), cadmio, cromo(*), plomo, mercurio, níquel, selenio, talio y vanadio (*).

*Estos elementos requieren de adición de HCl para reproducir resultados equivalentes al método EPA 3050.

1.2 Los extractos producidos por este método son convenientes para el análisis por Absorción atómica de flama (AA), absorción atómica por horno de grafito (HG), absorción atómica por vapor frío, espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), y Espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Sin embargo, la adición de HCl puede limitar algunos métodos de detección, o incrementar las dificultades de detección con algunas técnicas. De acuerdo con los rápidos avances de la tecnología de microondas, consulte las instrucciones de su fabricante para obtener una guía sobre su sistema de digestión por microondas.

2.0 RESUMEN DEL METODO.

2.1 Una muestra representativa de 0.5 g o más se digiere en 10 mL de ácido nítrico concentrado, o alternativamente, 9 mL de ácido nítrico concentrado y 3 mL de ácido clorhídrico concentrado, por 10 minutos usando calentamiento por microondas con una unidad de microondas especial para laboratorio. La muestra y el (los) ácido(s) se colocan dentro de un recipiente de fluorocarbono (PFA o TFM), en jarras de cuarzo para microondas o vasos especiales para microondas. El recipiente se tapa y se calienta dentro de la unidad de microondas. Después se enfría, el contenido del recipiente se filtra, centrifuga o se permite que se sedimente, se diluye a volumen adecuado de acuerdo a la concentración esperada del analito y se analiza por el método correspondiente.

3.0 INTERFERENCIAS.

3.1 Materiales muy reactivos o volátiles pueden generar altas presiones debido a la generación de gases de la digestión. Esto puede causar la apertura de los recipientes con una pérdida potencial de muestra y/o analitos. La descomposición completa de algunos carbonatos, o muestras de base de carbono (materia orgánica), puede generar suficiente presión para provocar la apertura del recipiente si el tamaño de la muestra es mayor a 0.25 g. Recipientes de 120 mL con mecanismo para la liberación de presión, tienen un límite superior de 7.5 ± 0.7 atm (110 ± 10 psi).

3.2 Se pueden disolver por este método muchos tipos de muestra. Sin embargo, algunas muestras refractarias de matrices como cuarzo, silicatos, dióxido de titanio, alúmina y otros óxidos no pueden disolverse y en algunos casos pueden secuestrar elementos y por lo tanto son excluidos como mecanismos de transporte acuoso de contaminantes.

4.0 SEGURIDAD

4.1 La unidad de microondas debe resistir la corrosión y estar bien ventilada. Todos sus componentes electrónicos deben estar protegidos contra la corrosión para una operación segura.

Precaución. Hay muchas recomendaciones de seguridad y operación específicas para cada modelo y fabricante de los equipos de microondas empleados en laboratorios. Los analistas deben consultar el manual del equipo, el instructivo y literatura complementaria apropiada para una operación segura del equipo de microondas y sus recipientes.

4.2 El método requiere esencialmente materiales resistentes y transparentes a las microondas (polímeros fluorocarbonados como el PFA o TFM), para contener los ácidos y las muestras. El volumen interno del recipiente debe de ser de por lo menos de 45 mL, y debe resistir una presión mínima de 30 atm (435 psi), adicionalmente debe tener capacidad para aliviar la presión. Es necesaria la inspección de rutina de los recipientes para su uso seguro.

La combinación de reactivos (ácido nítrico - ácido clorhídrico) genera mayor presión que al emplear sólo ácido nítrico. Durante la descomposición de una muestra de sedimento con un bajo contenido orgánico pueden alcanzarse presiones superiores a 24 atm, cuando se usa la mezcla de ácidos.

Otro tema de seguridad concierne al uso de recipientes sellados sin aliviadores de presión. La temperatura es la variable más importante de control de la reacción. Para obtener temperaturas elevadas se requiere de presión, pero debe ser contenida de una manera segura. Solamente los recipientes de fluorocarbono (PFA y TFM) o cuarzo con mecanismos aliviadores de presión, o contenedores con paredes de dichos materiales y aliviadores de presión se consideran aceptables.

Precaución: Los laboratorios no deben usar hornos de microondas tipo doméstico, o recipientes sin sistemas de alivio de presión, ya que su aplicación no es segura. Se requiere el uso de un sistema de digestión de microondas grado laboratorio para seguir este método en condiciones seguras.

5.0 APARATOS Y MATERIALES.

5.1 Requisitos de aparato de microondas.

5.1.1 Los requisitos de optimización de la temperatura para un sistema de descomposición por microondas requieren un sensor con resolución de $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ y ajuste automático de la potencia del campo de microondas de 2 segundos. Los sensores de temperatura deben ser exactos dentro del intervalo de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Debe ser capaz de reproducir un perfil de temperatura y proveer un intervalo de potencia nominal de 600 hasta 1200W.

5.1.2 La exactitud del sistema de medición de la temperatura debe ser validado periódicamente (Consulte el instructivo del fabricante acerca del procedimiento específico de calibración del sensor de temperatura).

5.2 Matraz volumétrico, con capacidad de 50 o 100 mL o equivalente, clase A o verificado.

5.3 Papel filtro, cualitativo o equivalente.

5.4 Embudo para filtración, vidrio o polipropileno desechable.

5.5 Balanza analítica de capacidad apropiada y resolución adecuada a los objetivos de calidad de los datos.

6.0 REACTIVOS.

6.1 Todos los ácidos utilizados deben ser destilados a sub-ebullición, con el fin de minimizar los niveles de contaminación de metales en el blanco. Se pueden usar otros grados de ácidos, siempre y cuando se evalúe y valide su desempeño para asegurar que los reactivos son de pureza suficiente para permitir su uso sin dañar la exactitud de la determinación. Si la pureza del reactivo es cuestionable, el reactivo deberá ser analizado para determinar el nivel de impurezas. El blanco de reactivos debe de ser menor al límite de detección (LD) para poder ser usado.

6.1.1 Acido nítrico concentrado (HNO_3). Es necesario determinar su nivel de impurezas. Sólo puede ser usado si el blanco del método es menor al límite de detección.

6.1.2 Acido clorhídrico concentrado (HCl). Debe determinarse su nivel de impurezas. Sólo puede ser usado si el blanco del método es menor al límite de detección.

6.2 Agua reactivo: agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refieren a este tipo, a menos que se especifique otra cosa. El agua reactivo debe de ser libre de interferencias.

7.0 COLECCION DE LAS MUESTRAS, PRESERVACION Y MANEJO.

7.1 Todas las muestras deben de ser colectadas de acuerdo al anexo normativo B de esta Norma.

7.2 Las muestras deben de ser refrigeradas y analizadas tan rápido como sea posible.

8.0 CONTROL DE CALIDAD.

8.1 Todos los datos de control de calidad deben mantenerse y estar disponibles para referencia o inspección por un periodo de tres años. Este método está restringido para ser usado por un analista experimentado o bajo supervisión del mismo.

8.2 Se deben procesar rutinariamente muestras duplicadas. Una muestra duplicada debe ser procesada en cada lote analítico o cada 20 muestras aproximadamente. Se debe preparar una muestra duplicada para cada tipo de matriz.

8.3 Se deben incluir muestras de materiales de referencia con cada grupo de muestras procesadas o cada 20 muestras. Siempre se debe incluir un material de referencia cuando se analice una matriz nueva.

8.4 Calibrar y validar periódicamente, la exactitud del sistema de medición de temperatura usado en el control de equipo de microondas.

9.0 CALIBRACION Y ESTANDARIZACION.

Calibración es la normalización y reproducción de la intensidad de campo de microondas que permite que reactivos y energía se acoplen para reproducir y repetir las condiciones. Este balance del calor de reactivos y pérdida de calor por los recipientes y el equipo dependen de la retención del calor y de las características específicas del recipiente. La medición del poder de calentamiento se evalúa de forma que el poder absoluto en W pueda transferirse de una unidad de microondas a otra. La calibración se emplea para controlar la reacción que requiere del balance de la potencia de salida, energía asociada, y pérdida de calor para reproducir un perfil de calentamiento.

Si el equipo de microondas emplea un control de temperatura de retro alimentación capaz de replicar las especificaciones de ejecución del método, se puede omitir el procedimiento de calibración. En el caso en que sea necesaria la calibración del equipo de microondas por el usuario se debe consultar el instructivo proporcionado por el fabricante y literatura relacionada complementaria.

10.0 PROCEDIMIENTO.

10.1 El control de la temperatura del microondas de recipiente cerrado provee el principal control de retroalimentación del mecanismo de optimización del método. El control del método requiere de un sensor de temperatura en uno o más recipientes durante la descomposición completa. El sistema de digestión debe medir la temperatura dentro de un intervalo de $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ y permitir el ajuste de la potencia de salida de las microondas dentro de 2 segundos.

10.2 Todos los recipientes para digestión y volumétricos deben de ser lavados cuidadosamente con ácido y enjuagados con agua. Cuando se haga un cambio repentino entre muestras de alta concentración a muestras de baja concentración, todos los recipientes deben limpiarse con ácido clorhídrico (1:1) (a más de 80°C y un poco menos que la ebullición) por un mínimo de dos horas seguido por ácido nítrico caliente (1:1) (a más de 80°C y menor a la ebullición) por un mínimo de dos horas, se enjuagan con agua y secan en un ambiente limpio. Este procedimiento de limpieza se debe de aplicar antes de usar los recipientes de digestión cuando se desconoce el uso previo de los mismos o cuando se sospeche de una contaminación cruzada. El material volumétrico para digestión y los recipientes de almacenaje se deben lavar con ácidos más diluidos (aproximadamente 10% V/V) apropiados para los plásticos usados y después se enjuagan con agua y secan en un ambiente limpio.

10.3 Digestión de la muestra.

10.3.1 Previo al pesado de la muestra seguir las instrucciones de preparación de la misma indicados en el numeral C.0 de este anexo pesar una muestra bien homogeneizada con resolución de 0.001 g dentro de un recipiente apropiado para la digestión, la válvula, la tapa y el ensamble. Emplee inicialmente no más de 0.250 g y no más de 0.500 g para suelos contaminados con aceites.

10.3.2 Agregar 10 ± 0.1 mL de ácido nítrico concentrado, o 9 ± 0.1 mL de ácido nítrico y 3 ± 0.1 mL de ácido clorhídrico concentrados, dentro de una campana de extracción.

La adición de HCl puede limitar la técnica de detección o incrementar la dificultad del análisis en algunos sistemas.

Precaución: El HCl debe adicionarse en forma concentrada y no en combinación premezclada, ya que puede generar la evolución de gas cloro, u otros gases, resultantes de la solución ácida premezclada. Estos gases pueden reaccionar violentamente bajo calentamiento.

Precaución: Durante la digestión generalmente se producen óxidos tóxicos de nitrógeno y vapores de cloro. De manera que en todas las etapas en las que los recipientes deben abrirse, se deben de realizar dentro de un sistema apropiado. Los analistas deben usar guantes y máscaras de protección para seguridad personal.

Precaución: El empleo de un equipo de microondas con control por retroalimentación se requiere para controlar cualquier reacción imprevista que pueda ocurrir durante la lixiviación de las muestras de composición desconocida. La lixiviación de estas muestras puede requerir condiciones adicionales, como capacidades para mayor presión.

10.3.3 El analista debe estar atento a la ocurrencia de una reacción violenta, especialmente en muestras que contengan volátiles o especies orgánicas fácilmente oxidables. Cuando se digiera una matriz de este tipo, inicialmente no use más de 0.100 g de muestra. Si ocurre una reacción violenta tras la adición del reactivo, deje que la muestra se pre-digiera sin cubrir el recipiente hasta que cese. Por consideraciones de seguridad se puede agregar calor (por ejemplo, la rápida evolución de dióxido de carbono por descomposición de carbonatos, fácil oxidación de la materia orgánica, etc.). Una vez que la reacción haya cesado, la muestra puede continuar con su procedimiento. Sin embargo, si no ocurre alguna reacción apreciable, se prefiere usar 0.500 g de muestra.

10.3.4 Tapar el recipiente de acuerdo con las instrucciones del fabricante, pesar y registrar el peso del recipiente. Colocar los recipientes conforme el instructivo del aparato y cuando aplique, conectar los monitores de presión y temperatura a los recipientes de acuerdo con las especificaciones del proveedor.

10.3.5 Esta técnica es un método optimizado, diseñado para proporcionar lixiviados de muestras consistentes a través de condiciones específicas de reacción. El tiempo de irradiación (digestión) para cada grupo de muestras es de 10 minutos. La temperatura de cada muestra se puede elevar hasta $175 \pm 5^\circ\text{C}$ en aproximadamente 5.5 ± 0.25 minutos y mantenerse a $175 \pm 5^\circ\text{C}$ por 4.5 minutos. Cuando se utilice el sistema de retroalimentación, el número de muestras que pueden ser simultáneamente digeridas puede variar, de acuerdo con el perfil de calentamiento previamente especificado en esta sección (el número depende de la potencia de la unidad, el número de recipientes y las pérdidas de calor de los recipientes.)

La presión llegará a su punto máximo entre 5 y 10 minutos para muchas muestras. Si la presión excede el límite de presión de los recipientes, la presión debe reducirse en forma segura utilizando los mecanismos de alivio de los recipientes.

10.3.6 Al final del programa de microondas, los recipientes deben enfriarse por un mínimo de 5 minutos antes de sacarlos de la unidad de microondas. Cuando el recipiente se ha enfriado a temperatura ambiente, verifique que los sellos no estén rotos, pese y registre el peso de cada uno de los recipientes. Si la pérdida en peso de la muestra (antes y después de la digestión) excede 1% del peso de la muestra más los ácidos, descarte la muestra. Determine la razón de la pérdida de muestra. Estas se atribuyen típicamente a la pérdida de la integridad del sello de las muestras, un tiempo mayor a 10 minutos, una muestra muy grande, o condiciones impropias de calentamiento. Una vez que el origen de la pérdida se corrige, prepare una muestra nueva o coloque las muestras nuevamente para que la digestión se inicie como se indica en el punto 10.3.1.

10.3.7 Completar la digestión de la muestra destapando cuidadosamente y venteando cada recipiente dentro de una campana de extracción. Transferir la muestra a una botella lavada con ácido. Si la muestra digerida contiene partículas que puedan obstruir el nebulizador o interferir con la inyección de la muestra dentro del instrumento, se debe centrifugar (10.3.7.1), sedimentar (10.3.7.2) o filtrar (10.3.7.3).

10.3.7.1 Centrifugación: Centrifugar a 2,000-3,000 r.p.m. por 10 minutos.

10.3.7.2 Sedimentación: Si el material insoluble como SiO_2 , TiO_2 u otros óxidos refractarios, permanecen, permitir que la muestra permanezca estática hasta que los sobrenadantes sedimenten y la solución se vea clara.

10.3.7.3 Filtración: El aparato de filtración debe estar previamente y enjuagado con ácido nítrico (aproximadamente 10% V/V) y agua. Filtrar la muestra a través de filtros cualitativos a un recipiente previamente lavado con ácido.

10.3.8 Transfiera o decante la muestra a un recipiente volumétrico de vidrio, diluya la muestra digerida a un volumen conocido. El extracto ahora está listo para el análisis de metales usando los métodos indicados en este Anexo.

11.0 ANALISIS DE DATOS Y CALCULOS.

11.1 Cálculos: Las concentraciones determinadas se reportan con base en el peso actual de la muestra original.

Calcular la fracción de muestra seca como sigue:

$$\text{Fracción de muestra seca: } \frac{W_2 - W_3}{W_1 - W_3}$$

Donde:

W_1 = Peso total de muestra + recipiente, antes de secado, g

W_2 = Peso total de muestra + recipiente, después de secado, g

W_3 = Peso de recipiente vacío seco, g

11.2 Convertir la concentración del extracto obtenida desde el instrumento en mg/L a mg/kg sobre la base de muestra seca por:

$$\text{Concentración de Muestra} = \frac{(C) (V) (D)}{(W) (S)}$$

Donde:

C = Concentración en extracto (mg/L)

D = Factor de dilución

S = Fracción de muestra seca de la muestra (g/g)

V = Volumen del extracto mL x 0.001

W = Peso de la muestra extractada no secada, g x 0.001

C.2.2 DIGESTION ALCALINA PARA CROMO HEXAVALENTE.

1.0 ALCANCES Y APLICACIONES.

1.1 Este método es un procedimiento de digestión alcalina para la extracción de cromo hexavalente [Cr(VI)] de compuestos de cromo que se encuentra en forma soluble, adsorbida y precipitada suelos. Para cuantificar Cr(VI) total en una matriz sólida se deben de satisfacer tres criterios: **(1)** La solución de extracción debe de solubilizar todas las formas de Cr(VI), **(2)** Las condiciones de extracción no debe de inducir la reducción del Cr(VI) natural a Cr(III), y **(3)** El método no debe de causar la oxidación del Cr(III) a Cr(VI) contenido en las muestras. Este método reúne estos tres criterios para un amplio rango de matrices sólidas. Bajo las condiciones alcalinas de la extracción se presenta una mínima reducción del Cr(VI) o una mínima oxidación del Cr(III) natural.

2.0 RESUMEN DEL METODO.

2.1 Este método usa una digestión alcalina para solubilizar los compuestos que contengan: Cr(VI) insoluble en agua (con la excepción del cromato de bario en algunas matrices de suelo) y Cr(VI) solubles en agua, presentes en las muestras de suelos. El pH de las digestiones debe de ajustarse cuidadosamente durante el procedimiento de digestión. Si existe un cambio en el pH con respecto al especificado, será necesario que se vuelvan a digerir las muestras.

2.2 Las muestras son digeridas usando 0.28M Na₂CO₃/0.5M NaOH y calentando a 90-95°C por 60 minutos para disolver el Cr(VI) y para estabilizar su reducción a Cr(III).

2.3 La reacción de Cr(VI) con difenilcarbazida es el método más común y confiable para el análisis de Cr(VI) solubilizado en una digestión alcalina. El uso de difenilcarbazida ha sido establecido debidamente en el procedimiento colorimétrico (Ver método C.5). La difenilcarbazida es altamente selectiva para Cr(VI) y se encuentran pocas interferencias cuando se emplea una digestión alcalina.

3.0 INTERFERENCIAS.

3.1 Cuando se determina cromo Cr(VI) total en una muestra digerida, es conveniente determinar la tendencia del potencial de oxidación/reducción de cada muestra problema. Esto se puede realizar mediante la caracterización de cada muestra, a través de la medición de parámetros analíticos adicionales, tales como: pH y potencial de oxidación reducción (POR) La medición de POR y de temperatura se pueden realizar directamente en el suelo. El valor obtenido del POR, nos permite conocer el equilibrio oxidación/reducción, por lo cual es importante registrar la medición. El análisis de estos parámetros adicionales establece la tendencia de existencia o inexistencia de Cr(VI) en la muestra(s) no adicionadas y sirven de ayuda en la interpretación de los datos de control de calidad para establecer la recuperación de la matriz estándar adicionada, fuera de los criterios convencionalmente aceptados para metales totales.

3.2 Ciertas sustancias, no encontradas típicamente en digestiones alcalinas de suelos, pueden interferir en el método analítico de Cr(VI), esto puede suceder cuando existe una concentración alta de la sustancia de interferencia y cuando la concentración de cromo VI es baja. Para una discusión de agentes específicos que pueden interferir en la cuantificación del Cr(VI) referirse al método colorimétrico (Sección C.5 de este anexo).

3.3 Para suelos que contienen Cr(III) soluble en concentraciones mayores a cuatro veces el límite de Cr(VI) reportado por el laboratorio, los resultados obtenidos de Cr(VI) pueden ser erróneos debido a una posible oxidación inducida por el método. La adición de Mg²⁺ en el buffer de fosfato para la extracción alcalina ha demostrado que evita la oxidación del Cr(III). Si se emplea un método analítico para Cr(VI) que corrige la posible oxidación/reducción del Cr, entonces la adición de Mg²⁺ es opcional.

4.0 APARATOS Y MATERIALES.

4.1 Recipientes para digestión: vasos de vidrio de borosilicato o cuarzo con un volumen de 250 mL.

4.2 Probeta graduada: 100 mL o equivalente, clase A o verificada.

4.3 Matraces volumétricos: 100 y 1000 mL, con tapones o equivalente, clase A o verificados.

4.4 Bomba de vacío.

4.5 Filtros de membrana (0.45 µm). Preferentemente de celulosa o poli carbonato. Cuando se lleva a cabo la filtración por vacío, se debe de verificar que no se rompa la membrana por la presión.

4.6 Aparatos de calentamiento. Deben mantener la solución de digestión a 90-95°C con agitación continua o equivalente.

4.7 Pipetas volumétricas: clase A o verificadas, diferentes medidas, como sean necesarias.

4.8 Potenciómetro calibrado.

4.9 Balanza analítica calibrada.

4.10 Aditamento para la medición de la temperatura (con calibración trazable a NIST) capaz de medir más de 100°C (ejemplo: termómetro, sensor de IR, etc.).

4.11 Un aparato de agitación continua (ejemplo: agitador magnético, agitador motorizado, etc.), una para cada digestión que se está llevando a cabo.

5.0 REACTIVOS.

5.1 Agua reactivo: agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refieren a este tipo, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 MΩ-cm a 25°C y una conductividad ≤ 0,06 μS/cm a 25°C.

5.2 Acido Nítrico: 5.0M HNO₃, grado analítico o calidad espectrométrico. Almacene a 20 o 25°C en la oscuridad. No utilice HNO₃ concentrado para hacer la concentración de 5.0 M, si éste presenta vapores amarillos, esto es un indicativo de foto reducción del N O₃⁻ a NO₂, un agente reductor para el Cr(VI).

5.3 Carbonato de sodio: Na₂CO₃, anhidro, reactivo grado analítico. Almacene a 20-25°C en un recipiente tapado.

5.4 Hidróxido de sodio: NaOH, reactivo grado analítico. Almacenado a 20-25°C en un recipiente tapado.

5.5 Cloruro de Magnesio: MgCl₂ (anhidro) reactivo grado analítico. Una masa de 400 mg MgCl₂ es aproximadamente equivalente a 100 mg Mg²⁺. Almacene a 20-25°C, en un recipiente tapado.

5.6 Buffer de Fosfato.

5.6.1 K₂HPO₄: reactivo grado analítico.

5.6.2 KH₂PO₄: reactivo grado analítico.

5.6.3 0.5M K₂HPO₄/0.5 MKH₂PO₄ buffer a pH 7: disuelva 87.09 K₂HPO₄ y 68.04g de KH₂PO₄ en 700 mL de agua. Transfiera a un matraz volumétrico de 1L y afore al volumen.

5.7 Cromato de plomo: PbCrO₄, reactivo grado analítico. La matriz insoluble adicionada se prepara agregando 10-20 mg de PbCrO₄ a una alícuota de muestra por separado. Almacene a 20-25°C, en un recipiente cerrado.

5.8 Solución de digestión: disuelva 20.0 ± 0.05 g de NaOH y 30 ± 0.05 g de Na₂CO₃ en agua, en un matraz volumétrico de un litro y afore hasta la marca. Almacene la solución en un recipiente cerrado en una botella de polietileno a 20-25°C. Prepare una solución nueva cada mes. El pH de la solución de digestión debe de ser verificado antes de usarse. El pH debe de ser 11.5 o mayor, si no, descártelo.

5.8.1 Solución estándar de adición (100 mg/L Cr(VI)): Adicione 10.0 mL de la solución concentrada de K₂Cr₂O₇ (1000 mg/L Cr(VI)) (Sección 5.9) en un matraz volumétrico de 100 mL. Afore con agua hasta la marca y mezcle adecuadamente.

5.9 Dicromato de potasio, K₂Cr₂O₇, solución patón (1000 mg/L Cr(VI)): Disuelva 2.829g de K₂Cr₂O₇ seco (105°C), en agua en un matraz volumétrico de un litro y diluya hasta la marca. Alternativamente, se puede utilizar una solución de estándar certificada de 1000 mg/L Cr(VI). Almacene a 20-25°C en un recipiente cerrado para usar hasta por seis meses.

6.0 COLECCION DE LA MUESTRA, PRESERVACION Y MANEJO.

6.1 Las muestras deben de ser colectadas como se indica en el Apéndice Normativo B de esta Norma. Sin embargo, para suelos presuntamente contaminados con Cr (VI), no se deberá realizar el secado de la muestra, ya que ésta debe de mantener la humedad de campo para que la muestra mantenga su estado de oxidación real.

6.2 Las muestras se deben almacenar con la humedad de campo a 4 ± 2°C hasta el análisis.

6.3 Se ha demostrado que el cromo hexavalente es estable en el suelo por treinta días después del muestreo con humedad de campo. También, se ha observado, que el Cr(VI) es estable en digestión alcalina por más de 168 horas después de la extracción del suelo.

7.0 PROCEDIMIENTO.

7.1 Ajustar la temperatura de cada uno de los equipos de calentamiento utilizados para realizar la digestión alcalina, monitoreando la temperatura de un blanco analítico [agregar 50 mL de solución de digestión (Sección de 5.8) en un vaso de precipitado de 250 mL]. Mantener la temperatura de la solución de digestión entre 90-95°C, determinar la medición por medio de un termómetro trazable a CENAM-NIST o equivalente.

7.2 Colocar 2.5 ± 0.10 g de la muestra húmeda dentro de un vaso de digestión de 250 mL, limpio y etiquetado. La muestra debe de mezclarse cuidadosamente antes de tomar las alícuotas.

A la(s) alícuota(s) de las muestras que se les adicionara el material de adición insoluble (Sección 8.5), se les debe de agregar directamente en este paso. Se debe determinar en una alícuota por separado el peso seco de la muestra, mediante la determinación de su humedad.

7.3 Adicionar 50 ± 1 mL de solución de digestión (Sección 5.8) a cada muestra usando una probeta graduada, añada aproximadamente 400 mg de $MgCl_2$ (Sección 5.5) y 0.5 mL de Buffer de Fosfato al 1M (Sección 5.6.3). Para las técnicas analíticas que pueden corregir la oxidación/reducción del Cr, la adición de Mg^{2+} es opcional. Cubra todas las muestras con vidrio de reloj.

7.4 Agitar las muestras continuamente (sin calentamiento) por lo menos durante 5 minutos usando un aditamento adecuado para la agitación.

7.5 Calentar las muestras a $90-95^\circ C$, y mantenga las muestras a $90-95^\circ C$ por lo menos durante 60 minutos con agitación continua.

7.6 Enfriar gradualmente, con agitación continua, cada solución hasta temperatura ambiente. Transferir el contenido a los aparatos de filtración, enjuagando el recipiente de digestión con tres porciones de agua. Transfiera los enjuagues al aparato de filtración. Filtrar a través de una membrana de $0.45\mu m$. Enjuagar la parte interna del aparato de filtración y el filtro con agua y transfiera el filtrado y los enjuagues en un recipiente limpio de 250 mL.

NOTA: los sólidos remanentes y el papel filtro que resulten de la filtración de la muestra con la matriz estándar adicionada, Sección 7.6, se deben de preservar para ser utilizada en el cálculo de la recuperación de las matrices estándares adicionadas de Cr(VI). Vea la sección 8.5.1, para detalles adicionales. Almacene los sólidos filtrados a $4 \pm 2^\circ C$.

7.7 Colocar un accesorio adecuado de agitación dentro del recipiente de digestión de la muestra, coloque el recipiente en un agitador, y con una agitación lenta y constante añada la solución de ácido nítrico 5.0 M en el recipiente gota a gota. Ajustar el pH de la solución a 7.5 ± 0.5 y monitorear el pH con un potenciómetro. Si el pH de la digestión se desvía del rango deseado, entonces, descarte la solución de digestión y digiera nuevamente. Si el disparo de los valores del intervalo de pH esperado ocurre con frecuencia, prepare una solución diluida de ácido nítrico y vuelva a digerir. Si se presenta la formación de un precipitado floculento, la muestra se debe de filtrar a través de un filtro de membrana de $0.45\mu m$. Si el filtro se obstruye usando el filtro de $0.45\mu m$, debe usar un papel filtro de mayor tamaño de poro para pre-filtrar las muestras.

PRECAUCION: puede existir la generación de CO_2 . Por lo cual este paso se debe de llevar a cabo en una campana de extracción.

7.8 Remover los aparatos de agitación y enjuague, coleccionar los enjuagues en el recipiente. Transferir cuantitativamente los contenidos de los recipientes en matraces volumétricos de 100 mL y ajustar el volumen de la muestra a 100 mL (a la marca del matraz volumétrico) con agua. Mezclar adecuadamente.

7.9 Las digestiones de la muestra ahora están listas para ser analizadas. Determinar la concentración de Cr(VI) en (mg/kg) por medio de la técnica colorimétrica indicada en la sección C.5 de este Apéndice.

7.10 Cálculos.

7.10.1 Concentración en la muestra.

$$\text{Concentración} = A \times D \times E/B \times C$$

Donde:

A= Concentración observada en la digestión ($\mu g/mL$)

B= Peso inicial de la muestra húmeda (g).

C= % de Sólidos/100

D= Factor de Dilución

E= Volumen final de la digestión (mL).

7.10.2 Diferencia Porcentual Relativa.

$$RPD = (S-D) / [(S+D)/2] * 100$$

Donde:

S= Resultado de la muestra inicial.

D= Resultado de la muestra duplicada.

7.10.3 Recuperación de la matriz adicionada:

$$\text{Porcentaje de recuperación} = [(SSR-SR)/SA] \times 100$$

Donde:

SSR= Resultados de las muestras adicionadas.

SR= Resultados de las muestras (no adicionadas).

SA= Adición.

8.0 CONTROL DE CALIDAD.

8.1 El siguiente análisis de control de calidad debe ejecutarse por lote de digestión.

Un blanco de preparación debe ser preparado y analizado con cada lote de digestión, la concentración de Cr(VI) detectada debe ser menor al límite de detección del método.

8.2 Muestra Control del Laboratorio (MCL): como una determinación adicional del desempeño del método, utilice la solución de adición de $K_2Cr_2O_7$ preparada en la Sección 5.8.1 o la matriz sólida de $PbCrO_4$ (Sección 5.6). Esta debe de ser adicionada en 50 mL de solución de digestión (Sección 5.7). Se recomienda el uso alternativo de una sustancia de referencia certificada (si está disponible). La recuperación debe de encontrarse dentro del intervalo de aceptación certificado o dentro del intervalo de recuperación de 80% o 120%, de no ser así el lote de la muestra debe de ser analizado nuevamente.

8.3 Se debe analizar una muestra duplicada preparada por separado por lote analítico. Las muestras duplicadas deben tener una diferencia porcentual relativa (DPR) de $\leq 20\%$, siempre y cuando el original y el duplicado tengan un valor \geq a cuatro veces el límite de detección reportado por el laboratorio. Un límite de control de \pm el límite de detección reportado por el laboratorio se puede utilizar aun cuando las muestras originales o las muestras duplicadas sean $<$ a cuatro veces el límite de detección.

8.4 Ambas matrices adicionadas solubles e insolubles pre-digestión, deben de analizarse con una frecuencia de una de cada una por lote de muestras \leq a 20. La muestra con la adición de matriz soluble se prepara adicionando 1.0 mL de la solución de adición preparada en la Sección 5.8.1 (equivalente a 40 mg Cr(VI)/Kg) o al doble de la concentración de la muestra, la que sea mayor. La de adición de matriz insoluble es preparada adicionando 10-20 mg de $PbCrO_4$ a una alícuota de la separada de la muestra (Sección 5.6). Esta es utilizada para evaluar la disolución durante el proceso de digestión. A ambas matrices se les debe realizar el proceso de digestión descrito en la sección 7.0. Se deben de analizar matrices adicionadas con una mayor frecuencia, si las características del suelo analizado en el lote analítico presentan variabilidad significativa basada en la observación visual. Un intervalo de aceptación para la recuperación en matrices adicionadas es de 75 a 125%. Si las recuperaciones de las matrices adicionadas no se encuentran dentro de los límites de recuperación, el lote analítico completo debe de ser homogeneizado/digerido/analizado nuevamente. Si aún después del nuevo análisis, la matriz adicionada no tiene recuperaciones dentro de los límites, pero el MCL está dentro de los criterios especificados en la Sección 8.3. Los datos de Cr(VI) deben de validarse para su uso a pesar del fracaso percibido en el control de calidad.

8.5 Se debe analizar una matriz adicionada de Cr(VI) post-digestión por lote como se discutió en el Capítulo I. La concentración de la matriz adicionada a la muestra posterior a la digestión debe de ser equivalente a 40mg/kg o el doble de la concentración observada en las alícuotas que no se les agrego la matriz adicionada en las muestras de prueba, la que sea mayor.

8.5.1 Diluya la alícuota de la muestra lo menos posible, si es necesario, para que la lectura de la absorbancia en ambas muestras la adicionada y la no adicionada entren dentro de la curva de calibración inicial.

8.5.2 La guía de la recuperación de la matriz adicionada después de la digestión es de 85 - a 115%. Si no se alcanza este valor considere la guía de corrección/acción correctiva de datos usados especificada en la sección 8.5 o el método de adición de estándar (MAS) como se especifica en la sección 8.0 del documento maestro de AA (Aparato C.3.1). Si la técnica (MAS) es aplicada post-digestión y no se observa una adición por el MSA, estos resultados indican que la muestra problema es incompatible con el Cr(VI) y no se debe de llevar a cabo ningún esfuerzo por parte del laboratorio. Estas digestiones pueden contener algunos agentes reductores solubles para el Cr(VI), tales como ácidos fúlvicos.

C.2.3 EXTRACCION DE SOLUBLES CON AGUA EN EQUILIBRIO CON CO_2

1.0 INTRODUCCION

La toxicidad de los elementos químicos en los organismos, incluyendo los elementos normados, depende de su disponibilidad en el ambiente, la cual principalmente está en función de la solubilidad de la especie química de estos elementos. Por esta razón actualmente se busca medir la fracción extraíble de los elementos bajo condiciones ambientales, la cual además, está directamente relacionada con la fracción biodisponible que es la reactiva dentro de los organismos vivos.

2.0 ALCANCES

2.1 Este método se elaboró con base en la prueba ASTM D 3987-85, modificando las características del agua de extracción. Este es un procedimiento para lixiviar suelos con agua en equilibrio con CO_2 atmosférico (H_2O-CO_2) a $pH \cong 5.5$ y obtener una solución acuosa para analizar los compuestos lixiviados, bajo las condiciones de prueba especificadas en este documento.

2.2 Este método describe la forma de preparar la solución extractante H₂O-CO₂, la obtención del extracto agitando un peso conocido de suelos con H₂O-CO₂, así como la forma de separar la fase sólida de la acuosa para realizar los análisis de los elementos normados (EN).

2.3 La información contenida en este documento no intenta ser suficiente para resolver todos los problemas que, en la práctica, se puedan presentar al aplicar este método. Es responsabilidad del usuario establecer las prácticas de seguridad y de protección a la salud apropiadas y determinar las limitaciones analíticas que puedan presentarse en cada caso, resolviéndolas antes de iniciar su aplicación.

3.0 DEFINICIONES

3.1 Extractante. Solución capaz de liberar ciertos constituyentes de los suelos, bajo condiciones de laboratorio.

3.2 Capacidad amortiguadora. Se refiere a la capacidad de un sistema químico de mantener el pH en un valor determinado, mediante reacciones ácido-base. En los suelos la capacidad amortiguadora está relacionada con minerales que presentan hidrólisis básicas o ácidas.

3.3 Elementos normados (EN): Arsénico, berilio, cromo VI, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio.

4.0 APLICACIONES Y LIMITACIONES

4.1 Este método permite obtener rápidamente un extracto acuoso para estimar la disponibilidad de EN, presentes en los suelos, bajo condiciones de laboratorio especificadas en este documento. No pretende simular el tipo de lixiviado que se produce bajo condiciones específicas de campo.

4.2 Este método busca simular las condiciones de extracción, cuando la composición de los componentes de los suelos, es el factor que determina el pH del extracto.

4.3 La extracción acuosa señalada en este método refleja la capacidad amortiguadora de los suelos, ya que el pH final del extracto acuoso es el resultado de la interacción del extractante con los componentes de los suelos que producen reacciones ácidas o básicas.

4.4 El extracto obtenido es adecuado para cuantificar los EN; sin embargo, dado que generalmente las concentraciones solubles de estos EN son bajas, es de especial importancia tomar precauciones durante el almacenaje y manejo de las muestras para evitar su contaminación.

4.5 El extracto no es adecuado para medir contaminantes orgánicos o compuestos volátiles de naturaleza inorgánica.

4.6 Algunos suelos pueden reportar actividad biológica durante la etapa de agitación, por lo que es posible la evolución de gases, sin embargo, este procedimiento y los subsecuentes no consideran el alcance sobre este parámetro. Se sugiere registrar el evento si ocurriera y purgar el gas antes de proceder con la separación sólido-líquido.

5.0 EQUIPO

5.1 Agitador. Se puede utilizar cualquier equipo de agitación que gire sobre su eje central a una velocidad de 29 ± 2 rpm.

5.2 Filtro. Embudos de vidrio borosilicatado o de acero inoxidable de fondo plano y poroso del mismo material con membranas de 0.45 μ m. Se pueden utilizar jeringas de ultra filtración comerciales. Los embudos deben someterse a un lavado ácido antes de usarse, enjuagando con ácido nítrico 0.5 M seguido por tres enjuagues consecutivos con agua destilada.

5.3 Horno de secado con una estabilidad de la temperatura de ± 0.5 %.

5.4 Potenciómetro: medidor de pH con una exactitud de ± 0.1 unidades a 25°C.

5.5 Desecador.

5.6 Balanza analítica con una sensibilidad de ± 0.1 g.

5.7 Recipientes. En general todos los materiales que se utilicen, pero especialmente los recipientes se deben seleccionar para que: **a)** no reaccionen con los suelos, **b)** minimicen la adsorción de los iones presentes en el extracto y **c)** sean adecuados para realizar la cuantificación de EN. Los frascos de agitación deben de ser vidrio borosilicatado o de politetrafluoroetileno (PTFE) y tener boca ancha.

5.7.1 La capacidad requerida para los recipientes que reciban una muestra con un contenido de sólidos de 140 g es de 4 L y para muestras con un contenido de sólidos de 70 g de 2 L. Para muestras mayores se utilizan múltiplos de estas medidas, las cuales aseguran que, la muestra sólida más el extractante ocupen aproximadamente entre el 80 y 90% de la capacidad del recipiente.

5.7.2 Los recipientes deben cerrarse herméticamente. Si durante la agitación se generan gases que ejerzan presión dentro del frasco, se recomienda abrirlo periódicamente en una campana de extracción. Debe cuidarse que esta operación no afecte el tiempo de agitación señalado por cada procedimiento respectivo.

5.7.3 Los recipientes deben someterse a un lavado ácido antes de usarse, enjuagándolos con ácido nítrico 0.5 M seguido por tres enjuagues consecutivos con agua destilada. Esta instrucción no aplica para aquellos casos en que esta operación afecte al método de cuantificación seleccionado o requiera otro tipo de lavado.

6.0 REACTIVOS

6.1 Agua destilada.

6.2 HNO₃ (c) grado reactivo.

7. MUESTREO Y PRESERVACION

7.1 El muestreo debe realizarse de acuerdo a los criterios señalados en esta Norma. La distribución de los tamaños de las partículas en la muestra debe ser representativa de la granulometría del suelo.

7.2 Cada muestra de suelo colectada debe prepararse de acuerdo con el Apéndice Normativo B, inciso 2.3. Muestreo de Detalle.

7.3 Las muestras se deben conservar en contenedores apropiados que eviten la contaminación de las mismas, y transportarse tan pronto como sea posible al laboratorio. En ningún caso se le deben agregar sustancias para preservar la muestra.

8. REGISTRO DE INFORMACION PREVIA EN LABORATORIO

Registrar los datos que se conozcan sobre las características físicas de la(s) muestra(s) que se va(n) a analizar.

9 PROCEDIMIENTO DE EXTRACCION

9.1 Pesar o tarar el recipiente que se va a utilizar para lixiviar y agitar la muestra.

9.2 Colocar 70 g de muestra en el recipiente, o un múltiplo de esta cantidad y registrar el peso utilizado.

9.3 Preparar la solución extractante (agua-CO₂ a pH = 5.5 ± 0.2):

a) Calcular el volumen de agua destilada necesaria para llevar a cabo el total de las extracciones considerando duplicados y un 25% de exceso.

b) Burbujear aire en el agua destilada hasta alcanzar un pH de 5.5 ± 0.2. En caso de que burbujeando aire no se logre alcanzar fácilmente el pH de 5.5 ± 0.2, se pueden adicionar pequeños volúmenes de una solución de HCl 0.01 N. La solución extractante se debe utilizar lo más pronto posible. Si el pH es < 5.5 no se requiere ajustarlo. Registrar el valor del pH ± 0.2.

9.4 Añadir solución extractante a la muestra de suelos, hasta que se alcance una relación equivalente en mL de solución a 20 veces el peso en gramos del peso de la muestra. Por ejemplo, para 70 g de muestra se requieren 1 400 mL de solución.

9.5 Agitar la mezcla continuamente por 18 ± 0.25 horas a temperatura ambiente. Los frascos del agitador deben tener suficiente capacidad para contener la muestra y el reactivo de extracción, así como cumplir con lo señalado en el numeral 5.7.

9.6 La velocidad de agitación recomendada es de 29 ± 2 rpm.

9.7 Si durante la agitación de las muestras, se observa la formación de gases deben seguirse las indicaciones señaladas en el punto 4.6 y registrarlo en el informe.

9.8 Terminada la agitación, abrir el recipiente y registrar cualquier cambio que se observe en la fracción sólida o en el sobrenadante.

9.9 Dejar reposar la muestra durante 5 minutos. Después de este periodo se debe separar la fase acuosa de los sólidos más pesados por decantación o centrifugación. Después filtrar la mezcla al vacío o presión utilizando una membrana de 0.45 μm. Si la velocidad de filtrado fuera muy lenta, se puede utilizar un filtro menos cerrado, pero este cambio debe reportarse en el informe y se debe tomar en cuenta cuando se realice la cuantificación de EN.

9.10 Medir el pH ± 0.2 del extracto colectado y registrar el valor. Conviene preparar inmediatamente las soluciones para el análisis de cuantificación de los EN. Los extractos ya preparados, se pueden preservar en refrigeración a 4°C por un periodo máximo de 14 días. Sin embargo, es recomendable realizar la cuantificación de EN lo más rápidamente posible por espectroscopia de absorción atómica.

9.11 Las alícuotas para metales deben acidificarse con ácido nítrico, hasta un pH menor a 2, excepto cuando el método de cuantificación no lo recomiende o se sospeche que pueda causar la pérdida de algún constituyente. Antes de proceder con la acidificación se deben agregar unas gotas de ácido nítrico a una pequeña porción del extracto, y si se observa cualquier indicio de precipitación, no se acidificar el resto del extracto, registrar cualquier alteración observada. En este caso es necesario llevar a cabo inmediatamente la cuantificación de EN en el extracto por espectroscopia de absorción atómica.

9.12 Cuantificar los EN en el extracto de acuerdo a los métodos señalados en el apartado C.3 y C.4 de este Apéndice.

10. INFORME

El informe debe incluir lo siguiente:

10.1 Origen de las muestras, fecha del muestreo y método de preservación.

10.2 Descripción de los suelos incluyendo características físicas, especialmente textura (prueba a tacto).

10.3 pH de la muestra de suelos, de la solución extractante y de la solución obtenida después de la agitación.

10.4 Humedad retenida por la muestra sólida después de la extracción y drenado.

10.5 Todos los cambios realizados respecto a lo recomendado en este método, especialmente en lo que respecta a los pesos utilizados, relaciones sólido: extractante, tiempo y temperatura de secado y tipo de membrana utilizada.

10.6 Observaciones en los cambios presentados en las muestras y lixiviados, y otros comentarios que se consideren importantes.

10.7 Fecha en que se realizó la extracción, método de preservación del extracto y tiempo que se conservó la muestra antes de la cuantificación de EN.

10.8 El informe final contendrá los datos de esta prueba (numerales 10.1 a 10.6) más los resultados de la cuantificación de EN.

11. CONTROL ANALITICO

11.1 Anotar todos los datos en registros y formatos adecuados, y tenerlos siempre disponibles para su consulta e inspección.

11.2 Realizar por lo menos un ensayo en blanco por cada 5 extracciones que se lleven a cabo, cuidando de aplicar las mismas condiciones que en las muestras de suelos.

11.3 Como no existen materiales estándar de referencia, no es posible medir la exactitud del método. Deben llevarse a cabo un 20% de duplicados del total de muestras. Cuando se analizan pocas muestras se pueden realizar duplicados de cada una de ellas.

C.3 METODOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

C.3.1 TECNICAS DE ANALISIS POR ABSORCION ATOMICA.

1.0 ALCANCE Y APLICACION.

1.1 Los metales en solución pueden ser fácilmente determinados por espectroscopia de absorción atómica. El método es simple, rápido y aplicable a un gran número de metales. Las muestras de suelos requieren ser digeridas antes de realizar el análisis de metales solubles o totales.

1.2 Los límites de detección, la sensibilidad y los intervalos óptimos del metal varían con el tipo de matriz y el modelo de espectrofotómetro de absorción atómica. Los datos mostrados en la tabla 1 proveen información sobre los límites de detección obtenidos por aspiración directa y por horno de grafito (HG), generación de hidruros (GH) y vapor frío (VF). Para muestras acuosas limpias, los límites de detección pueden ser disminuidos por medio de la escala de expansión y aumentados usando una longitud de onda menos sensible o girando el quemador. Los límites de detección por aspiración directa pueden ser aumentados concentrando la muestra y/o por medio de técnicas de extracción. Para muestras con concentraciones bajas pueden ser determinadas usando las técnicas de HG. Los límites de detección dados en la tabla 1 dependen del equipo utilizado (como son el espectrofotómetro y los accesorios del horno, la fuente de energía, el grado de expansión electrónica de la salida de la señal) y de la matriz de la muestra. Cuando se usan técnicas de HG, el analista deberá considerar las posibles reacciones químicas que tienen lugar al elevarse la temperatura y que pueden dar como resultado la supresión o aumento de la señal del elemento a analizar. Para asegurar la validez de los datos de las técnicas de espectroscopia de absorción atómica, el analista deberá examinar los efectos de interferencia de la matriz y, en su caso, tratar éstos utilizando diluciones sucesivas, modificador de matriz, o utilizar el método de adición de estándar.

1.3 Cuando la técnica de absorción atómica (AA) por aspiración directa no provee la sensibilidad adecuada, se hace referencia a procedimientos especializados, tales como el método de generador de hidruros para arsénico y selenio y en el caso de mercurio la técnica de vapor frío.

2. RESUMEN DEL METODO.

2.1 Aunque los métodos han sido reportados para el análisis de sólidos por AA, la técnica generalmente está limitada para metales en solución o solubilizados mediante el procesamiento de la muestra.

2.2 Debido a la complejidad y variabilidad de la matriz de la muestra, el tratamiento preliminar para suelos y extractos deben sujetarse a un proceso de solubilización antes del análisis. Este proceso puede variar debido al metal que se desea analizar y a la naturaleza de la muestra. La solubilización y los procedimientos de digestión están indicados en los métodos de digestión correspondientes (Apartado C.2).

3. INTERFERENCIAS.

3.1 Aspiración directa.

3.1.1 La interferencia más común es la química, causada por la carencia de la absorción del enlace de los átomos en combinación molecular en la flama. Este fenómeno ocurre cuando la flama no está suficientemente caliente para disociar la molécula, como en el caso de la interferencia de fosfatos con magnesio, o cuando la disociación atómica es inmediatamente oxidada para un compuesto que no disocia a la temperatura de la flama. La adición de Lantano supera la interferencia del fosfato en las determinaciones de Mg, Ca y Ba. De la misma forma la sílice interfiere en la determinación de Mg pudiendo ser disminuida o eliminada con la adición de Ca.

3.1.2 La interferencia química también puede ser eliminada por separación del metal del material interferente, a través de agentes quelantes. Los agentes quelantes son usados principalmente para incrementar la sensibilidad del análisis pero también pueden ser usados para eliminar o reducir la interferencia.

3.1.3 La presencia de una alta concentración de sólidos disueltos en la muestra provoca una interferencia de absorbancia no atómica, la cual puede mejorar con la aplicación de un corrector de fondo tal como lámpara de Deuterio.

3.1.4 Las interferencias por ionización ocurren cuando la temperatura de la flama es lo suficientemente alta para remover el electrón de un átomo, originando un ión positivo. Este tipo de interferencia puede ser controlada por la adición de una solución supresora de la ionización, tanto a estándares como a muestras, como por ejemplo una solución (1 000 mg/L) de K, Na, Li o Cs.

3.1.5 Las interferencias espectrales ocurren cuando una línea de absorción para un elemento coincide con una banda espectral de otro elemento. La posibilidad de las interferencias espectrales se incrementa cuando se emplean lámparas multi-elementales debido a la energía de resonancia de otro elemento. Este tipo de interferencia puede reducirse disminuyendo el ancho de ranura o slit.

3.1.6 Las muestras y los estándares deben tener la misma viscosidad para evitar alterar la proporción de aspiración de la muestra.

3.2 Procedimiento de Horno de Grafito (HG):

3.2.1 A pesar de que la atomización ocurre en una atmósfera inerte, la técnica está sujeta a interferencias químicas. Para resolver algunas de las interferencias se recomienda:

1.- Diluir sucesivamente la muestra y volver a analizarla.

2.- Utilizar modificador de matriz para estabilizar el analito presente en la muestra. Por ejemplo adición de nitrato de amonio para eliminar cloruros de álcalis y la adición de fosfato de amonio para retener el cadmio.

3.- Analizar la muestra por el método de adición de estándar mientras se determina el efecto interferente más significativo (ver párrafo 8.7.2).

3.2.2 La generación de gases en el horno durante la atomización, puede tener absorción molecular de banda que cubre la longitud de onda analítica. Cuando esto ocurre, se puede usar el corrector de fondo o escoger una longitud de onda alternativa. El corrector de fondo también puede compensar la interferencia del ancho de banda no específica.

3.2.3 La corrección de fondo continua no puede corregir todo tipo de interferencia de fondo. Cuando la interferencia de fondo no puede ser compensada, se debe extraer químicamente el analito o usar una forma alternativa para corrección de fondo, por ejemplo, corrector de fondo Zeeman.

3.2.4 La interferencia debida a la producción de humos de la matriz de la muestra, puede algunas veces ser reducida aumentando el tiempo de calcinación a una temperatura superior o utilizando un ciclo de calcinado en presencia de aire.

3.2.5 Las muestras que contengan gran cantidad de materia orgánica deben ser oxidadas por digestión ácida convencional antes de introducir las al horno. De este modo el ancho de la banda de absorción será minimizado.

3.2.6 Para el análisis por HG se recomienda utilizar en la digestión de la muestra ácido nítrico.

3.2.7 El ambiente químico del horno propicia la formación de carburos metálicos. Cuando se forma el carburo, el metal es liberado muy lentamente. Los carburos metálicos retrasan el regreso de la señal a la línea base. La formación de carburo se puede reducir con el uso de tubos de grafito pirolizados. Los elementos que fácilmente forman carburo se indican con el símbolo (p) en la tabla 1.

4. APARATOS Y MATERIALES.

4.1 Espectrofotómetro de absorción atómica: Instrumento de uno o doble canal, uno o doble haz, instrumento que tiene un monocromador y rejilla de difracción, un detector fotomultiplicador, ranura ajustable, un rango de 190 a 800 nm y aditamentos para registro.

4.2 Quemador: Se debe usar el quemador recomendado por el fabricante. Para ciertos elementos se requiere el quemador de óxido nitroso y para otros de aire-acetileno.

4.3 Lámparas de cátodo hueco: Se prefieren de un solo elemento, pero también se pueden usar las lámparas multi-elementales.

4.5 Registrador: Se recomienda el uso de un registrador (impresora) para que exista un registro permanente y que algunos problemas analíticos puedan ser fácilmente detectados.

4.6 Pipetas con punta desechable: La capacidad puede ser variable de acuerdo a las necesidades, utilizar material calibrado o verificado.

4.7 Válvulas de reducción de presión: El suministro de combustible y oxidante debe ser mantenido a presiones mayores que la presión de operación del aparato a través de un manómetro regularmente verificado.

4.8 Material de vidrio. Todos los contenedores de vidrio, polietileno o teflón, incluyendo botellas para muestras, deben ser lavados de acuerdo al siguiente procedimiento: detergente, agua corriente, ácido nítrico 1:1, agua corriente, ácido clorhídrico 1:1, agua corriente, agua reactivo. El material volumétrico deberá ser de clase A o verificados.

5. REACTIVOS.

5.1 Se deben utilizar reactivos químicos grado analítico en todas las pruebas, se pueden emplear otros reactivos siempre y cuando se demuestre que su pureza no afecta los resultados de las determinaciones. Todos los reactivos deben ser analizados para comprobar que sus constituyentes estén por debajo del límite de detección instrumental (LDI)

5.2 Agua reactivo: Agua reactivo: agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refiere a este tipo, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 M Ω -cm a 25°C y una conductividad \leq 0,06 μ S/cm a 25°C.

5.3 Acido nítrico concentrado (HNO₃): Utilizar un ácido certificado grado espectrométrico para uso de absorción atómica.

5.4 Acido clorhídrico concentrado (HCl): Utilizar un ácido certificado grado espectrofotométrico para uso de absorción atómica.

5.5 Combustible y oxidante: Acetileno de alta pureza. El aire puede ser suministrado por una línea de aire comprimido, una compresora de laboratorio o un cilindro de aire comprimido, seco y filtrado. Para algunas determinaciones se requiere óxido nitroso, argón y nitrógeno.

5.6 Soluciones estándares: Se deben preparar soluciones estándares con metales de alta pureza, ácidos o sales grado reactivo no higroscópicas usando agua (Ver instrucciones específicas para métodos individuales). Se debe evitar el uso de ácidos sulfúrico, fosfórico por que causan un efecto adverso en muchos elementos. Las soluciones estándares deben ser preparadas en concentraciones de 1 000 mg del metal por litro. También se pueden usar soluciones comerciales.

5.7 Calibración: Se debe preparar una curva de calibración que cubra el intervalo apropiado de concentración del analito. Esto significa la preparación de estándares que cubran un intervalo de absorbancia de 0.0 a 0.7. Los estándares de calibración se prepararán a partir de diluciones de la solución inicial del metal, en el momento del análisis. Para mejores resultados los estándares de calibración deberán ser preparados cada vez que un grupo de muestras sean analizadas. Preparar un blanco y por lo menos cinco estándares de calibración en cantidad conocida en un intervalo apropiado en el intervalo lineal de la curva. Los estándares de calibración deberán ser preparados usando el mismo tipo de ácido o combinación de ácidos y en la misma concentración utilizada en el proceso seguido en las muestras. Repetir la operación con los estándares y las muestras tantas veces como sea necesario para asegurar un promedio de lecturas confiable para cada solución.

6. RECOLECCION DE MUESTRAS, PRESERVACION Y MANEJO.

6.1 Ver Apéndice Normativo B.

7. PROCEDIMIENTO.

7.1 Previo al análisis por AA, las muestras deben ser preparadas Apéndice Normativo B y los elementos a analizar deberán ser extraídos o digeridos de acuerdo al apartado C.2 de este Apéndice.

7.2 Procedimiento de Aspiración Directa (flama)

7.2.1 La diferencia entre las marcas y modelos de los espectrofotómetros de absorción atómica impide la formulación de instructivos detallados aplicables a todos los instrumentos. El analista deberá seguir las instrucciones de operación del fabricante para un instrumento en particular. En general, después de escoger la lámpara conveniente para el análisis, se debe permitir el calentamiento de la lámpara por un mínimo de 15 minutos a menos que se opere un equipo de doble haz. Durante este periodo, alinear el instrumento, posicionar el monocromador en la longitud de onda correcta. Seleccionar el ancho de la ranura (slit) del monocromador y ajustar la corriente de acuerdo a las recomendaciones del fabricante. Subsecuentemente, encender la flama regulando el flujo de combustible y oxidante. Ajustar el quemador, el flujo del nebulizador y el fotómetro para obtener el máximo por ciento de absorbancia y estabilidad. Correr una serie de estándares del elemento a analizar. Construir una curva de calibración y graficar la concentración de los estándares contra la absorbancia. Aspirar la muestra y determinar la concentración ya sea en forma directa o utilizando la curva de calibración. Los estándares deberán ser analizados cada vez que se analicen las muestras.

7.4 Cálculos

7.4.1 Para determinar la concentración del metal por aspiración directa, HG, GH y VF: calcular la concentración del metal en mg/L o ug/L de la curva de calibración según corresponda, o directamente del sistema del instrumento.

7.4.2 Si fue necesario diluir la muestra:

$$\text{mg/L metal en la muestra} = A \frac{(C + B)}{C}$$

Donde:

A = mg/L de metal en la alícuota de la curva de calibración.

B = blanco de ácido en mL la misma cantidad utilizada en la digestión.

C = volumen de muestra en mL.

7.4.3 Para muestras sólidas, reportar las concentraciones en mg/kg en peso seco. Por lo tanto:

$$\text{mg/kg. metal en la muestra} = \frac{A \times V}{W}$$

Donde:

A = mg/L de metal leído en la curva

V = volumen de muestra, en mL

W = peso de la muestra en gramos

8. CONTROL DE CALIDAD.

8.1 Todos los datos de control de calidad deberán tener un fácil acceso para ser utilizados como referencia o inspección.

8.2 La curva de calibración deberá prepararse diariamente con un mínimo de un blanco de calibración y cinco estándares. Después de la calibración, la curva deberá ser verificada usando por lo menos un blanco de calibración y un estándar de verificación (material de referencia o un material estándar independiente) cercano al intervalo medio. El estándar de verificación debe tener un margen de 10% del valor real en la curva de calibración para que ésta sea considerada válida.

8.3 Cuando un lote analítico supera las 10 muestras, la curva estándar de trabajo debe ser verificada por la medición satisfactoria del estándar de verificación cada 10 muestras. Los valores del estándar de verificación deben tener un margen menor al 20% del valor convencionalmente verdadero, de lo contrario, las 10 muestras anteriores tendrán que ser analizadas nuevamente.

8.4 Al menos una muestra adicionada y una muestra duplicada adicionada deberán ser incluidas por cada lote analítico. Una muestra control de laboratorio también puede ser procesada por cada lote analítico.

8.5 Si la matriz de la muestra es tan compleja que la viscosidad, la tensión superficial y los componentes no pueden ser igualados exactamente con el estándar, se recomienda utilizar el método de adiciones estándar. (ver sección 8.7). La sección 8.7 presenta la prueba para evaluar el uso de adiciones estándar.

8.6 Pruebas de interferencia.

8.6.1 Prueba de dilución. Por cada lote analítico seleccione una muestra para realizar diluciones en serie con el propósito de determinar si existen interferencias. La concentración del analito debe ser al menos 25 veces del límite de detección estimada. Determine la concentración aparente de la muestra no diluida. Diluya la muestra a un mínimo de cinco veces (1+4) y analice nuevamente. Si todos los valores de las muestras en el lote son menores a 10 veces el límite de detección, desarrolle el método de recuperación de estándar adicionado (sección 8.6.2). Si los valores se encuentran en un intervalo de 10% entre la muestra no diluida y la concentración de la muestra diluida cinco veces, indica la ausencia de interferencias, por lo cual las muestras pueden ser analizadas sin emplear el método de recuperación de adiciones de estándar.

8.6.2 Prueba de recuperación de estándar. Si el resultado de la prueba de dilución no es satisfactorio, posiblemente existe una interferencia de matriz, por lo cual se deberá analizar una muestra adicionada para confirmar la prueba de dilución. En otra alícuota de la muestra evaluada, adicione una cantidad conocida de un analito hasta tener una concentración de 2 a 5 veces la concentración original. Si todas las muestras del lote tienen una concentración del analito por debajo del límite de detección, entonces adicione a la muestra seleccionada una concentración de 20 veces el límite de detección. Analice la muestra adicionada y calcule la recuperación del estándar adicionado. Si la recuperación es menor de 85% o mayor de 115% el método de adición de estándar debe ser utilizado para todas las muestras del lote.

8.7 Método de adición de estándar. La técnica de adición de estándar implica adicionar una cantidad conocida de estándar a una o más alícuotas de la muestra procesada. Esta técnica compensa el incremento o decremento del interferente de la muestra en la señal del analito. Esto produce una pendiente diferente en la curva de calibración estándar. El método de adición de estándar debe emplearse en el análisis de todos los extractos, como una prueba del desempeño y cuando se inicia el análisis de una nueva matriz.

8.7.1 La versión más sencilla de esta técnica es el método de adición simple en la cual se toman dos alícuotas idénticas de la muestra de volumen, V_X . A la primera, etiquetada como "A", se le añade un pequeño volumen V_S de un analito estándar de concentración conocida C_S . Para la segunda, etiquetada como "B", se le añade el mismo volumen V_S del solvente. La señal analítica de A y B son medidas y corregidas por la señal del no analito.

La concentración de la muestra, C_X , se calcula:

Donde:

S_A - S_B son señales analíticas (corregido por el blanco) de soluciones A y B, respectivamente. V_S y C_S deben ser escogidas de tal forma que S_A sea aproximadamente el doble en promedio de S_B , evitando un exceso de dilución de la muestra. Si se utiliza una etapa de separación o concentración es mejor hacer adiciones primero y llevarlas a cabo durante todo el procedimiento.

8.7.2 Se pueden obtener mejores resultados empleando una serie de adiciones estándares. Se adicionan volúmenes iguales sobre una serie de soluciones estándares que contienen diferentes concentraciones conocidas del analito de interés y se diluyen todas al mismo volumen. Por ejemplo la adición 1 debe ser preparada de modo que resulte una concentración aproximadamente igual al 50% de la absorbancia esperada de un analito endógeno de la muestra. La adición 2 y 3 debe ser preparada de modo que las concentraciones sean aproximadamente 100 y 150%, respectivamente, de las absorbancias esperadas. La absorbancia de cada solución se determina y luego se grafica en el eje vertical y las concentraciones de concentración conocida de los estándares se grafican en el eje horizontal. Cuando la línea es extrapolada hacia atrás a absorbancia cero, el punto de la intersección en la abscisa es la concentración del analito. Las abscisas a la izquierda de la ordenada deben tener la misma escala que el lado derecho pero en dirección opuesta desde la ordenada. Un ejemplo de una gráfica obtenida de este modo se muestra en la figura 1.

8.7.3 Para validar los resultados de esta técnica se deben considerar las siguientes limitaciones:

1. Las concentraciones aparentes de la gráfica de calibración deben ser lineales sobre todo el intervalo de concentración.

2. El efecto de la interferencia no debe variar a medida que varía el cociente de la concentración del analito respecto a la matriz de la muestra y la adición estándar debe responder de una manera similar al analito.

3. La determinación debe estar libre de interferencias espectrales y corregida para cualquier interferencia de fondo no específica.

**TABLA 1. Límites de detección estimados para Absorción Atómica.
Aspiración Directa, HG, GH y VF.**

Metal	Límite de detección (mg/L) Aspiración Directa	Horno de Grafito mg/L	Generación de Hidruros y Vapor Frío mg/L
Arsénico	-----	-----	0.002
Berilio	0.005	-----	-----
Cadmio	0.005	-----	-----
Plomo	0.1	0.001	-----
Mercurio ^a	0.0002	-----	0.0002
Níquel (p)	0.04	-----	-----
Selenio	-----	-----	0.002
Talio	0.1	0.001	-----
Vanadio (p)	0.2	0.004	-----

NOTA: ^a Técnica de vapor frío.

C.3.2 METODOS ANALITICOS PARA CADA ELEMENTO POR ASPIRACION DIRECTA, VAPOR FRIO Y GENERACION DE HIDRUROS.

Todos los análisis deberán de seguir el procedimiento adecuado de control de calidad descrito en la sección 8 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

C.3.2.1 ARSENICO.

As.1 DIGESTION Y EXTRACCION DE LA MUESTRA.

Todas las muestras deben ser digeridas apropiadamente previo al análisis. La descripción del método de digestión y extracción de solubles se encuentra en el apartado C.2 de este Apéndice. Los límites de detección están indicados en la tabla 1 del documento maestro AA.

As.2 METODO POR GENERACION DE HIDRUROS

As.2.1 INTERFERENCIAS.

- Altas concentraciones de cromo, cobalto, cobre, mercurio, molibdeno, níquel y plata pueden causar interferencias analíticas.
- El arsénico elemental y sus compuestos son volátiles; es probable que las muestras puedan perder arsénico durante su preparación.

As.2.2 APARATOS Y MATERIALES.

- Vasos de 100 ml
- Probeta graduada: 50 y 100 mL
- Pipetas volumétricas: clase A, diferentes medidas como se requiera
- Matraces volumétricos: 50, 100 y 1000 mL
- Parrilla eléctrica, ajustable y capaz de mantener una temperatura entre 90 y 95°C
- Equipo automático de Generación de Hidruros acoplado al Espectrofotómetro de Absorción Atómica, celda de cuarzo, quemador para aire-acetileno.
- Lámpara de cátodo hueco o de descarga de electrones, de Arsénico

As.2.3 REACTIVOS.

- Agua reactivo: es agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refiere a este tipo, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 MΩ-cm a 25°C y una conductividad ≤ 0,06 μS/cm a 25°C.
- Acido Nítrico concentrado, Acido Sulfúrico concentrado y Acido Clorhídrico concentrado, todos grado reactivo. Los ácidos deben ser analizados para asegurarse que las impurezas están por abajo del Límite de detección.

- Diluyente: Agregar 100 mL de 18N H₂SO₄ y 400 mL de HCl concentrado a 400 mL de agua y diluir con agua a un volumen final de 1L.
- Solución de yoduro de potasio: Disolver 20 g de KI en 100 mL de agua.
- Solución de cloruro estañoso: Disolver 100 g de SnCl₂ en 100 mL de HCl concentrado.
- Soluciones de arsénico:
 - Solución patrón de arsénico (1000 mg/L). Se puede utilizar una solución comercial de 1000 mg/L certificada o prepararla de la manera siguiente: Disolver 1.320 g de trióxido de arsénico (As₂O₃) en 100 mL de agua que contenga 4 g de NaOH. Acidificar la solución con 20 mL de HNO₃ concentrado y diluir a un litro.
 - Solución intermedia de arsénico. Tomar una alícuota de 1 mL de solución patrón de arsénico, agregar en un matraz volumétrico de 100 mL y aforar con agua que contenga 1.5 mL de HNO₃ concentrado por litro (1mL= 10 µg As).

As.2.4 PROCEDIMIENTO.

As.2.4.1 PREPARACION DE LA MUESTRA.

As.2.4.1.1 Para una alícuota de 50 mL de muestra digerida según el Apartado C.2 (en el caso de extractos, tomar 50 mL de muestra) adicionar 10 mL de HNO₃ concentrado, 12 mL de 18N H₂SO₄. Evaporar la muestra en la placa calefactora hasta la aparición de humos blanco de SO₃ (volumen de 20 mL aprox.). No dejarlo secar. Si se seca, detener la digestión, enfriar y agregar HNO₃ adicional. Mantenga un exceso de HNO₃ (evidencia de humos café) y no permita que la solución se oscurezca porque el arsénico se puede reducir y perder. La digestión de la muestra estará terminada cuando la muestra permanezca incolora o amarillo paja durante la evolución de los humos de SO₃. Toda la operación debe realizarse bajo una campana de extracción.

As.2.4.1.2 Enfriar la muestra, agregue 25 ml de agua, y de nuevo evapore a humos nitrosos para eliminar todos los óxidos de nitrógeno que queden en la solución. Enfríe y agregue 40 mL de HCl y afore a 100 mL con agua.

As.2.4.1.3 Preparar los estándares de trabajo a partir de la Solución estándar de arsénico (1mL = 1µg As). La curva de calibración debe encontrarse dentro del intervalo lineal.

- Solución estándar de arsénico: Tomar una alícuota de 10 mL de la solución intermedia de arsénico dentro de un matraz volumétrico de 100 mL y aforar con agua que contenga 1.5 mL de HNO₃ concentrado por litro (1mL = 1µg As).
- Preparar 5 estándares de trabajo transfiriendo 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 de la solución estándar anterior en un matraz volumétrico de 100 mL y aforar. La concentración de estos estándares de trabajo serán: 0, 5, 10, 15, 20 y 25 µg As/L.

As.2.4.3 ANALISIS.

As.2.4.3.1 Seleccionar una longitud de onda de 193.7 nm.

As.2.4.3.2 Transferir una porción de 25 mL de la muestra digerida o estándar al vaso de reacción. Adicionar 1 mL de la solución de KI y 0.5 mL de solución de SnCl₂. Deje un mínimo de 10 min. Para que el metal pueda ser reducido a su estado más bajo de oxidación.

As.2.4.3.2 Realizar el análisis y registrar la lectura de absorbancia o concentración del analito, según corresponda.

As3.4.3.4 En el análisis de Arsénico se puede utilizar instrumentos con generador de hidruros de flujo continuo y utilizar como reductor NaBH₄ en el proceso de formación del hidruro correspondiente siguiendo las especificaciones de análisis reportadas por el fabricante.

PRECAUCION: La arsina es muy tóxica. Se deben tomar precauciones para evitar inhalar estos gases.

C.3.2.2 BERILIO

Be.1 DIGESTION Y EXTRACCION DE LA MUESTRA

Todas las muestras deben ser digeridas apropiadamente previo al análisis. La descripción del método de digestión y extracción de solubles se encuentra en el apartado C.2 de este Apéndice. Los límites de detección están indicados en la tabla 1 del documento maestro AA.

Be.2 METODO POR ASPIRACION DIRECTA

Be.2.1 INTERFERENCIAS.

Be.2.1.1 Ver la sección 3 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Be.2.1.2 Se requiere de corrector de fondo.

Be.2.1.3 Si la muestra contiene concentraciones superiores a 500 ppm de Aluminio puede suprimir la absorbancia del Berilio por lo que se sugiere para eliminar esta interferencia adicionar Fluoruro 0.1%, de igual forma altas concentraciones de Magnesio y Silicio pueden producir problemas de interferencia y para solucionarlos se requiere utilizar el método de adición estándar.

Be.2.2 APARATOS Y MATERIALES.

Be.2.2.1 Para los aparatos básicos ver la sección 4 de Técnicas de AA (apartado C.3.1).

Be.2.2.2 Parámetros instrumentales:

- Lámpara de cátodo hueco de Be.
- Longitud de Onda: 234.9 nm
- Combustible: acetileno
- Oxidante: Oxido Nitroso
- Tipo de Flama: Reductora
- Corrector de fondo: Deuterio u otro

Be.2.3 REACTIVOS

Be.2.3.1 Para una descripción genérica de los reactivos ver la Sección 5 de Técnicas de AA (apartado C.3.1). Todas las referencias al agua en este método se refieren al agua destilada y desionizada, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 MΩ-cm a 25°C y una conductividad $\leq 0,06 \mu\text{S/cm}$ a 25°C.

Be.2.3.2 Preparación de estándares.

Be.2.3.2.1 Solución Madre de Berilio: Se puede utilizar una solución comercial de 1000 mg/L certificada o prepararla de la manera siguiente: Disolver 11.6586 g de Sulfato de berilio BeSO_4 , en agua acidificada con 2 mL de ácido nítrico concentrado y diluir a 1L. Alternativamente se puede preparar la solución, disolviendo Berilio metálico en ácido Sulfúrico.

Be.2.3.2.2 Curva de calibración: preparar 5 soluciones partiendo de la solución madre en el momento del análisis. Las soluciones de la curva de calibración deben prepararse usando el mismo tipo y concentración de ácido contenido en las muestras.

Be.2.4 PROCEDIMIENTO.

Be.2.4.1 Preparación de la muestra.

Para la extracción de solubles y digestión de la muestra seguir las instrucciones que se presentan en el apartado C.2 de este Apéndice. Ver así mismo los conceptos generales de Aspiración directa del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Be.2.4.2 Análisis.

Be.2.4.2.1 Una vez que se tiene la muestra digerida y el instrumento preparado de acuerdo a las condiciones descritas anteriormente realizar el análisis y registrar la lectura de la absorbancia o concentración del analito según corresponda.

C.3.2.3 CADMIO.

Cd.1 DIGESTION Y EXTRACCION DE LA MUESTRA.

Todas las muestras deben ser digeridas apropiadamente previo al análisis. La descripción del método de digestión y extracción de solubles se encuentra en el apartado C.2 de este Apéndice. Los límites de detección están indicados en la tabla 1 del documento maestro AA.

Cd. 2 METODO POR ASPIRACION DIRECTA.

Cd.2.1 Interferencias.

Cd.2.1.1 Ver la sección 3 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Cd.2.1.2 Se requiere de corrector de fondo.

Cd.2.2 APARATOS Y MATERIALES.

Cd.2.2.1 Para los aparatos básicos ver la sección 4 de Técnicas de AA (apartado C.3.1).

Cd.2.2.2 Parámetros instrumentales:

- Lámpara de cátodo hueco de Cadmio
- Longitud de Onda: 228.8 nm
- Combustible: acetileno
- Oxidante: Aire
- Tipo de Flama: Oxidante
- Corrector de fondo: Deuterio u otro

Cd.2.3 REACTIVOS.

Cd 2.3.1 Para una descripción genérica de los reactivos ver la Sección 5 de Técnicas de AA (apartado C.3.1). Todas las referencias al agua en este método se refieren al agua destilada y desionizada, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 MΩ-cm a 25°C y una conductividad $\leq 0,06 \mu\text{S/cm}$ a 25°C.

Cd.2.3.2 Preparación de estándares.

Cd.2.3.2.1 Solución Madre de Cadmio: Se puede utilizar una solución comercial de 1000 mg/L certificada o prepararla de la manera siguiente: Disolver 1,000 g de Cadmio metálico (grado reactivo analítico), en 20 mL de HNO₃ 1:1 y diluir a 1L con agua.

Cd.2.3.2.2 Curva de calibración: preparar 5 soluciones partiendo de la solución madre en el momento del análisis. Las soluciones de la curva de calibración deben prepararse usando el mismo tipo y concentración de ácido contenido en las muestras.

Cd.2.4 PROCEDIMIENTO.

Cd.2.4.1 Preparación de la muestra.

Para la extracción de solubles y digestión de la muestra seguir las instrucciones que se presentan en apartado C.2 de este Apéndice. Ver así mismo los conceptos generales de Aspiración directa del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Cd.2.4.2 Análisis.

Cd.2.4.2.1 Una vez que se tiene la muestra digerida y el instrumento preparado de acuerdo a las condiciones descritas anteriormente realizar el análisis y registrar la lectura de la absorbancia o concentración del analito según corresponda.

C.3.2.4 MERCURIO.

Hg.1 DIGESTION Y EXTRACCION DE LA MUESTRA.

Todas las muestras deben ser digeridas apropiadamente previo a su análisis. Para una descripción del método de digestión y extracción de solubles diríjase al apartado C.2 de este Apéndice. Los límites de detección para el análisis están indicados en la Tabla 1 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Hg.2 METODO DE VAPOR FRIO.

Hg.2.1. INTERFERENCIAS.

Hg.2.1.1 Para eliminar la posible interferencia de sulfuro adicionar permanganato de potasio. Concentraciones tan altas como 20 mg/l de sulfuro, como sulfuro de sodio, no causa interferencia con mercurio inorgánico adicionado con el agua.

Hg.2.1.2 El cobre ha sido reportado como interferencia; sin embargo se ha observado que concentraciones de cobre hasta de 10 mg/l no afecta la recuperación de mercurio en muestras adicionadas.

Hg.2.1.3 Para evitar la presencia de cloro libre se puede adicionar un exceso de sulfato de hidroxilamina grado reactivo.

Hg.2.1.4 Ciertos materiales orgánicos volátiles que absorben en la longitud de onda del mercurio puede causar interferencia.

Hg.2.2. APARATOS Y MATERIALES.

Hg.2.2.1 Espectrofotómetro de Absorción Atómica con aditamento de celda de absorción de vapor frío para el análisis de mercurio, generador de vapor de mercurio y bomba para una corriente de aire de 1 litro por minuto y flujómetro, o en su caso un instrumento específicamente diseñado para el análisis de mercurio por esta técnica tal como generador de hidruros de flujo continuo.

Hg.2.2.2 Lámpara de cátodo hueco o de descarga de mercurio.

Hg.2.2.3 Sistema de ventilación para evitar la inhalación de los vapores, o en su caso sistema para atrapar el mercurio después de su lectura.

Hg.2.2.4 Parrilla eléctrica o similar que garantice mantener una temperatura entre 90 y 95°C.

Hg.2.2.5 Cilindro graduado o equivalente.

Hg.2.3 REACTIVOS.

Hg.2.3.1 Agua reactivo: agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refieren a ésta.

Hg.2.3.2 Acido sulfúrico (H₂SO₄), concentrado: grado reactivo.

Hg.2.3.3 Acido sulfúrico, 0.5 N: Diluir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado a un litro.

Hg.2.3.4 Acido nítrico (HNO₃), concentrado: grado reactivo de bajo contenido de mercurio. Si el blanco de reactivo muestra valores de mercurio por arriba del LDM, esto puede hacer necesario la destilación del ácido nítrico.

Hg.2.3.5 Sulfato estañoso: Adicionar 25g de sulfato estañoso a 250 mL de ácido sulfúrico 0.5 N. Esta mezcla es una suspensión y deberá agitarse continuamente durante su uso. (Se puede sustituir por una solución de cloruro estañoso).

Hg.2.3.6 Solución de cloruro de sodio-sulfato de hidroxilamina: Disolver 12g de cloruro de sodio y 12g de sulfato de hidroxilamina en agua y diluir a 100 mL (Se puede usar clorhidrato de hidroxilamina en lugar del sulfato de hidroxilamina).

Hg.2.3.7 Permanganato de potasio, libre de mercurio: Solución al 5% (w/v): Disolver 5g de permanganato de potasio en 100 mL de agua reactivo.

Hg.2.3.8 Persulfato de potasio, solución al 5% (w/v): Disolver 5 g de persulfato de potasio en 100 mL de agua reactivo.

Hg.2.3.9 Solución estándar madre de mercurio: Se puede utilizar una solución comercial de 1000 mg/L certificada o prepararla de la manera siguiente: Disolver 0.1354 g de cloruro de mercurio en 75 mL de agua. Añadir 10 mL de ácido nítrico concentrado y aforar a 100.0 mL (1.0 mL = 1.0 mg Hg).

Hg.2.3.10 Solución estándar de trabajo de mercurio: Hacer diluciones sucesivas de la solución estándar madre, para obtener una solución patrón de trabajo conteniendo 0.1 µg/mL. Esta solución estándar y las diluciones de la solución madre deberán prepararse diariamente. La acidez de la solución patrón que debe ser mantenida al 0.15% de ácido nítrico. Este ácido deberá ser añadido al matraz según se requiera, antes de adicionar la alícuota.

Hg.2.4 PROCEDIMIENTO.

Hg.2.4.1 PREPARACION DE LA MUESTRA.

Transferir 100 mL de la solución de la muestra digerida, o una alícuota aforada a 100 mL que contenga <1 g de mercurio, a una botella de 300 mL DBO o equivalente. Añadir 5 mL de H₂SO₄ y 2.5 mL de HNO₃ concentrados, mezclar después de cada adición. Adicionar 15 mL de permanganato de potasio a cada una de las botellas de muestras. Asegúrese qué cantidad de permanganato adicionada sea igual en los estándares y los blancos. Agite y añada, si es necesario, porciones adicionales de solución de permanganato de potasio de manera que el color púrpura persista por lo menos 15 minutos. Añada 8 mL de persulfato de potasio a cada botella y caliente por 2 horas en un baño maría manteniendo una temperatura de 95°C. Enfriar y añadir 6 mL de solución de cloruro de sodio-sulfato de hidroxilamina para reducir el exceso de permanganato. Espere por lo menos 30 segundos, y añada 5 mL de solución de sulfato estañoso, y conecte inmediatamente la botella al aparato de aeración, continuando como se describe en el párrafo Hg.2.4.3.

Hg.2.4.2 PREPARACION DE LOS ESTANDARES.

Transferir alícuotas de 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, y 10 mL de la solución patrón de mercurio, conteniendo de 0.0 a 1.0 µg de mercurio, a una serie de botellas de DBO de 300 mL o similares. Añadir suficiente agua a cada botella hasta obtener un volumen total de 100 mL. Mezcle totalmente y digerir de acuerdo al procedimiento utilizado en la digestión de las muestras.

Hg.2.4.3 ANALISIS

En este punto, las soluciones de las muestras deben dejarse en reposo y no agitarse manualmente. La bomba de circulación, ajustada previamente a 1 L/min, se deja correr continuamente. La absorbancia que se presenta incrementará alcanzando un valor máximo de 30 segundos. Tan pronto como la pluma del graficador, o la lectura digital, se estabilice (aproximadamente 1 min.), abrir la válvula de paso y continúe la aeración hasta que la absorbancia retorne a su valor mínimo. Cerrar la válvula de paso, desconectar la botella de DBO, y continuar la aeración. Debido a la variedad de instrumentos refiérase a las recomendaciones de las condiciones de operación del fabricante cuando utilice este método.

A partir de la curva de calibración determinar la concentración en las muestras ya sea por el método de adiciones o de la curva misma.

C.3.2.5 NIQUEL.

Ni.1 DIGESTION Y EXTRACCION DE LA MUESTRA.

Todas las muestras deben ser digeridas apropiadamente previo a su análisis. Para una descripción del método de digestión y extracción de solubles dirjase al apartado C.2 de este Apéndice. Los límites de detección para el análisis están indicados en la Tabla 1 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Ni.2 METODO POR ASPIRACION DIRECTA.

Ni.2.1 INTERFERENCIAS.

Ni.2.1.1 Ver Sección 3.0 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Ni.2.1.2 Se requiere corrector de fondo.

Ni.2.1.3 Altas concentraciones de hierro, cobalto o cromo pueden interferir con el método de análisis, en este caso es necesario igualar matrices en muestras y estándares o usar una flama de óxido nitroso/acetileno.

Ni.2.2 APARATOS Y MATERIAL.

Ni.2.2.1 Para aparatos básicos, ver sección 4.0 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Ni.2.2.2 Parámetros instrumentales:

- Lámpara de cátodo hueco de níquel
- Longitud de onda: 232.0 nm (línea primaria)
- Combustible: acetileno
- Oxidante: aire
- Tipo de flama: oxidante
- Corrector de fondo: Deuterio u otro.

Ni.2.3 REACTIVOS.

Ni.2.3.1 Para una descripción genérica de los reactivos ver la Sección 5 de Técnicas de AA (apartado C.3.1). Todas las referencias al agua en este método se refieren al agua reactivo.

Ni.2.3.2 Preparación de estándares:

Ni.2.3.2.1 Solución Madre de Níquel: Se puede utilizar una solución comercial de 1000 mg/L certificada o prepararla de la manera siguiente: Disolver 1.0 g de níquel metálico (reactivo grado analítico) o 4.953 g de nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (reactivo grado analítico), en 10 mL de HNO_3 y aforar a un litro con agua.

Ni.2.3.2.2 Curva de calibración: preparar 5 soluciones partiendo de la solución madre en el momento del análisis. Las soluciones de la curva de calibración deben prepararse usando el mismo tipo y concentración de ácido contenido en las muestras.

Ni.2.4 PROCEDIMIENTO.

Ni.2.4.1 Preparación de la muestra.

Para la extracción de solubles y digestión de la muestra seguir las instrucciones que se presentan en el apartado C.2 de este Apéndice. Ver así mismo los conceptos generales de Aspiración directa del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Ni.2.4.2 Análisis.

Ni.2.4.2.1 Una vez que se tiene la muestra digerida y el instrumento preparado de acuerdo a las condiciones descritas anteriormente realizar el análisis y registrar la lectura de la absorbancia o concentración del analito según corresponda.

C.3.2.6 PLOMO

Pb.1 DIGESTION Y EXTRACCION DE LA MUESTRA

Todas las muestras deben ser digeridas o extraídas apropiadamente previo a su análisis. Para una descripción del método de digestión y de extracción de solubles diríjase al apartado C.2 de este Apéndice. Los límites de detección para el análisis están indicados en la Tabla 1 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Pb.2 METODO POR ASPIRACION DIRECTA

Pb.2.1 INTERFERENCIAS.

Pb.2.1.1 Ver la sección 3 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Pb.2.1.2 Se requiere de corrector de fondo.

Pb.2.2 APARATOS Y MATERIALES.

Pb.2.2.1 Para los aparatos básicos ver la sección 4 de Técnicas de AA (apartado C.3.1).

Pb.2.2.2 Parámetros instrumentales:

- Lámpara de cátodo hueco de plomo
- Longitud de onda: 283.3 nm (línea primaria); 217.0 nm (alternativa).
- Combustible: acetileno
- Oxidante: aire
- Tipo de flama: Oxidante
- Corrector de fondo: Deuterio u otro

Pb.2.3 REACTIVOS

Pb.2.3.1 Para una descripción genérica de los reactivos ver la Sección 5 de Técnicas de AA (apartado C.3.1). Todas las referencias al agua en este método se refieren al agua reactivo.

Pb.2.3.2 Preparación de estándares.

Pb.2.3.2.1 Solución Madre de Plomo: Se puede adquirir comercialmente una solución certificada de 1000 mg/L, o prepararla como sigue: Disolver 1.599 g de nitrato de plomo grado reactivo $Pb(NO_3)_2$ en agua, acidificar con 10 mL de HNO_3 concentrado y diluir a 1 L con agua.

Pb.2.3.2.2 Curva de calibración: preparar 5 soluciones partiendo de la solución madre en el momento del análisis. Las soluciones de la curva de calibración deben prepararse usando el mismo tipo y concentración de ácido contenido en las muestras.

Pb.2.4 PROCEDIMIENTO

Pb.2.4.1 Preparación de la muestra

Para la extracción de solubles y digestión de la muestra seguir las instrucciones que se presentan en el apartado C.2 de este Apéndice. Ver así mismo los conceptos generales de Aspiración directa del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Pb.2.4.2 ANALISIS

Pb.2.4.2.1 Una vez que se tiene la muestra digerida y el instrumento preparado de acuerdo a las condiciones descritas anteriormente realizar el análisis y registrar la lectura de la absorbancia o concentración del analito según corresponda.

C.3.2.7 SELENIO

Se.1 DIGESTION Y EXTRACCION DE LA MUESTRA

Todas las muestras deben ser disueltas apropiadamente previo a la preparación particular para su análisis. Para una descripción del método de extracción y digestión dirijase al apartado C.2 de este Apéndice. Los límites de detección para el análisis están indicados en la Tabla 1 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

Se.2 METODO POR GENERACION DE HIDRUROS

Se.2.1 INTERFERENCIAS.

- Este método aplica sólo para muestras cuyas matrices no contengan altas concentraciones de cromo, cobre, mercurio, níquel, plata, cobalto o molibdeno.
- El selenio es volátil, por lo que se debe tener cuidado durante todo el proceso de preparación de la muestra de no evaporarlo.

Se.2.2 APARATOS Y MATERIALES.

- Vasos de 100 ml
- Probeta graduada: 50 y 100 mL
- Pipetas volumétricas: clase A, diferentes medidas como se requiera
- Matraces volumétricos: 50, 100 y 1000 mL
- Parrilla eléctrica, ajustable y capaz de mantener una temperatura entre 90 y 95°C
- Equipo automático de Generación de Hidruros acoplado al Espectrofotómetro de Absorción Atómica, con quemador para aire-acetileno.
- Lámpara de cátodo hueco o de descarga de electrones, de selenio.

Se.2.3 REACTIVOS

- Agua reactivo: agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refiere a este tipo, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 MΩ-cm a 25°C y una conductividad $\leq 0,06 \mu\text{S/cm}$ a 25°C.
- Acido Nítrico concentrado, Acido Sulfúrico concentrado y Acido Clorhídrico concentrado, todos grado reactivo. Los ácidos deben ser analizados para asegurarse que las impurezas están por abajo del LDM.
- Diluyente: Agregar 100 mL de 18N H₂SO₄ y 400 mL de HCl concentrado a 400 mL de agua y diluir con agua a un volumen final de 1L.
- Solución de cloruro estañoso: Disolver 100 g de SnCl₂ en 100 mL de HCl concentrado.
- Solución Madre de Selenio: Se puede adquirir comercialmente una solución de 1000 mg/L o prepararla como sigue: Disolver 0.3453 g de ácido selenioso (ensaye 94.6% de H₂SeO₃) en agua. Agregar a un matraz volumétrico de 200 mL y completar su volumen (1 mL = 1 mg Se).

Se.2.4 PROCEDIMIENTO

Se.2.4.1 PREPARACION DE LA MUESTRA

Se.2.4.1.1 Para una alícuota de 50 mL de muestra digerida según el Apartado C.2 (en el caso de extractos, tomar 50 mL de muestra) adicionar 10 mL de HNO₃ concentrado, 12 mL de 18N H₂SO₄. Evaporar la muestra en la placa calentadora hasta la aparición de humo blanco de SO₃ (volumen de 20 mL aprox.). No dejarlo secar. Si se seca, pare la digestión, enfriar y agregar HNO₃ adicional. Mantener un exceso de HNO₃ (evidencia de humos cafés) y no permita que la solución se oscurezca porque el selenio se puede reducir y perder. Cuando la muestra permanezca incolora o amarillo paja durante la evolución de los humos de SO₃, la digestión ha sido completada. Toda la operación debe realizarse bajo una campana extractora.

Se.2.4.1.2 Enfriar la muestra, agregar 25 ml de agua, y de nuevo evaporar a humos nitrosos para sacar todos los óxidos de nitrógeno que queden en la solución. Enfriar y agregue 40 mL de HCl y afore a 100 mL con agua.

Se.2.4.1.3 Preparar los estándares de trabajo a partir de la solución de Selenio (1mL = 1 µg Se). La curva de calibración debe estar dentro del intervalo lineal.

Se.2.4.1.4 Solución Intermedia de Se: Tomar una alícuota de 1 mL de solución madre de Selenio de 1000mg/L, agregar en un matraz volumétrico de 100 mL y aforar con agua que contenga 0.15% de HNO₃ (1mL= 10 µg Se).

Se.2.4.1.5 Solución estándar de Selenio: tomar una alícuota de 10 mL de la Solución Intermedia y diluya a 100 en un matraz volumétrico, con agua que contenga 0.15% de HNO₃. La concentración de esta solución es 1 mg Se/L (1mL = 1 µg Se).

Se.2.4.1.6 Preparar 5 estándares de trabajo transfiriendo 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 de la solución estándar de (1mL = 1 µg Se) en matraces volumétricos de 100 mL y aforar. La concentración de estos estándares de trabajo será 0, 5, 10, 15, 20 y 25 µg Se/L.

Se.2.4.3 Análisis

Se.3.4.3.1 Seleccionar la longitud de onda de 196.0 nm

Se.3.4.3.2 Transfiera una porción de 25 mL de la muestra digerida o estándar al vaso de reacción. Adicione 0.5 mL de solución de SnCl₂. Deje un mínimo de 10 min. para que el metal pueda ser reducido a su estado más bajo de oxidación.

Se.3.4.3.3 Analizar y registrar las lecturas de absorbancia o concentración de la muestra según corresponda.

Se.3.4.3.4 En el análisis de Selenio se puede utilizar instrumentos con generador de hidruros de flujo continuo y utilizar como reductor NaBH₄ en el proceso de formación del hidruro correspondiente siguiendo las especificaciones de análisis reportadas por el fabricante.

C.3.2.8 TALIO

TI.1 DIGESTION Y EXTRACCION DE LA MUESTRA

Todas las muestras deben ser digeridas apropiadamente previo a su análisis. Para una descripción del método de digestión diríjase al apartado. Para una descripción del método de extracción y digestión diríjase al apartado C.2 de este Apéndice. Los límites de detección para el análisis están indicados en la Tabla 1 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

TI.2 METODO POR ASPIRACION DIRECTA

TI.2.1 INTERFERENCIAS.

TI.2.1.1 Si se sospechan interferencias ver la sección 3 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

TI.2.1.2 Se requiere de corrector de fondo.

TI.2.1.3 El ácido clorhídrico no puede ser usado.

TI.2.2 APARATOS Y MATERIALES.

TI.2.2.1 Para los aparatos básicos ver la sección 4 de Técnicas de AA (apartado C.3.1).

TI.2.2.2 Parámetros instrumentales:

- Lámpara de cátodo hueco de talio
- Longitud de onda: 276.8 nm.
- Combustible: acetileno
- Oxidante: aire
- Tipo de flama: Oxidante
- Corrector de fondo: requerido

TI.2.3 REACTIVOS

TI.2.3.1 Para una descripción genérica de los reactivos ver la Sección 5 de Técnicas de AA (apartado C.3.1). Todas las referencias al agua en este método se refieren a agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refiere a este tipo, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 MΩ-cm a 25°C y una conductividad ≤ 0,06 µS/cm a 25°C.

TI.2.3.2 Preparación de estándares:

TI.2.3.2.1 Solución Madre de Talio: Se puede adquirir comercialmente una solución certificada y verificada contra una segunda solución estándar, o prepararla como sigue: Disolver 1.303 g de nitrato de talio grado reactivo TINO_3 en agua, acidificar con 10 mL de HNO_3 concentrado y diluir a 1 L con agua.

TI.2.3.2.2 Curva de calibración: preparar 5 soluciones partiendo de la solución madre de Talio en el momento del análisis. Las soluciones de la curva de calibración deben prepararse usando el mismo tipo y concentración de ácido contenido en las muestras.

TI.2.4 PROCEDIMIENTO

TI.2.4.1 Preparación de la muestra

Para la extracción de solubles y digestión de la muestra seguir las instrucciones que se presentan en el apartado C.2 de este Apéndice. Ver así mismo los conceptos generales de Aspiración directa del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

TI.2.4.2 ANALISIS

TI.2.4.2.1 Una vez que se tiene la muestra digerida y el instrumento preparado de acuerdo a las condiciones descritas anteriormente realizar el análisis y registrar la lectura de la absorbancia o concentración del analito según corresponda.

TI.3 METODO POR HORNO DE GRAFITO (HG)

TI.3.1 INTERFERENCIAS.

TI.3.1.3 El ácido clorhídrico o cantidades excesivas de cloro pueden causar volatilización de talio a bajas temperaturas. Verificar que no existan pérdidas en las muestras adicionadas o en los estándares adicionados.

TI.3.1.4 El paladio es apropiado como modificador de matriz para análisis de talio.

TI.3.2 APARATOS Y MATERIALES.

TI.3.2.1 Para los aparatos básicos ver la sección 4 de Técnicas de AA (apartado C.3.1).

TI.3.2.2 Parámetros instrumentales generales:

- Tiempo y temperatura de secado: 30 s a 125°C
- Tiempo y temperatura de volatilización: 30 s a 400°C
- Tiempo de atomización y temperatura: 10 s a 2400°C
- Gas de purga: Argón o nitrógeno
- Longitud de onda: 276.8 nm
- Corrector de fondo: Deuterio u otro
- Los demás parámetros deben ser establecidos de acuerdo a las instrucciones del fabricante del HG.

TI.3.3 REACTIVOS

TI.3.3.1 Para una descripción genérica de los reactivos ver la Sección 5 de Técnicas AA (apartado C.3.1). Todas las referencias al agua en este método se refieren a agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refiere a este tipo, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 $\text{M}\Omega\text{-cm}$ a 25°C y una conductividad $\leq 0,06 \mu\text{S/cm}$ a 25°C.

TI.3.3.2 Preparación de estándares.

TI.3.3.2.1 Solución Madre de Talio: Se puede adquirir comercialmente una solución certificada y verificada contra una segunda solución estándar, o prepararla como sigue: Disolver 1.303 g de nitrato de talio grado reactivo TINO_3 en agua, acidificar con 10 mL de HNO_3 concentrado y diluir a 1 L con agua.

TI.3.3.2.2 Prepare 5 soluciones partiendo de la solución madre de talio para ser usadas como estándares de calibración al momento del análisis. Los estándares de calibración deben ser preparados con el mismo tipo de ácido y a la misma concentración que resulta de la preparación de las muestras para su análisis.

TI.3.3.2.3 Cloruro de Paladio: pesar 0.25 de PdCl_2 con una aproximación de 0.0001 g. Disuelva en 10 mL de HNO_3 1:1 y diluir en un litro de agua. Aplique igual volumen de muestra y solución de paladio.

TI.3.4 PROCEDIMIENTO

TI.3.4.1 Preparación de la muestra

Para la extracción de solubles y digestión de la muestra seguir las instrucciones que se presentan en el apartado C.2 de este Apéndice. Ver así mismo los conceptos generales de Aspiración directa del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

TI.3.4.2 Los conceptos generales para el análisis del talio en las muestras mediante el uso del HG y cálculo de concentraciones están indicados en el documento maestro de AA (apartado C.3.1).

TI.3.4.3 ANALISIS

TI.3.4.3.1 Una vez que se tiene la muestra digerida y el instrumento preparado de acuerdo a las condiciones descritas anteriormente realizar el análisis y registrar la lectura de la absorbancia o concentración del analito según corresponda.

C.3.2.9 VANADIO

V.1 DIGESTION Y EXTRACCION DE LA MUESTRA

Todas las muestras deben ser digeridas apropiadamente previo al análisis. La descripción del método de digestión y extracción de solubles se encuentra en el apartado C.2 de este Apéndice. Los límites de detección están indicados en la tabla 1 del documento maestro AA (apartado C.3.1).

V.2 METODO POR ASPIRACION DIRECTA

V.2.1 INTERFERENCIAS.

V.2.1.1 Ver la sección 3 del documento maestro AA (apartado C.3.1).

V.2.1.2 Se requiere de corrector de fondo.

V.2.1.3 Altas concentraciones de Aluminio o Titanio, o la presencia de Bi, Cr, Co, Fe, ácido acético, ácido fosfórico surfactantes, detergentes o metales alcalinos, pueden interferir. Esta interferencia se puede controlar con la adición de una solución de 1000 mg/L de Al a muestras y estándares.

V.2.2 APARATOS Y MATERIALES

V.2.2.1 Para los aparatos básicos ver la sección 4 de Técnicas de AA (apartado C.3.1).

V.2.2.2 Parámetros instrumentales:

- Lámpara de cátodo hueco de Vanadio
- Longitud de Onda: 318.4 nm
- Combustible: Acetileno
- Oxidante: Oxido Nitroso
- Tipo de Flama: Reductora
- Corrector de fondo: Deuterio u otro

V.2.3 REACTIVOS

V.2.3.1 Para una descripción genérica de los reactivos ver la Sección 5 de Técnicas de AA (apartado C.3.1). Todas las referencias al agua en este método se refieren al agua reactivo.

V.2.3.2 Preparación de estándares.

V.2.3.2.1 Solución Madre de Vanadio: Se puede utilizar una solución comercial de 1000 mg/L certificada o prepararla de la manera siguiente: Disolver 1.7854 g de Pentóxido de Vanadio V_2O_5 (grado reactivo analítico) en 10 mL de Acido Nítrico concentrado y diluir con agua a 1L.

V.2.3.2.2 Curva de calibración: preparar 5 soluciones a partir de la solución madre en el momento del análisis. Las soluciones de la curva de calibración deben prepararse usando el mismo tipo y concentración de ácido contenido en las muestras. Adicionalmente se debe de agregar, 2 mL de la solución de nitrato de aluminio (Sección V.2.3.2.3) por cada 100 mL del estándar o de la muestra.

V.2.3.2.3 Solución de nitrato de aluminio: Disolver 139 g de nitrato de aluminio ($Al [NO_3]_3 \cdot 9H_2O$) en 150 mL de agua; caliente para disolver. Deje enfriar la muestra y diluya con 200 mL de agua. Todas las muestras y estándares deberán de contener 2 mL de esta solución por cada 100 mL.

V.2.4 PROCEDIMIENTO

V.2.4.1 Preparación de la muestra

Para la extracción de solubles y digestión de la muestra seguir las instrucciones que se presentan en el apartado C.2 de este Apéndice. Ver así mismo los conceptos generales de Aspiración directa del documento maestro AA (apartado C.3.1).

V.2.4.2 Análisis: Una vez que se tiene la muestra digerida y el instrumento preparado de acuerdo a las condiciones descritas anteriormente realizar el análisis y registrar la lectura de la absorbancia o concentración del analito según corresponda.

V.3 METODO POR HORNO DE GRAFITO

V.3.1 INTERFERENCIAS.

V.3.1.1 Ver la sección 3 del documento maestro AA (apartado C.3.1).

V.3.1.2 Se requiere de corrector de fondo.

V.3.2 APARATOS Y MATERIALES

V.3.2.1 Para los aparatos básicos ver la sección 4 de Técnicas de AA (apartado C.3.1).

V.3.2.2 Lámpara de cátodo hueco de Vanadio

V.3.2.3 Parámetros instrumentales:

- Tiempo y temperatura de Secado: 30 s a 125°C
- Tiempo y temperatura de calcinado: 30 s a 1400°C
- Tiempo y temperatura de Atomización: 15 s a 2800°C
- Gas de purga: Argón (No utilizar nitrógeno)
- Longitud de Onda: 318.4 nm.
- Corrección de fondo: Se requiere

Otros parámetros de operación deben ser ajustados de acuerdo a las especificaciones del fabricante

V.3.3 REACTIVOS

V.3.3.1 Para una descripción genérica de los reactivos ver la Sección 5 de Técnicas de AA (apartado C.3.1). Todas las referencias a agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refiere a este tipo, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 MΩ-cm a 25°C y una conductividad $\leq 0,06 \mu\text{S/cm}$ a 25°C.

V.3.3.2 Preparación de estándares.

V.3.3.2.1 Solución Madre de Vanadio: Se puede utilizar una solución comercial de 1000 mg/L certificada o prepararla de la manera siguiente: Disolver 1.7854 g de Pentóxido de Vanadio V_2O_5 (grado reactivo analítico) en 10 mL de Acido Nítrico concentrado y diluir con agua a 1L.

V.3.3.2.2 Curva de calibración: preparar 5 soluciones partiendo de la solución madre en el momento del análisis. Las soluciones de la curva de calibración deben prepararse usando el mismo tipo y concentración de ácido contenido en las muestras.

V.3.4 PROCEDIMIENTO

V.3.4.1 Preparación de la muestra

Para la extracción de solubles y digestión de la muestra seguir las instrucciones que se presentan en el apartado C.2 de este Apéndice. Ver así mismo los conceptos generales de Aspiración directa del documento maestro AA (apartado C.3.1).

V.3.4.2 Análisis

Una vez que se tiene la muestra digerida y el instrumento preparado de acuerdo a las condiciones descritas anteriormente realizar el análisis y registrar la lectura de la absorbancia o concentración del analito según corresponda.

C.4 METODO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISION CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

1. ALCANCE Y APLICACION

1.1 La espectroscopia de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP) determina elementos trazas, incluyendo metales en solución. El método es aplicable a todos los elementos listados en la Tabla 1. Todas las matrices requieren de una digestión previa al análisis. De acuerdo a los métodos de extracción de solubles y digestión que se presentan en el apartado C.2 de este Apéndice.

1.2 Los límites de detección, sensibilidad y rangos óptimos de los metales pueden variar con las matrices y con el espectrómetro. Los datos enlistados en la tabla 1 proporcionan los límites de detección estimados para soluciones acuosas limpias usando nebulización neumática. El uso de este método está restringido a espectroscopistas que tengan el conocimiento en la corrección de interferencias espectrales, químicas y físicas.

2. RESUMEN DEL METODO

2.1 Previamente al análisis las muestras de suelo deben ser solubilizadas o digeridas usando métodos de preparación de muestras, diríjase al apartado C.2 de este Apéndice. Cuando se analiza constituyentes disueltos, la digestión ácida no es necesaria, si es que la muestra ha sido filtrada y preservada en medio ácido.

2.2 Este método describe la determinación multielemental simultánea de elementos usando ICP. El método mide la luz emitida del elemento por espectroscopia óptica. La muestra es nebulizada y el aerosol resultante es transportado al plasma de la antorcha, el espectro es dispersado una rejilla del espectrómetro y las intensidades de las líneas son monitoreadas por tubos fotomultiplicadores. La corrección de fondo se requiere para la determinación de elementos trazas. El fondo (background) debe ser medido en forma adyacente a las líneas del analito durante el análisis de las muestras. La posición para medir la intensidad del fondo puede ser cualquiera de los lados o ambos lados de la línea analítica, dependiendo de la complejidad del espectro adyacente a la línea del analito. La posición usada debe ser libre de interferencias espectrales y reflejar el mismo cambio en la intensidad del fondo tal como ocurre el analito en la longitud de onda medida. La corrección de fondo no se requiere en casos de líneas ensanchadas donde la medición de la corrección de fondo podría realmente reducir el resultado analítico. La posibilidad de interferencias adicionales, nombradas en la sección 3.0 deben ser también reconocidas y corregidas apropiadamente; las pruebas para detectar su presencia se describen en el paso 8.5.

Tabla 1. Longitudes de onda recomendadas y límites de detección instrumentales estimados

Elemento (ug/L)	Longitud de onda(nm) ^a	Límites de Detección Estimados ^b
Arsénico	193.696	53
Berilio	313.042	0.3
Cadmio	226.502	4
Plomo	220.353	42
Níquel	231.604	15
Selenio	196.026	75
Talio	190.864	40
Vanadio	292.402	8

^a Las longitudes de onda listadas son las recomendadas por su sensibilidad y su completa aceptación. Estas longitudes de onda podrían ser sustituidas si ellas proporcionan la sensibilidad necesaria y son tratadas con las mismas técnicas para interferencias espectrales (ver paso 3.1). Otros elementos podrían ser agregados como información disponible cuando sea requerida.

^b Los límites de detección instrumental estimados mostrados provienen de la referencia 1 en la sección 10.0. Ellos han proporcionado como una guía para un límite instrumental. Actualmente los límites de detección del método depende la muestra y puede variar con la matriz de ésta.

3. INTERFERENCIAS

Las interferencias espectrales son provocadas por: **(1)** superposición de una línea espectral de otro elemento en la longitud de onda analítica o en los puntos de medición del fondo; **(2)** superposiciones no resueltas de bandas espectrales moleculares; **(3)** contribución al fondo proveniente de fenómenos de recombinación; y **(4)** luz perdida desde la línea de emisión de elementos de alta concentración.

La superposición de espectros puede ser compensada por computadora corrigiendo el dato crudo después del monitoreo y medición del elemento interferente. Las superposiciones no resueltas requiere de la selección de una longitud de onda alternativa. La contribución del fondo y luz perdida puede ser normalmente compensada por una corrección del fondo en forma adyacente a la línea analítica.

Los usuarios de todos los instrumentos de ICP deben verificar ausencia de interferencias desde un elemento en la muestra para el cual no hay un canal de detección instrumental. Las longitudes de onda recomendadas están listadas en la tabla 1 y las potenciales interferencias espectrales para las longitudes recomendadas están dadas en la tabla 2. Los datos en la tabla 2 han sido propuestos como una guía rudimentaria para indicar las potenciales interferencias; para este propósito se asumen relaciones lineales entre la concentración y la intensidad para los analitos y los interferentes.

3.1.1 Interferencias específicas de los elementos se expresan como concentración equivalente del analito (por ejemplo concentración falsa del analito) proporcionada desde una solución de 100 mg/L del elemento interferente. Por ejemplo, se asume que se determina As (a una longitud de 193.696 nm) en una muestra que contiene 10 mg/L aproximadamente. De acuerdo con la tabla 2, 100 mg de Aluminio llegaría a proporcionar una señal falsa para As equivalente a aproximadamente de 1.3 mg/L. Por lo tanto la presencia de 10 mg/L de Al podría resultar en una señal falsa equivalente a 0.13 mg/L. El usuario debe estar prevenido de que otros instrumentos pueden presentar alguna diferencia en los niveles de interferencia presentados en la tabla 2. Los efectos de interferencia deben ser evaluados para cada instrumento individualmente a partir de las intensidades las cuales varían de acuerdo a las condiciones de operación, poder, altura de visión, velocidad del flujo de argón, etc. El usuario debe estar conciente de la posibilidad de otras interferencias que las especificadas en la tabla 2 y los analistas deben estar concientes de estas interferencias cuando realizan un análisis.

3.1.2 Los guiones en la tabla 2 indican que no se observó interferencia cuantificable incluso a altas concentraciones del interferente. Generalmente, las interferencia fueron discernibles si producen picos o desviaciones de fondo, correspondientes al 2 o 5% de los picos generados por la concentración del analito.

Tabla 2. Concentración equivalente al analito comenzando desde niveles de interferente de 100mg/L

Analito	Longitud de onda (nm)	Interferente ^{a,b}									
		Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Tl	V
Arsénico	193.696	1.3	--	0.44	--	--	--	--	--	--	1.1
Berilio	313.042	--	--	--	--	--	--	--	--	0.04	0.05
Cadmio	226.502	--	--	--	--	0.03	--	--	0.02	--	--
Plomo	220.353	0.17	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Níquel	231.604	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Selenio	196.026	0.23	--	--	--	0.09	--	--	--	--	--
Talio	190.864	0.30	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Vanadio	292.402	--	--	0.05	--	0.005	--	--	--	0.02	--

^a Los guiones indican que no se observó interferencia, incluso cuando los interferentes fueron introducidos en los siguientes niveles:

Al-1000 mg/L	Mg-1000 mg/L
Ca-1000 mg/L	Mn-200 mg/L
Cr-200 mg/L	Tl-200 mg/L
Cu-200 mg/L	V-200 mg/L

Fe-1000 mg/L

b Las cifras dadas como las concentraciones de los analitos no son las concentraciones actuales observadas; para obtener estas cifras, sumar las cifras de las concentraciones listadas del interferente.

3.2 Las interferencias físicas son efectos asociados con la nebulización de la muestra y transporte de la muestra. Cambios en la viscosidad y tensión superficial puede provocar inexactitudes significantes, especialmente en muestras que contienen altas concentraciones de sólidos disueltos o altas concentraciones de ácidos. Diferencias en la volatilidad de la solución también puede provocar inexactitudes cuando se trata con solventes orgánicos. Si se presentan interferencias físicas, ellas deben ser reducidas por dilución de la muestra o usando bomba peristáltica. Otro problema que puede ocurrir con altas concentraciones de sólidos es la acumulación de sal en el extremo del nebulizador, lo cual afecta la velocidad del flujo del aerosol y provoca inestabilidad instrumental. El problema puede ser controlado humedeciendo el argón previamente a la nebulización, usando un lavador de extremo o diluyendo la muestra. Otra forma de controlar la acumulación de sal es cambiar el nebulizador y remover la sal acumulada en el extremo del inyector de muestra de la antorcha, también se ha reportado que un mejor control sobre el flujo de argón mejora el desempeño del instrumento, esto se realiza con el uso de controladores de flujo de masa.

3.3 Las interferencias químicas incluyen la formación de compuestos moleculares, efectos de ionización y efectos de vaporización de soluto. Normalmente estos efectos no son significantes con la técnica de ICP. Si se observa, éstas pueden ser minimizadas con una selección cuidadosa de las condiciones de operación (poder incidente, posición de observación, etc.), amortiguando la muestra, igualando la matriz y adición de estándar. Las interferencias químicas son altamente dependientes del tipo de la matriz y del elemento analito específico.

4. APARATOS Y MATERIALES

4.1 Espectrómetro de emisión con plasma de argón acoplado inductivamente.

4.1.1 Espectrómetro de emisión controlado por computadora con corrector de fondo.

4.1.2 Generador de radio frecuencia.

4.1.3 Suministro de argón-Argón líquido de 99.99% de pureza.

4.2 Condiciones de operación: El analista debe seguir las instrucciones proporcionadas por el proveedor. Para la operación con solventes orgánicos se recomienda el uso de una entrada de argón auxiliar, tubo resistente a los solventes, flujo de argón de plasma aumentado, flujo de nebulizador disminuido y poder de radiofrecuencia aumentado para obtener operación estable y mediciones precisas. Sensibilidad, límite de detección instrumental, precisión, rango dinámico lineal, y efectos de interferencia deben ser establecidos para cada línea individual del analito y para cada instrumento en particular. Todas las mediciones deben ser dentro del intervalo lineal donde los factores de corrección de interferencias espectrales son válidos. El analista debe: **(1)** verificar que la configuración y condiciones de operación satisface los requerimientos analíticos y **(2)** mantener datos de control de calidad que confirmen el desempeño del instrumento y los resultados analíticos.

4.3 Matrices volumétricos clase A

4.4 Pipetas volumétricas clase A

4.5 Balanza analítica-capaz de medir con exactitud 4 cifras significativas.

5. REACTIVOS

5.1 Se debe usar en todos los análisis reactivos grado reactivo, a menos que se indique de otra forma. Se puede usar otros grados, siempre y cuando se compruebe que el reactivo es lo suficientemente puro para permitir su uso sin disminuir la exactitud de la determinación. Si la pureza de un reactivo está en cuestión analice para contaminación, si la concentración es menor que el LDM el reactivo es aceptable.

5.1.1 Acido Clorhídrico (conc.), HCl.

5.1.2 Acido Clorhídrico (1:1), HCl. Adicionar 500 mL de HCl concentrado a 400 mL de agua y diluir a un litro en un vaso adecuado.

5.1.3 Acido Nítrico (conc.), HNO₃.

5.1.4 Acido Nítrico (1:1), HNO₃. Adicionar 500 mL de HNO₃ concentrado a 400 mL de agua y diluir a un litro en un vaso adecuado.

5.2 Agua reactivo: Corresponde a agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refiere a este tipo, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 MΩ-cm a 25°C y una conductividad ≤ 0,06 μS/cm a 25°C. Debe ser monitoreada para determinar impurezas.

5.3 Las soluciones estándares pueden ser adquiridas o preparadas a partir de químicos o metales de ultra alta pureza (99.99 a 99.999 de pureza). Todas las sales deben ser secadas por una hora a 105°C, a menos que se especifique otra cosa.

PRECAUCION: Muchas sales metálicas son extremadamente tóxicas si son inhaladas o ingeridas. Lavar las manos minuciosamente después de manipularlas.

El procedimiento típico de preparación de la solución patrón es el siguiente: las concentraciones son calculadas basándose en el peso de metal puro adicionada, o con el uso de fracción molar y el peso de la sal metálica adicionada.

$$\text{Metal} \quad \text{Concentración (ppm)} = \frac{\text{Peso (mg)}}{\text{Volumen (L)}}$$

$$\text{Sal Metálica} \quad \text{Concentración (ppm)} = \frac{\text{Peso(mg) x fracción molar}}{\text{Volumen (L)}}$$

5.3.1 Solución de Arsénico, Patrón, 1 mL = 1000 ug As: Disolver 1.30 g de As₂O₃ (fracción molar As = 0.7574), pesado exactamente con al menos 4 cifras significativas, in 100 mL de agua conteniendo 0.4 g NaOH. Acidificar la solución con 2 mL de HNO₃ concentrado y diluir en un matraz aforado a un volumen 1,000 mL con agua.

5.3.2 Solución de Berilio, Patrón, 1 mL = 1000 ug Be: No secar. Disolver 19.7 g de BeSO₄.4H₂O (fracción molar Be = 0.0509), pesado exactamente con al menos 4 cifras significativas, en agua, agregar 10.0 mL HNO₃ concentrado, y diluir en un matraz aforado a un volumen 1,000 mL con agua.

5.3.3 Solución de Cadmio, Patrón, 1 mL = 1000 ug Cd: Disolver 1.10 g de CdO (fracción molar Cd = 0.8754), pesado exactamente con al menos 4 cifras significativas, en una mínima cantidad de HNO₃ (1:1) calentar para incrementar la velocidad de disolución. agregar 10.0 mL de HNO₃ concentrado y diluir en un matraz aforado a un volumen 1,000 mL con agua.

5.3.4 Solución de Plomo, Patrón, 1 mL = 1000 ug Pb: Disolver 1.60 g de Pb(NO₃)₂ (fracción molar Pb = 0.6256), pesado exactamente con al menos 4 cifras significativas en una mínima cantidad de (1:1) HNO₃. Agregar 10 mL de HNO₃ (1:1) y diluir en un matraz aforado a un volumen 1,000 mL con agua.

5.3.5 Solución de Níquel, Patrón, 1 mL = 1000 ug Ni: Disolver 1.00 g de Níquel metálico, pesado exactamente con al menos 4 cifras significativas, en 10.0 mL de HNO₃ concentrado caliente, enfriar, y diluir en un matraz aforado a un volumen 1,000 mL con agua.

5.3.6 Solución de Selenio, Patrón, 1 mL = 1000 ug Se: No secar. Disolver 1.70 g de H₂SeO₃ (fracción molar Se = 0.6123), pesado exactamente con al menos 4 cifras significativas, en agua y diluir en un matraz aforado a un volumen 1,000 mL con agua.

5.3.7 Solución de Talio, Patrón, 1 mL = 1000 ug Tl: Disolver 1.30 g de TlNO₃ (fracción molar Tl = 0.7672) pesado exactamente con al menos 4 cifras significativas, en agua. Agregar 10.0 mL HNO₃ concentrado y diluir en un matraz aforado a un volumen 1,000 mL con agua.

5.3.8 Solución de Vanadio, Patrón, 1 mL = 1000 ug V: Disolver 2.30 g de NH₄VO₃ (fracción molar V = 0.4356) pesado exactamente con al menos 4 cifras significativas, en una mínima cantidad de HNO₃ concentrado. Calentar para aumentar la velocidad de disolución. Agregar 10.0 mL de HNO₃ concentrado y diluir en un matraz aforado a un volumen 1,000 mL con agua.

5.4 Mezcla de soluciones estándares de calibración: Prepare soluciones combinadas de calibración agregando volúmenes apropiados de las soluciones patrón en matraces volumétricos (Ver tabla 3). Iguale la matriz con los ácidos apropiados y diluya a 100 mL con agua. Previo a realizar los estándares mezclados,

cada solución debe ser analizada separadamente para determinar posibles interferencias espectrales o la presencia de impurezas. Se debe tomar precaución cuando se preparan los estándares mixtos para asegurar que los elementos son compatibles y estables en forma conjunta. Transferir la solución estándar mixta a botellas de FEP fluorocarbono o en botellas de polietileno o polipropileno para su almacenaje. Se debe preparar soluciones frescas de los estándares mixtos cada vez que se necesita, ya que la concentración puede cambiar con el envejecimiento. Las soluciones estándares deben ser verificadas inicialmente, usando una muestra de control de calidad (ver paso 5.8), y monitorearla semanalmente para ver su estabilidad. La mezcla de estándares se puede realizar siempre y cuando se verifique que no existe precipitación de los mismos durante la preparación de la solución multielemental.

5.5 Se debe seguir el mismo protocolo de control de calidad explicado en el documento maestro sección 8.

5.7 Se debe preparar una solución de revisión de interferencias con concentraciones conocidas de elementos interferentes esperados los cuales proporcionarían factores de corrección adecuados.

6.0 PROCEDIMIENTO

6.1 Es necesario un tratamiento preliminar para la mayoría de las matrices debido a la complejidad y variabilidad de las matrices de las muestras. La solubilización y procedimiento de digestión de las muestras de suelo se deben de realizar de acuerdo a los métodos descritos en el apartado C.2 de este Apéndice.

6.2 Inicializar el instrumento con los parámetros de operación apropiados establecidos en el paso 4.2. Se debe permitir al instrumento llegar a una estabilidad térmica antes de comenzar (usualmente requiere de al menos 30 minutos de operación previo a la calibración).

6.3 Perfilar y calibrar el instrumento de acuerdo a las recomendaciones del fabricante del equipo, usando la solución mixta típica descrita en el paso 5.4. lavar el sistema con la solución de blanco de calibración (paso 5.5.1) entre cada estándar o como el fabricante lo recomiende. (Use la intensidad promedio de múltiples exposiciones de ambos análisis de la muestra y de estandarización, para reducir los errores aleatorios). La curva de calibración debe consistir en un blanco y tres estándares como mínimo.

6.4 Antes de comenzar a correr la muestra, reanalice el estándar de mayor concentración como si fuera una muestra. Los valores de concentración obtenidos no deben estar desviados de los valores obtenidos anteriormente por más del 5% (o el límite de control establecido, cualquiera que sea menor). Si esto ocurre seguir las recomendaciones del fabricante del instrumento para corregir esta condición.

6.5 Lavar el sistema con la solución del blanco de calibración por al menos 1 minuto (paso 5.5.1) antes del análisis de cada muestra (ver nota del paso 6.3). Analizar la solución de revisión del instrumento (Paso 5.6) y el blanco de calibración (paso 5.5.1) después de cada 10 muestras.

7.0 CONTROL DE CALIDAD

7.1 Todos los datos de control de calidad deben ser mantenidos disponibles como una referencia sencilla o para inspección. Ver sección 8 del documento maestro de AA (apartado C.3.1).

7.1.1 Adición de estándar post digestión: Un analito de adición estándar es agregado a una porción de muestra preparada o su dilución debe ser recuperada dentro del rango de 75% a 125% del valor conocido. La muestra estándar adicionada debe producir un nivel mínimo de 10 veces y un máximo de 100 veces el límite de detección del instrumento. Si la muestra estándar adicionada no se recupera dentro de los rangos especificados, se debe sospechar de un efecto de matriz.

PRECAUCION: si se sospecha de superposición espectral, use una compensación computarizada, una longitud de onda alternativa o comparación con un método alternativo recomendado.

7.2 Revisar la estandarización del instrumento analizando de acuerdo a los estándares de revisión, como se indica a continuación:

7.6.1 Verificar la calibración cada 10 muestras y al terminar la corrida analítica, utilizando un blanco (paso 5.5.1) y un estándar de revisión (paso 5.6).

7.6.1.1 El resultado del estándar de revisión debe estar dentro del intervalo del 10% del valor esperado; si no es así terminar el análisis, corregir el problema y reanalice las 10 muestras previas.

7.6.1.2 Los resultados del blanco de calibración deben concordar con 3 desviaciones estándar del valor medio del blanco. Si no es así repetir el análisis dos o más veces y promediar los resultados. Si el promedio no está dentro de las tres desviaciones estándar del promedio del fondo, terminar el análisis, corregir el análisis, corregir el problema, recalibrar, y reanalizar las 10 muestras previas.

7.6.2 Verificar los factores de corrección de fondo e interelemento al comienzo y al final de una corrida analítica o dos veces cada 8 horas de trabajo. Cualquiera de las dos es correcta. Se realiza analizando una solución de revisión de interferencia (paso 5.7). Los resultados deben estar dentro del rango de $\pm 20\%$ del valor real obtenido en el paso 7.6.1.1.

7.6.3 Se debe analizar las muestras estándar adicionadas duplicadas con una frecuencia del 10% o por lote analítico, cualquiera de las dos está correcta.

7.6.3.1 Calcular la diferencia porcentual relativa entre las determinaciones de las réplicas de acuerdo al inciso 7.10.2 del documento maestro.

Para muestras con valores mayores que 10 veces el límite de detección del instrumento se acepta un límite de control de $\pm 20\%$ RPD.

7.6.3.2 La recuperación de la muestra duplicada de la matriz estándar adicionada debe estar dentro del intervalo de $\pm 20\%$ del valor verdadero.

C.5 DETERMINACION COLORIMETRICA DE CROMO VI

Cr+6.1 DIGESTION Y EXTRACCION DE LA MUESTRA

Todas las muestras deben ser disueltas apropiadamente previo a la preparación particular para su análisis. Para una descripción del método de digestión alcalina diríjase al apartado C.2.2 de este Apéndice.

Cr+6.2 DETERMINACION COLORIMETRICA DE CROMO (VI)

Este método puede ser usado para analizar muestras que contengan de 0.5 a 50 mg de Cr(VI) por litro.

Cr+6.2.1 INTERFERENCIAS

Cr+6.2.1.1 La reacción del cromo con difenilcarbazida se produce generalmente sin interferencias. Sin embargo, ciertas sustancias pueden interferir cuando la concentración de cromo es relativamente baja. Las sales de mercurio y molibdeno hexavalente pueden reaccionar con el reactivo y formar un color; sin embargo las intensidades de este color "rojo-violeta" son mucho más bajas que aquellas que logra formar el cromo al pH especificado. Concentraciones mayores a 200 mg/l de molibdeno y mercurio pueden tolerarse. El vanadio puede interferir en gran medida, pero no ocasiona problemas en concentraciones hasta 10 veces el valor del cromo.

Cr+6.2.1.2 Concentraciones de hierro mayores a 1mg/L pueden producir un color amarillo, pero el color del hierro férrico no es muy fuerte y generalmente ésta no interfiere si la absorbancia es medida fotométricamente en la longitud de onda adecuada.

Cr+6.2.2 APARATOS Y MATERIALES

Se requiere uno de los siguientes equipos: Espectrofotómetro, para usarlo a 540 nm, que tenga un paso de luz de 1cm o más de largo, o un filtro fotómetro, con un paso de luz de 1cm o más largo y equipado con filtro amarillo-verde turquesa para obtener la mejor transmitancia cercana a 540 nm.

Cr+6.2.3 REACTIVOS

- Agua Reactivo: Corresponde a agua destilada y desionizada. Todas las referencias a agua se refiere a este tipo, a menos que se especifique otra cosa, en NMX-AA-051-SCFI-2001 corresponde a agua tipo I, con resistividad de 18 M Ω -cm a 25°C y una conductividad $\leq 0,06$ μ S/cm a 25°C. Debe ser monitoreada para determinar impurezas.
- Solución de dicromato de Potasio: Disuelva 141.4 mg de dicromato de potasio seco, K₂Cr₂O₇ (reactivo grado analítico), en agua y diluya a 1 litro (1mL = 50 μ g Cr).
- Solución estándar de dicromato de Potasio: Diluya 10.00 mL de solución de dicromato de potasio a 100 mL (1 mL = 5 μ g Cr).
- Acido Sulfúrico, 10% (v/v): Diluya 10 mL de ácido sulfúrico destilado grado reactivo o grado espectro, H₂SO₄, a 100 mL con agua.
- Solución de difenilcarbazida: Disuelva 250 mg de 1,5-difenilcarbazide en 50 mL de acetona. Mantenga almacenado en una botella ámbar. Descarte cuando la solución se decolore.
- Acetona (Reactivo grado analítico): Evite o destile nuevamente los materiales que vengan en contenedores con tapas metálicas o metalizadas.

Cr+6.2.4 PROCEDIMIENTO

Cr+6.2.4.1 Desarrollo de color y medición: Transfiera 95 mL del extracto que será analizado a un matraz volumétrico de 100 mL. Añada 2.0 mL de solución de difenilcarbazida y mezcle. Añada solución de H₂SO₄ para alcanzar un pH de 2 ± 0.5 , diluya a 100 mL con agua, y deje reposar de 5 a 10 minutos para que se desarrolle completamente el color. Transfiera una proporción adecuada de la solución a una celda de absorción de 1 cm y mida la absorbancia a 540 nm. Use agua reactivo como referencia. Corrija la lectura de absorbancia de la muestra restando la absorbancia de un control conducido a través de todo el método (vea la siguiente nota). Para corregir la muestra que presenta turbidez se debe preparar un blanco de turbidez preparado por medio de una alícuota de muestra que contenga todos los reactivos excepto la difenilcarbazida. (Por ejemplo, un blanco turbio). De la absorbancia corregida, determine la concentración en mg/L de cromo por medio de la curva de calibración.

NOTA: Si la solución presenta turbidez después de la dilución de 100 mL en el paso 5.1, anterior, tome una lectura de absorbancia y lea antes de añadir la difenilcarbazida y corrija la lectura de absorbancia de la solución final coloreada mediante la resta de la absorbancia medida previamente.

Cr+6.2.4.2 Preparación de la curva de calibración:

Cr+6.2.4.2.1 Para compensar las posibles pérdidas despreciables de cromo durante la digestión u otras operaciones durante el análisis, trate los estándares de cromo por el mismo procedimiento que la muestra. Tome una solución estándar de cromo en matraces volumétricos de 250 mL o matraces cónicos para generar las concentraciones estándar con un rango que de 0.5 a 5 mg/L cuando sean diluidas a un volumen apropiado.

Cr+6.2.4.2.2 Desarrolle el color de los estándares así como en las muestras. Transfiera una alícuota proporcional de cada solución coloreada en una celda de absorción y mida la absorbancia a 540 nm. Como referencia use agua reactivo. Corrija las lecturas de absorbancia de los estándares restando la absorbancia del blanco de reactivos llevado a través del método. Construya una curva de calibración generando los puntos de los valores de la absorbancia contra la concentración en mg/L de Cr(VI).

Cr+6.2.4.3 Verificación:

Cr+6.2.4.3.1 Para cada matriz de muestra analizada, se requiere una verificación para asegurar que ni una condición reductora ni alguna interferencia química está afectando el desarrollo del color. Para este propósito se debe de efectuar el análisis de una segunda alícuota de 10 mL de muestra filtrada con pH ajustado que ha sido adicionada con un estándar de Cr(VI). La cantidad de la adición debe de ser tal que duplique la concentración de la alícuota original. Bajo ninguna circunstancia el incremento debe de ser menor a 30 µg Cr(VI)/litro. Para verificar la ausencia de interferencias, la recuperación de la adición del estándar debe de ser de 85% a 115%.

Cr+6.2.4.3.2 Si la adición de una muestra sobre pasa la concentración más allá de la curva de calibración. La solución del análisis se debe de diluir con solución blanco y calcular los resultados de acuerdo al ajuste.

Cr+6.2.4.3.3 Si los resultados de la verificación indican una interferencia, entonces las muestras deben de ser diluidas y analizadas nuevamente.

Cr+6.2.4.3.4 Si la interferencia persiste después de la dilución de las muestras, se deberá de emplear un método alternativo validado por el laboratorio de análisis y que compruebe una mejor exactitud.

Cr+6.2.4.4 Extractos ácidos que desarrollan recuperaciones menores al 85% deben de ser probadas nuevamente para determinar si la baja recuperación del estándar de adición se debe a la presencia de un agente reductor residual. Esta determinación se debe de desarrollar preparando una alícuota de extracto alcalino (pH 8.0-8.5) usando una solución 1 N de hidróxido de sodio y añadiendo una alícuota de concentración conocida y analizando. Si se obtiene la recuperación del estándar de adición del 85-115% en la alícuota alcalina de un extracto ácido que inicialmente se encontró que tenía menos de 5 mg/L Cr(VI), se puede concluir que el método analítico ha sido verificado.

Cr+6.2.4.5 En caso de interferencia matricial analice todos los extractos, todas las muestras analizadas y todas las muestras por el método de adición de estándar (vea Sección 8.7 del documento maestro de AA, apartado C.3.1).

NOTAS:

- Debido a que la estabilidad del Cr(VI) en extractos se desconoce, el análisis se llevará a cabo a la brevedad posible.

Para retardar la actividad química del cromo hexavalente la muestra y los extractos deben de estar almacenados a 4°C hasta el análisis. El tiempo de espera máximo anterior al análisis de las muestra o extractos es de 24 hrs. después de la extracción.

APENDICE NORMATIVO D: METODO ANALITICO PARA DETERMINAR LA BIOACCESIBILIDAD DEL PLOMO

1. Procedimiento

Este método describe el procedimiento de laboratorio in vitro para determinar la bioaccesibilidad del plomo de suelos y residuos sólidos. Así mismo, se proporciona un programa de aseguramiento de calidad que deberá seguirse para el desarrollo del procedimiento de extracción.

2. Preparación de la muestra

Todas las muestras de suelo/material deberán estar preparadas por secado en estufa (<40°C) y tamizadas a < 250 µm. Se usa la fracción del tamaño de <250 µm porque ese tamaño de partícula es representativo de la que se adhiere en las manos de los niños. Se deberán obtener submuestras para probar este procedimiento, utilizando un separador de muestra.

3. Materiales y aparatos

3.1 Equipo

La pieza clave del equipo requerido para este método consiste en un motor extractor para el Procedimiento para Caracterizar la Toxicidad del Lixiviado de (TCLP; por sus siglas en inglés), el cual ha sido modificado con un volante de transmisión. Este volante maneja un bloque de Plexiglass situado a un costado del baño de agua con temperatura controlada. El bloque de Plexiglass contiene 10 hoyos de 5 cm con tornillos a presión de acero inoxidable, cada uno de los cuales está diseñado para sostener un frasco de boca ancha de polietileno de alta densidad (HDPE) (ver figura 1). El baño de agua deberá ser llenado de tal forma que los frascos de la extracción estén sumergidos. La temperatura en el baño de agua se mantiene a 37±2°C usando un calentador de inmersión de recirculación (por ejemplo, Fisher Scientific Modelo 730). Equipo adicional para este método se encuentra en cualquier laboratorio, los suministros y reactivos serán descritos en las siguientes secciones.

Los frascos de 125 mL HDPE deberán tener un tapón de sello hermético (por ejemplo, Fisher Scientific 125 mL HDPE boca ancha Cat. No. 02-893-5C), y se debe tener cuidado en asegurar que los frascos no tengan fugas durante el procedimiento de extracción.

3.2 Estándares y reactivos

El procedimiento de lixiviado para este método usa una extracción de una solución amortiguada a un pH de 1.5.

La solución de extracción deberá ser preparada utilizando agua destilada (DI) ASTM Tipo II. En 1.9 L de agua destilada, agregar 60.06 g de glicina (base libre, Ultra Sigma o equivalente). Poner la mezcla en un baño de agua a 37°C hasta que el fluido de extracción alcance 37°C. Estandarizar el pHmetro usando compensación de temperatura a 37°C o manteniendo la buffer a 37°C en el baño de agua. Agregar HCl (12.1N) hasta que la solución alcance un valor de 1.50 ± 0.05 (aproximadamente 120 mL). Llevar la solución a volumen final de 2 L (0.4 M glicina).

La limpieza de todos los reactivos y equipos usados para preparar y/o guardar el fluido de extracción es esencial. Todos los materiales de vidrio y equipos usados para preparar estándares y reactivos deben ser propiamente limpiados, lavados con ácido y finalmente enjuagados con agua DI, antes de usar. Todos los reactivos deberán estar libres de los analitos a analizar Pb y el fluido final deberá ser probado para comprobar que la concentración de Pb es menor que 25 µg/L.

4. Procedimiento de lixiviación

Medir 100 ± 0.5mL de la solución de extracción, usando una probeta graduada y transferir a un frasco de boca ancha HDPE de 125mL. Agregar 1.00 ± 0.05 g de la prueba de substrato (<250µm) al frasco, asegurándose de que no hay electricidad estática ya que causa que las partículas se adhieran a la boca o al enroscado del bote. Si es necesario, usar una brocha anti-estática para eliminar la electricidad estática antes de agregar la muestra. Registrar el volumen de la solución y la masa del suelo agregado al bote en la hoja de

prueba de la extracción. Sostenga cada parte superior de las botellas, e invierta/mezcle para asegurarse de que no halla escurrimiento y que la tierra no esté apelmazada en el fondo de la botella.

Ponga el frasco en el extractor modificado TCLP, compruebe que cada frasco esté seguro y las tapas bien cerradas. Llene el extractor con frascos de 125 ml que contengan los materiales de prueba o muestras con control de calidad.

La temperatura del baño de agua debe ser de $37 \pm 2^\circ\text{C}$. Registre la temperatura del baño de agua al comienzo y al final de cada extracción batch en la lista de prueba de extracción apropiada. (ver detalle A).

Rote el extractor con vueltas completas de 30 ± 2 rpm por una hora. Registre el tiempo de inicio de la rotación.

Cuando la extracción (rotación) esté completa, remueva inmediatamente las botellas, séquelas, y póngalas volteadas en la parte superior del banco.

Tomar directamente el extracto del recipiente de reacción en una jeringa de 20cc desechable con dispositivo para filtrar. Colóquelo un porta filtros redondo con filtros de acetato de celulosa de $0.45\text{-}\mu\text{m}$ (25 mm de diámetro) a la jeringa y filtre el extracto a un tubo de centrifugado de polipropileno limpio de 15 ml o a otro frasco apropiado para muestras de análisis. Guarde las muestras filtradas en un refrigerador a 4°C hasta que se analicen.

Registre el tiempo cuando el extracto se halla filtrado (cuando se pare la extracción). Si el tiempo total transcurrido es mayor de una hora con treinta minutos, la prueba se debe de repetir.

Mida y registre el pH del fluido que queda en el frasco de extracción. Si el pH de la solución no está dentro de ± 0.5 unidades de pH del inicial, la prueba debe de ser descartada y la muestra reanalizada como prosigue.

Si el pH ha bajado más de 0.5 unidades de pH, la prueba se volverá a correr en forma idéntica. Si la segunda prueba también tiene como resultado una disminución de pH de más de 0.5 unidades, se registrará el pH, y el extracto se filtrará para su análisis. Si el pH ha aumentado en un 0.5 o más unidades, la prueba se debe de repetir deteniendo el extractor a los 5, 10, 15, 30 y 60 minutos de extracción y el pH ajustado manualmente por debajo de 1.5 unidades de pH, adicionando unas gotas de HCl concentrado. Las muestras con valores aumentados de pH se deben correr en una extracción separada, y no se deberán combinar con las muestras extraídas con el método estándar (extracción continua).

Los extractos se deben analizar usando procedimientos analíticos mencionados en esta norma.

5. Cálculo del Valor de Bioaccesibilidad

Se debe de analizar la concentración total de plomo a una muestra de cada material sólido ($< 250 \mu\text{m}$) que ha sido sometido a este procedimiento de extracción usando los procedimientos analíticos mencionados en esta norma.

La bioaccesibilidad se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Valor de la bioaccesibilidad} = \frac{\text{Concentración del extracto in vitro, mg/l} \times 0.1 \text{ l}}{\text{Concentración en sólido, mg/kg} \times 0.001 \text{ kg}}$$

Se deberá incluir toda la memoria de cálculo.

6. Cadena de Custodia/Buenas Prácticas de Laboratorio.

Todos los laboratorios que usan este método deben de recibir los materiales de prueba por documentación en cadena de custodia. Cuando se reciban los materiales, cada laboratorio mantendrá y registrará custodia de las muestras todo el tiempo. Todos los laboratorios que hagan este procedimiento deben seguir buenas prácticas de laboratorio.

7. Datos de Manejo y Verificación

Todas las muestras y los cálculos de preparaciones de fluidos y operaciones se deben de registrar en cuadernos de laboratorio numerados y engargolados, y en hojas con lista de chequeo de pruebas de extracción. Cada página debe de tener la fecha y las iniciales de la persona que realice cualquier operación. Los tiempos de extracción y filtración deben de registrarse, junto con las mediciones de pH, ajustes y preparación de la solución amortiguadora. Las copias de las listas de las pruebas de extracción deben de incluirse en el paquete de datos.

8. Procedimientos de Control de Calidad.

8.1 Elementos de Aseguramiento de Calidad y Control de Calidad (QA/QC)

Un método estándar para la extracción in vitro de suelos/materiales de suelo, y el cálculo de un valor de bioaccesibilidad asociado, se especifican abajo. Los procedimientos QC asociados para asegurar una producción de datos de alta calidad están a continuación (ver tabla 1 resumen de los procedimientos de QC, frecuencia y límites de control):

- Blanco reactivo- fluido de extracción analizado una vez por corrida.
- Blanco frasco- el fluido de extracción corrido solamente por el procedimiento de extracción a una frecuencia de no menos de 1 por 20 muestras o una por corrida, cualquiera que sea más frecuente.
- Placebo cargado- el fluido de extracción con un placebo de 10mg/L de plomo y corrido por el procedimiento de extracción a una frecuencia de no menos de cada veinte muestras o una por extracción, cualquiera que sea más frecuente. Los placebos cargados deben de estar preparados usando de plomo estándar con una concentración de 1.000-mg/L rastreable en ácido nítrico al 2 por ciento.
- Duplicado- se requieren duplicados de extracciones a una frecuencia de una por cada 10 muestras. Al menos se debe de hacer un duplicado en cada día de que en que se conduzcan las extracciones.
- Material de Referencia Estándar del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) como muestra de control de laboratorio.

Los límites de control para estas muestras QC se delinean en la tabla 1 y en la siguiente discusión.

Tabla 1. Sumario de muestras QC, frecuencia de análisis y límites de control

Muestra QC	Frecuencia mínima de Análisis	Límites de control
Blanco reactivo	una vez por corrida (min. 5%)	<25 µg/L de plomo
Blanco frasco	una vez por corrida (min. 5%)	<50 µg/L de plomo
Placebo cargado	una vez por corrida (min. 5%)	85-115% de recuperación
Duplicado	10%	±20% RPD
SRM (NIST 2711)	2%	9.22 ± 1.50 mg/L de Pb

8.2 Procedimientos (QA/QC)

Los pasos de la QC y los procedimientos específicos de laboratorio se describen en los métodos analíticos citados en la sección 3 de este apéndice normativo y se deben de usar cuando se utilice este PEO.

8.2.1 Muestra de Control de Laboratorio

El estándar NIST SRM 2711 debe de usarse como muestra de control de laboratorio para el procedimiento de extracción in vitro.

8.2.2 Blancos reactivos/blancos frascos/blancos spikes

Los blancos reactivos no deben contener más de 25 µg/L de plomo. Los blancos frascos no deben de contener concentraciones de plomo mayores de 50 µg/L. Si el blanco reactivo o el frasco del blanco frasco exceden estos valores, se debe de sospechar de una contaminación de reactivos, agua o equipo. En este caso, el laboratorio debe investigar las fuentes de contaminación posibles y mitigar el problema antes de continuar con el análisis de muestras. Los placebos cargados deben de estar dentro de un 15% de su verdadero valor. Si la recuperación de cualquier placebo cargado está fuera de este rango, se deben de sospechar de posibles errores en la preparación, contaminación o problemas de instrumentos. En el caso de los límites externos especificados del blanco spike, el problema se debe de investigar y corregir antes de continuar el análisis de la muestra.

Detalle A:

1.1 Hojas de las listas de las pruebas de extracción

Preparación del Fluido de Extracción

Fecha de la preparación del Fluido de extracción:

Preparado por :

Fluido de extracción lote No.:

Componente	Núm. de lote	Preparación de fluido		Rango de aceptación	Calidad Actual	Comentarios
		1L	2L			
Agua desionizada		0.95 L (aprox)	1.9 L (aprox)	----		
Glicina		30.03±0.05g	60.06±0.05g	----		
HCl		60 mL (aprox)	120 mL (aprox)	----		
Volumen Final	----	1 L (Clase A, vol)	2 L (Clase A, vol)	----		
Fluido de extracción Valor de pH (37°C)	----	1.50±0.05	1.50±0.05	1.45-1.55		

Procedimientos Analíticos

Requerimientos QC:

Muestra QC	Frecuencia mínima de análisis	Límites de control	Acción correctiva ^a
Blanco reactivo	Una vez por corrida (mín. 5%)	<25 µg/L Pb	Investigar las posibles fuentes. Mitigar el problema de la contaminación antes de continuar al análisis.
Blanco frasco	Una vez por corrida (mín. 5%)	<50 µg/L Pb	Investigar las posibles fuentes. Mitigar el problema de la contaminación antes de continuar al análisis.
Placebo cargado	Una vez por corrida (mín. 5%)	85-115%	Re-extraer y re-analizar la corrida muestra
Duplicado	10% (min. una vez por día)	±20% RPD	Re-homogenizar, re-extraer y re-analizar

RPD- Diferencia relativa de porcentaje

a.- Acción requerida si los límites de control no se cumplen

BIBLIOGRAFIA

Casteel, S.W., R.P. Cowart, C.P. Weis, G.M. Henningsen, E. Hoffman, et al. 1997a. Bioavailability of lead in soil from the Smuggler Mountain site of Aspen, Colorado. Fund. Appl. Toxicol. 36:177-187.

Casteel, S.W., L.D. Brown, M.E. Dunsmore, C.P. Weis, G.M. Henningsen, E. Hoffman, W.J. Brattin, and T.L. Hammon. 1997b. Relative bioavailability of arsenic in mining waste. U.S. Environmental Protection Agency, Region VIII, Denver, CO.

Imber, B.D. 1993. Development of a physiologically relevant extraction procedure. Prepared for BC

Ministry of Environment, Lands and Parks, Environmental Protection Division, Victoria, BC. CB Research International Corporation, Sidney, BC.

Medlin, E.A. 1997. An in vitro method for estimating the relative bioavailability of lead in humans.

Master's thesis. Department of Geological Sciences, University of Colorado, Boulder.

Rodriguez, R.R., N.T. Basta, S.W. Casteel, and L.W. Pace. 1999. An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. *Environ. Sci. Technol.* 33(4):642-649.

Ruby, M.W., A. Davis, T.E. Link, R. Schoof, R.L. Chaney, G.B. Freeman, and P. Bergstrom. 1993.

Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environ. Sci. Technol.* 27(13):2870-2877.

Ruby, M.W., A. Davis, R. Schoof, S. Eberle, and C.M. Sellstone. 1996. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ. Sci. Technol.* 30(2):422-430.

Weis, C.P., and J.M. LaVelle. 1991. Characteristics to consider when choosing an animal model for the study of lead bioavailability. In: *Proceedings of the International Symposium on the Bioavailability and Dietary Uptake of Lead*. *Sci. Technol. Let.* 3:113-119.

Weis, C.P., R.H. Poppenga, B.J. Thacker, and G.M. Henningsen. 1994. Design of pharmacokinetic and bioavailability studies of lead in an immature swine model. In: *Lead in paint, soil, and dust: Health risks, exposure studies, control measures, measurement methods, and quality assurance*, ASTM STP 1226, M.E. Beard and S.A. Iske (Eds.). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 19103-1187.

Figura 1. Aparato de extracción.

OBSERVE IMAGEN EN EL ARCHIVO.PDF

Parámetros requeridos:

Volumen de fluido de extracción: = 100 ± 0.5 ml

Masa del sustrato a analizar (M) = 1.00 ± 0.05 g

Temperatura del baño de agua = $37 \pm 2^\circ\text{C}$

Tiempo de extracción = 60 ± 5 min

Velocidad de rotación del extractor = 30 ± 2 rpm

Tiempo máximo entre la extracción y la filtración = 90 minutos

Máxima diferencia de pH al inicio y al final de la prueba

(ΔpH) 0.5 unidades de pH

Concentraciones de las soluciones cargadas: Pb = 10 mg/L

Fecha de extracción: _____

Lote de la solución
cargadas de Pb _____

Lote del fluido de extracción: _____

Extraído por: _____

Hoja de control:

Identificación de la muestra	Preparación de la muestra		Extracción								Filtración	
	V (ml)	M (g)	Tiempo de inicio ^a	Tiempo al término ^a	Duración de la prueba (min)	pH Inicial	pH final	ΔpH	Temperatura Inicial ($^\circ\text{C}$)	Temperatura Final ($^\circ\text{C}$)	Tiempo ^a	Tiempo entre extracción y filtración (min)
Rango de aceptación	(95.5 - 100.5)	(0.95 - 1.05)	----	----	(55 - 65 min)	----	----	(Máx = 0.5)	(35-39)	(35-39)		(Máx = 0.5)
Botella blanco												
Duplicado												
Placebo cargado												

^a Tiempo en escala de 24

