

MÉTODO CH-23: DETERMINACIÓN DE POLICLORADOS DIBENZO-p-DIOXINAS Y POLICLORADOS DIBENZOFURANOS DE COMBUSTION DE RESIDUOS MUNICIPALES

1. PRINCIPIO Y APLICACIÓN

1.1. Aplicabilidad

Este método es aplicable a la determinación de las emisiones de policlorados dibenzo-p-dioxinas (PCDD's) y policlorados dibenzofuranos (PCDF's) de fuentes estacionarias.

1.2. Principio

Una muestra es retirada isocinéticamente del flujo de gas y se recolecta en la sonda de muestreo, en un filtro de fibra de vidrio, y sobre una columna empacada de material absorbente. La muestra no se puede separar en la fracción de partículas y vapor. Los PCDD's y PCDF's son extraídos de la muestra, separados por cromatografía de gases de alta resolución (HRGC), y medidos por espectrometría de masas de alta resolución (HRMS).

2. INSTRUMENTAL

2.1. Muestreo

Un esquema del tren de muestreo se muestra en la Figura 23-1. Grasa de sellado no puede ser utilizado en el montaje del tren. El tren es idéntico al descrito en la sección de 2.1 del Método CH-5 de este apéndice con las siguientes adiciones:

2.1.1 Boquilla

La boquilla debe ser de níquel, de acero inoxidable niquelado, cuarzo, o vidrio de borosilicato.

2.1.2 Líneas de Transferencia de Muestra

La líneas de transferencia de muestra, si es necesario, debe ser levemente calentada, paredes gruesas TFE (½ pulgada de diámetro exterior (OD) con pared de 1/8 de pulgada) con conexiones libres de fugas, firmes al vacío sin utilizar grasas sellantes. La línea debe ser lo más corta posible y debe mantenerse a 120 °C.

2.1.3 Porta Filtro

Teflón o con revestimiento de teflón.

2.1.4 Condensador

De vidrio, tipo espiral con conexiones compatibles. Un diagrama de ella se muestra en la Figura 23-2.

2.1.5 Baño de Agua

Controlado termostáticamente para mantener la temperatura de salida del gas del condensador a 20 °C (68 °F).

2.1.6 Módulo Adsorbente

Recipiente de vidrio para contener el sólido adsorbente. Un diagrama esquemático se muestra en la Figura 23-2. Otras configuraciones físicas del montaje de la trampa de resina /condensador son aceptadas previa autorización de la Autoridad Competente.

Los accesorios de conexión deben estar libres de fugas, para tener un buen vacío. No se debe usar grasas de sello en el tren de muestreo. Una frita de vidrio grueso se incluye para retener el adsorbente.

2.2. Recuperación de la Muestra

2.2.1. Tapas de Conexión

Vidrio, cinta de teflón, o papel de aluminio (Sección 2.2.6) para tapar completamente las secciones expuestas del tren de muestreo y del módulo adsorbente.

2.2.2 Botellas de Lavado

Teflón, de 500 ml.

2.2.3 Cepillos para Sonda, Boquillas Porta Filtro

Cepillos de cerdas inertes con mangos prelavados de acero inoxidable o teflón. El cepillo de la sonda debe tener extensiones de acero inoxidable o Teflón, al menos del largo de la sonda.

Los cepillos deben ser los apropiados en tamaño y forma para el cepillado de la boquilla, línea de la sonda, y línea de transferencia, si se utiliza.

2.2.4 Contenedores de Almacenamiento de Filtro

Porta filtro sellado, frasco de vidrio ámbar de boca ancha con tapa con revestimiento de Teflón, placa de vidrio Petri.

2.2.5 Balanza

Triple haz.

2.2.6 Papel de Aluminio

Para trabajo pesado (resistente), (lavar), enjuagar con hexano.

2.2.7 Contenedores de Metal

Contenedor hermético para almacenar silica gel.

2.2.8 Probeta Graduada

De vidrio, 250 ml con graduaciones de 2 ml.

2.2.9 Contenedores de Vidrio para Almacenamiento de Muestra

Botellas de vidrio ámbar para lavado del material de vidrio de la muestra, 500 o 1000 ml, libres de fugas con tapa de sello Teflón.

2.3. Análisis

2.3.1. Contenedores de Muestra

Botellas de vidrio de sílice de 125 y 250 ml con tapas con sello de Teflón.

2.3.2. Tubos de Ensayo

Vidrio.

2.3.3. Equipo de Extracción Soxhlet

Capaz de retener dedales de extracción de 43 x 123 mm.

2.3.4. Dedal de Extracción

Vidrio, celulósica pre limpiada, o de fibra de vidrio.

2.3.5. Pipetas Pasteur

Para la preparación de columnas de cromatografía de líquidos.

2.3.6, Frascos de Reactivo

Vidrio ámbar, de 2 ml, silanizado antes de su uso.

2.3.7. Evaporador Rotatorio

Buchi/Brinkman RF-121 o equivalente.

2.3.8. Concentrador de Evaporación de Nitrógeno

Evaporador analítico N-EVAP modelo III o manual.

2.3.9. Embudos Separadores

Vidrio, 2 litros.

2.3.10. Cromatógrafo de Gases de Alta Resolución, GC-HHR

2.3.10.1 Horno

Capaz de mantener la columna capilar a la temperatura apropiada de operación ± 1 °C y realizar incrementos programados en temperatura a tasas de al menos 40 °C/minuto.

2.3.10.2 Medidores de Temperatura

Para monitorear la temperaturas ± 1 °C de columna de horno, detector, y los gases de escape.

2.3.10.3 Sistemas de Flujo

Sistema de medición de gas Helio para medir la muestra y flujos de gas carrier.

2.3.10.4 Columnas Capilares

Una columna de sílice fundido, 60 x 0,25 mm de diámetro interior (ID), recubiertas con DB-5 y una columna de sílice fundida, 30m x 0,25 mm ID recubiertas con DB-225. Se puede reemplazar por otros sistemas de columnas siempre que el usuario sea capaz de demostrar, mediante la calibración y realización de controles, que el sistema columna es capaz de cumplir con las especificaciones del punto 6.1.2.2.

2.3.11. Espectrómetro de Masas

Capaz de operar normalmente a una resolución de 1:10.000 con una estabilidad de ± 5 ppm.

2.3.12. Sistema de Datos

Compatible con el espectrómetro de masas y capaz de monitorear al menos cinco grupos de 25 iones.

2.3.13. Balanza Analítica

Para medir con precisión de 0,1 mg.

3. REACTIVOS

3.1. Muestreo

3.1.1. *Filtros*

Filtros de fibra de vidrio, sin aglutinante orgánico, con al menos 99,95 por ciento de eficiencia (<0,05 por ciento de penetración) a partículas de humo de 0,3 micras de dioctyl ftalato.

El ensayo de la eficiencia del filtro se debe llevar a cabo de conformidad con la Norma ASTM D 2986-71 Método D 2986-71 (Reaprobado en 1978) (incorporado por referencia - ver § 60.17).

3.1.1.1 Prelimpieza

Todos los filtros deben limpiarse antes de su uso inicial. Colocar un dedal de extracción de vidrio y 1 g de silica gel y un tapón de lana de vidrio en el aparato Soxhlet, cargue el aparato con tolueno, y recircule por un mínimo de 3 horas. Retire el tolueno y descártelo, pero mantenga la silica gel. Coloque no más de 50 filtros en el dedal sobre la cama de silica gel y llene con la lana de vidrio limpia. Cargue el Soxhlet con tolueno y recircular durante 16 horas. Después de la extracción, permita que el Soxhlet se enfríe, remueva los filtros, y séquelos bajo un flujo de nitrógeno (N₂) limpio. Almacene los filtros en una placa Petri de vidrio sellada con cinta de teflón.

3.1.2. *Resina Adsorbente*

Resina Amberlita XAD-2. Limpiela a fondo antes de su uso inicial.

3.1.2.1 Limpieza

El procedimiento puede llevarse a cabo en un extractor Soxhlet gigante.

Un filtro dedal de vidrio conteniendo una frita extra gruesa se utiliza para la extracción de XAD-2.

La frita se encuentra de 10 a 15 mm por encima de un anillo dentado en la parte inferior del dedal para facilitar el drenaje.

La resina debe ser cuidadosamente retenida en la copa extractora con un tapón de lana de vidrio y un anillo de acero inoxidable, ya que flota en cloruro de metileno.

Este proceso implica la extracción secuencial en el siguiente orden.

Solvente	Procedimiento
Agua	Enjuague inicial: Coloque la resina en un vaso, enjuague una vez con agua, y descarte. Llene con agua, deje reposar de la noche a la mañana, y descarte.
Agua	Extraer con agua por 8 horas.
Metanol	Extraer por 22 horas.
Cloruro de metileno	Extraer por 22 horas
Tolueno	Extraer por 22 horas

3.1.2.2 Secado.

3.1.2.2.1 Columna de Secado

Tubo de Pyrex, de 10,2 cm de diámetro interior (ID) por 0,6 m de largo, con retenes adecuados.

3.1.2.2.2 Procedimiento

El adsorbente debe secarse con gas inerte limpio. Nitrógeno líquido de estándar comercial han demostrado ser una fuente fiable de gas libre de contaminantes orgánicos para grandes volúmenes. Conecte el cilindro de nitrógeno líquido a la columna mediante un tubo largo de cobre limpio, 0,95 cm ID, lo suficientemente largo para ser enrollado y pasar a través de una fuente de calor.

Una fuente de calor puede ser un baño de agua calentada mediante una línea de vapor. La temperatura final del nitrógeno sólo debe estar tibia al tacto y no sobrepasar los 40°C. Se continua fluyendo nitrógeno a través del absorbente hasta que todo el disolvente residual sea removido.

El caudal debe ser suficiente para agitar suavemente las partículas, pero no tan excesivo como para causar la fractura de ellas.

3.1.2.3 Control de Calidad

El adsorbente debe ser controlado por tolueno residual antes de su uso.

3.1.2.3.1 Extracción

Pesar una muestra de 1,0 g de resina seca en un frasco pequeño, añadir 3 ml de tolueno, tapar el frasco y agitar bien.

3.1.2.3.2 Análisis

Inyectar una muestra 2 μ l del extracto en un cromatógrafo de gases operado bajo las siguientes condiciones:

- Columna: capilar HR-5 de 30mm x 0.25 μ m x 0.25 μ m .
- Gas portador: Helio a razón de 30 ml/min.
- Detector: Detector de ionización de llama operado a una sensibilidad de 4×10^{-11} A/ mV.
- Temperatura Puerto Inyección: 250°C.
- Temperatura Detector: 305°C.
- Temperatura Horno: 30°C por 4 minutos; programado para subir 40°C/minuto hasta alcanzar 250°C; regresar a 30°C después de 17 minutos.

Comparar los resultados del análisis con los resultados de la solución de referencia. Preparar la solución de referencia mediante la inyección de 2,5 ml de cloruro de metileno en 100 ml de tolueno. Esto corresponde a 100 μ g de cloruro de metileno por gramo de adsorbente.

La concentración máxima aceptable es 1000 μ g/g de adsorbente. Si el adsorbente supera este nivel, el

secado debe continuar hasta que el exceso de cloruro de metileno sea eliminado.

3.1.2.4 Almacenamiento

El adsorbente debe usarse dentro de las 4 semanas de haber sido limpiado. Después de la limpieza, este puede almacenarse en un contenedor de boca ancha de vidrio ámbar con tapa con sello de Teflón o colocarlo en uno de los módulos de vidrio adsorbente herméticamente cerrados con tapones de vidrio. Si el adsorbente previamente limpio es comprado en contenedores sellados, debe utilizarse dentro de las 4 semanas después que el sello es abierto.

3.1.3. Lana de Vidrio

Limpieza efectuada por inmersión secuencial en tres alícuotas de cloruro de metileno, secada a 110 °C en horno, y se almacena en un contenedor de vidrio enjuagado con cloruro de metileno con tapa rosca con sello de Teflón.

3.1.4. Agua

Destilada y desionizada y almacenada en un contenedores de vidrio enjuagado con cloruro de con tapa rosca con sello de Teflón.

3.1.5. Silica Gel

Tipo indicado, mallas 6 a 16. Si se usó previamente, secar a 175 °C (350 °F) durante dos horas. Silica gel nueva puede utilizarse tal como se ha recibido. Alternativamente, se pueden usar otros tipos de desecantes (equivalentes o mejor), sujeto a la aprobación de la Autoridad competente.

3.2. Recuperación de la Muestra

3.2.1. Acetona

Calidad residuo de pesticida.

3.2.2. Cloruro de Metileno

Calidad residuo de pesticida.

3.2.3. Tolueno

Calidad residuo de pesticida.

3.3. Análisis

3.3.1. Hidróxido de Potasio

Grado ACS, 2% (peso/volumen) en agua.

3.3.2. Sulfato de Sodio

Granulado, grado residuo de pesticida. Purificar antes de su uso mediante enjuague con cloruro de metileno y secado en horno. Almacene el material limpiado en un recipiente de vidrio con tapa rosca con sello de Teflón.

3.3.3. Acido Sulfúrico

Grado reactivo.

3.3.4. Hidróxido de Sodio

1,0 N. Pesar 40 g de hidróxido de sodio en un matraz volumétrico de 1 l. Diluir a 1 litro con agua.

3.3.5. Hexano

Grado residuo de pesticida.

3.3.6. Cloruro de Metileno

Grado residuo de pesticida.

3.3.7. Benceno

Grado residuo de pesticida.

3.3.8. Acetato de Etilo.

Grado residuo de pesticida

3.3.9. Metanol

Grado residuo de pesticida.

3.3.10. Tolueno

Grado residuo de pesticida.

3.3.11. Nonano

Grado residuo de pesticida.

3.3.12. Ciclohexano

Grado residuo de pesticida.

3.3.13. Alúmina Básica

Grado de actividad 1, de malla 100-200. Antes de usar, activar la alúmina calentándola durante 16 horas a 130 °C. Guardar en un desecador. La alúmina se puede comprar pre-activada y puede ser utilizada tal como se ha recibido.

3.3.14. Silica Gel

Bio-Sil A, de malla 100-200. Antes de usar, activar el silica gel calentándola por lo menos 30 minutos a 180 °C. Después del enfriamiento, enjuagar la silica gel en forma secuencial con metanol y cloruro de metileno.

Calentar la silica gel enjuagada a 50 °C durante 10 minutos, luego aumentar la temperatura gradualmente a 180 °C durante 25 minutos y mantenerlo a esta temperatura durante 90 minutos. Enfriar a temperatura ambiente y almacenar en un recipiente de vidrio con tapa rosca con sello de Teflón.

3.3.15. Silica Gel Impregnada con Ácido Sulfúrico

Combine 100 g de silica gel con 44 g de ácido sulfúrico concentrado en una botella de vidrio con tapa atornillable y agitar fuertemente. Dispersar los residuos sólidos con un agitador hasta obtener una mezcla uniforme. Guarde la mezcla en un recipiente de vidrio con tapa rosca con sello de Teflón.

3.3.16. Silica Gel Impregnada con Hidróxido de Sodio

Combine 39 g de 1 N hidróxido de sodio con 100 g de silica gel en una botella de vidrio con tapa atornillable y agitar fuertemente. Dispersar los sólidos con un agitador hasta obtener una mezcla uniforme. Guarde la mezcla en un recipiente de vidrio con tapa rosca con sello de Teflón.

3.3.17. Carbono/Celite

Combine 10,7 g de carbono AX-21 con 124 g de Celite 545 en una botella de vidrio de 250 ml tapa rosca con sello de Teflón. Agitar la mezcla fuertemente hasta obtener una mezcla uniforme. Conservar en contenedor de vidrio.

3.3.18. Nitrógeno

Extra puro.

3.3.19. Hidrógeno

Extrapuro o de generador de hidrógeno.

3.3.20. Solución Estándar Interno

Preparar una reserva de solución estándar que contenga el isotópico etiquetado PCDD's y PCDF's a las concentraciones que se muestra en la Tabla 1 bajo el encabezado "Estándar internos" en 10 ml de nonano (C₉H₂₀).

3.3.21. Solución Estándar Sustituto

Preparar una reserva de solución estándar que contenga el isotópico etiquetado PCDD's y PCDF's a las concentraciones que se muestra en la Tabla 1 bajo el encabezado "Estándares Sustitutos" en 10 ml de nonano (C₉H₂₀).

3.3.22. Solución Estándar de Recuperación

Preparar una reserva de solución estándar que contenga el isotópico etiquetados PCDD's y PCDF's a las concentraciones que se muestra en la Tabla 1 bajo el encabezado "Estándar de Recuperación" en 10 ml de nonano (C₉H₂₀).

4. PROCEDIMIENTO

4.1. Muestreo

La complejidad de este método es tal que, con el fin de obtener resultados confiables, examinadores y analistas deben estar capacitados y con experiencia con los procedimientos.

4.1.1. Preparación Previa

4.1.1.1 Limpieza de Vidrio

Todos los componentes de vidrio del tren aguas arriba incluido módulo del adsorbente, deben limpiarse según como se

describe en la sección 3A del "Manual de Métodos Analíticos para el Análisis de Plaguicidas en Muestras Humanas y Medioambientales. Especial cuidado se debe tomar en la remoción de los residuos de grasa de sello de silicona en el fondo de las conexiones de vidrio usadas. Cualquier residuo debe ser removido remojando las piezas de vidrio durante varias horas en una solución de ácido crómico antes de la limpieza descrita anteriormente.

4.1.1.2 Trampa Adsorbente

Las trampas deben ser cargadas en una zona limpia para evitar la contaminación. No pueden ser cargadas en terreno.

Llene una trampa con 20 a 40 g de XAD-2. Tras el XAD-2 coloque lana de vidrio y tape firmemente ambos extremos de la trampa. Añadir 100 ul de la solución estándar sustituto (Artículo 3.3.21) a cada trampa.

4.1.1.3 Tren de Muestreo

Se sugiere que todos los componentes se mantengan de acuerdo con el procedimiento descrito en el APTD-0576.

4.1.1.4 Silica Gel

Pesar varias porciones de 200 a 300 g de silica gel en contenedores herméticos lo más cercano a 0,5 g. Registre el peso total de la silica gel más el contenedor, para cada contenedor.

Como alternativa, la silica gel puede ser pesado directamente en su impinger o su soporte de muestreo justo antes del muestreo.

4.1.1.5 Filtro

Revise cada filtro contra la luz en busca de irregularidades, imperfecciones o pincaduras. Empaque los filtros extendidos en un recipiente de vidrio limpio.

4.1.2 Determinaciones Preliminares

Igual que la Sección 4.1.2 del Método CH-5.

4.1.3 Preparación del Tren de Recolección

4.1.3.1 Paso 1

Durante la preparación y montaje del tren de muestreo, mantener todas las aberturas del tren por donde se pueda contaminar, selladas hasta que el muestreo esté a punto de comenzar.

Nota: No use grasa de sellado en las uniones del tren de muestreo

4.1.3.2 Paso 2

Coloque aproximadamente 100 ml de agua en el segundo y tercer impingers, deje el primer y cuarto impingers vacíos, y transferir de sus contenedores aproximadamente 200 a 300 g de silica gel previamente pesada al quinto impinger.

4.1.3.3 Paso 3

Coloque el contenedor de silica gel en un lugar limpio para su utilización posterior en la recuperación de muestra.

Como alternativa, el peso de la silica gel más el quinto impinger puede ser determinado y registrado con una aproximación de 0,5 g y registrar.

4.1.3.4 Paso 4

Monte el tren de muestreo como se muestra en la Figura 23-1.

4.1.3.5 Paso 5

Encienda la bomba de recirculación del módulo adsorbente y el espiral condensador y monitoree la temperatura del gas entrante del módulo. Asegurar la apropiada temperatura del gas sorbente de entrada antes del procedimiento y antes que se inicie el muestreo.

Es muy importante que la temperatura de la resina adsorbente XAD-2 nunca exceda los 50 °C debido a que podría ocurrir descomposición térmica. Durante el ensayo, la temperatura del XAD-2 no debe superar los 20 °C para una eficiente captura de los PCDD's y PCDF's.

4.1.4 Procedimiento de Comprobación de Fugas

Igual que el Método CH-5, Sección 4.1.4.

4.1.5 Operación del Tren de Muestreo

Igual que el Método CH-5, Sección 4.1.5.

4.2. Recuperación de Muestra

El procedimiento de limpieza adecuada comienza tan pronto como la sonda sea retirada de la chimenea al final del período de muestreo. Selle la punta de la boquilla de la sonda de muestreo con cinta de teflón o papel de aluminio. Cuando la sonda pueda ser manejada con seguridad, limpie todo el material particulado exterior cercano a la punta de la sonda.

Retire la sonda del tren y selle ambos extremos con papel de aluminio. Selle la entrada al tren con cinta de teflón, un tapón de lana de vidrio, o papel de aluminio. Transferir la sonda e impinger a la zona de limpieza. Esta área zona debe estar limpia y cerrada a fin de que las posibilidades de perder o contaminar la muestra se reduzcan al mínimo. Fumar, lo cual podrían contaminar la muestra, no debe permitirse en el área de limpieza. Inspeccionar el tren antes y durante el desmontaje y anotar cualquier condición anormal, por ejemplo, filtros rotos, líquidos de color en impinger, etc. Tratar las muestras como sigue:

4.2.1 Contenedor N° 1

Selle el soporte del filtro o retírelo cuidadosamente del porta filtro y colóquelo en su contenedor identificado.

No coloque el filtro en papel de aluminio. Utilice un par de pinzas limpia para manipular el filtro. Si es necesario doblar el filtro, hacerlo de tal forma que el material particulado quede dentro del dobles.

Con cuidado transferir al contenedor cualquier material particulado y fibras de filtro que se adhieran a la junta del filtro, mediante la utilización de un cepillo de cerdas seco de material inerte y una hoja de borde aguzado. Selle el contenedor.

4.2.2. Módulo Adsorbente

Retire el módulo del tren, tape firmemente ambos extremos, etiquételo, cúbralo con papel de aluminio y almacenarlo en hielo para su transporte al laboratorio.

4.2.3. Contenedor N° 2

Recuperar cuantificando el material depositado en la boquilla, líneas de transferencia de la sonda, parte frontal del soporte del filtro, y el ciclón, si se utiliza, primero cepillado mientras se lava tres veces con acetona y luego, enjuagando la sonda tres veces con cloruro de metileno.

Recoja todos los enjuagues en Contenedor N° 2. Enjuague la parte posterior del soporte del filtro tres veces con acetona. Enjuague la línea de conexión entre el filtro y el condensador tres veces con acetona. Remoje la línea de conexión con tres porciones separadas de cloruro de metileno durante 5 minutos cada uno.

Si se utiliza un condensador separado y trampa adsorbente, enjuagar el condensador de la misma manera que la línea de conexión. Recoja todos los enjuagues en el Contenedor N° 2 y marque el nivel del líquido en el recipiente.

4.2.4. Contenedor N° 3

Repita el lavado con cloruro de metileno descrito en la sección 4.2.3 utilizando tolueno como solvente en el enjuague. Recolectar los enjuagues en los contenedores N° 3 y marcar el nivel del líquido en el contenedor.

4.2.5. Agua de Impinger

Medir el líquido en los primeros cuatro impingers con una precisión de 1 ml mediante el uso de una probeta graduada o mediante el pesaje

con balanza con precisión de 0,5 g. Registre el volumen o el peso de líquido presente. Esta información es necesaria para calcular el contenido de humedad del gas efluentes. Deseche el líquido después de la medición y registre de volumen o peso.

4.2.6. Silica Gel

Observe el color de la silica gel para determinar si se ha agotado por completo y hacer mención de su condición. Transferir la silica gel del quinto impinger hacia su contenedor original y séllelo.

5. ANÁLISIS

Todo el material de vidrio debe limpiarse como se describe en la sección 3A del "Manual de Métodos Analíticos para el Análisis de Plaguicidas en Muestras Humanas y Medioambientales. Todas las muestras deben extraerse en un plazo de 30 días desde la recolección y analizadas dentro de los 45 días desde la extracción.

5.1. Extracción de Muestra

5.1.1. Sistema de Extracción

Coloque un dedal de extracción (Sección 2.3.4), 1 g de silica gel, y un tapón de lana de vidrio en el aparato Soxhlet, cargue con tolueno el aparato, y recircule por un mínimo de 3 horas.

Retire el tolueno y descártelo, pero mantenga la silica gel. Remueva el dedal de extracción del sistema y colóquelo en un vaso de vidrio para atrapar el enjuague de solvente.

5.1.2. Contenedor N° 1 (Filtro)

Transferir los contenidos directamente al dedal de vidrio del sistema de extracción y extraerlos simultáneamente con la resina XAD-2.

5.1.3. Cartucho Adsorbente

Suspender el módulo adsorbente directamente sobre el dedal de extracción en el vaso de precipitado (ver Sección 5.1.1). La frita de

vidrio del módulo debe estar en posición hacia arriba. Usando pizeta de teflón con tolueno, chorrear la XAD-2 en el dedal sobre la cama de silica gel limpia.

Enjuagar abundantemente el módulo de vidrio capturando el enjuague en el vaso de precipitado que contiene el dedal. Si la resina esta húmeda, la extracción efectiva puede lograrse aflojando el embalaje de la resina en el dedal. Añadir el tapón de lana de vidrio de la resina XAD-2 tapón de lana de vidrio al dedal.

5.1.4. Contenedor N° 2 (Acetona y Cloruro de Metileno)

Concentrar la muestra a un volumen de alrededor de 1 a 2 ml utilizando el aparato evaporador rotatorio a una temperatura inferior de 37 °C. Enjuagar el recipiente de la muestra tres veces con pequeñas porciones de cloruro de metileno y añadir estos enjuagues a la solución concentrada y concentrar aún más hasta casi secar.

Este residuo contiene material particulado removido en el enjuague de la sonda y boquilla del tren de muestreo. Añadir el concentrado al filtro y la resina XAD-2 en el aparato Soxhlet descrito en la Sección 5.1.1.

5.1.5. Extracción

Añadir 100 μ l de la solución estándar interno (sección 3.3.20) al dedal de extracción que incluya el contenido del cartucho adsorbente, el contenido del recipiente N° 1, y el concentrado de la sección 5.1.4.

Cubra el contenido del dedal de extracción con el tapón de lana de vidrio limpia para prevenir que la resina XAD-2 flote en el depósito del solvente del extractor.

Colocar el dedal en el extractor, y añadir el tolueno contenido en el vaso de precipitado al depósito de solvente. Vierta tolueno adicional para llenar el depósito hasta aproximadamente 2/3 del volumen. Añadir chips de ebullición de Teflón y monte el aparato. Ajuste la fuente de calor para lograr el extractor haga tres ciclos por hora. Extraer la muestra durante 16 horas.

Después de la extracción, permitir que el Soxhlet se enfríe. Transferir el extracto de tolueno y los tres enjuagues de 10 ml al evaporador rotatorio.

Concentrar el extracto aproximadamente a unos 10 ml. En este punto el analista puede elegir dividir la muestra por la mitad. Si es así, dividir la muestra, guarde una mitad para futuros usos, y analizar la otra mitad de acuerdo con los procedimientos de las Secciones 5.2 y 5.3. En uno y otro caso, utilice un concentrador de nitrógeno por evaporación para reducir el volumen de la muestra que se analiza hasta casi secar. Disolver el residuo en 5 ml de hexano.

5.1.6 Contenedor N° 3 (Enjuague de Tolueno)

Añadir 100 μ l. de la solución estándar interno (Sección 3.3.20) al contenido del recipiente. Concentrar la muestra a un volumen de alrededor de 1-5 ml utilizando el aparato evaporador rotatorio a una temperatura inferior de 37 °C. Enjuagar el contenedor de muestras tres veces con pequeñas porciones de tolueno y añadir estos a la solución concentrada concentrar más hasta casi secar.

Analizar el extracto por separado de acuerdo con los procedimientos de la Sección 5.2 y 5.3, pero concentrar la solución en un aparato rotatorio evaporador en lugar de un concentrador de nitrógeno por evaporación.

5.2. Limpieza de Muestra y Fraccionamiento.

5.2.1. Columna de Silica Gel

Envuelva un extremo de una columna de vidrio, de 20 mm x 230 mm, con lana de vidrio. Agregue en forma secuencial, 1 g de silica gel, 2 g de silica gel impregnados de hidróxido de sodio, 1 g de silica gel, 4 g de silica gel acidificada, y 1 g de silica gel. Lavar la columna con 30 ml de hexano y descarte. Añadir el extracto de la muestra, se disuelve en 5 ml de hexano a la columna con dos enjuagues adicionales de 5 ml. Eluir la columna con otros 90 ml de hexano y retener todo el efluente. Concentrar esta solución a un volumen de alrededor de 1 ml utilizando el concentrador de evaporación de nitrógeno (Sección 2.3.8).

5.2.2. Columna de Alúmina Básica

Reducir una pipeta Pasteur desechables de 25 ml a unos 16 ml. Envuelva la parte inferior con lana de vidrio y 12 g de alúmina básica. Transferir el extracto de concentrado de la columna de silica gel hacia la parte superior de la columna básica de alúmina y eluir la columna en forma secuencial con 120 ml de cloruro de metileno al 0,5% en hexano

seguido por 120 ml de cloruro de metileno al 35% en hexano. Descartar los primeros 120 ml del eluido. Recolectar el segundo eluido de 120 ml y concentrarlo hasta alrededor de 0,5 ml usando el concentrador por evaporación de nitrógeno.

5.2.3. Columna de AX-21 Carbón / Celite 545

Quite 0,5 de pulgada de la parte inferior de la punta de una pipeta Pasteur desechable de 9 ml. Inserte un disco de filtro de fibra de vidrio o tapón de lana de vidrio en la parte superior de la pipeta a 2,5 cm del estrechamiento. Añadir suficiente mezcla de carbono / celite para formar una columna de 2 cm (marca de 0,6 ml de la columna).

Tapar con un tapón de lana de vidrio. En algunos casos el carbón fino del AX-21 puede escurrir a través del tapón de lana de vidrio y entrar en la muestra. Esto puede evitarse mediante la adición de un tapón de celite a la salida final de la columna. Enjuague la columna en forma secuencial con 2 ml de benceno al 50% en acetato de etilo, 1 ml de cloruro de metileno al 50% en una mezcla de ciclohexano, y 2 ml de hexano. Desechar estos enjuagues. Transferir, el concentrado en 1 ml de hexano de la columna de alúmina básica al de carbono/celite usando un enjuague de 1 ml de hexano. Eluir la columna en forma secuencial con 2 ml de cloruro de metileno al 50% en hexano y 2 ml de benceno al 50% en acetato de etilo y descartar los efluentes. Invertir la columna y eluir en la dirección opuesta con 13 ml de tolueno. Recoger este efluente.

Concentrar el efluente en un evaporador rotatorio a 50°C a alrededor de 1 ml. Transferir el concentrado a un Reacti-vial usando un enjuague de tolueno y concentrar a un volumen de 200 µl utilizando una corriente de N₂. Guarde el extracto a temperatura ambiente, protegido de la luz, hasta que se realice el análisis.

5.3. Análisis

Analizar la muestra con un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS), utilizando los parámetros instrumentales descritos en las Secciones 5.3.1 y 5.3.2.

Inmediatamente antes del análisis, añadir una alícuota 20 µl de la solución estándar de recuperación de la Tabla 1 a cada muestra. Una alícuota 2 µl del extracto se inyecta en el GC. Los extractos de muestras son primero analizados utilizando la columna capilar DB-5 para determinar la concentración de cada isómero de PCDD's y PCDF's (tetra a octa).

Si se detecta dibenzofuranos tetraclorinados en este análisis, entonces analizar otra alícuota de la muestra en una corrida separada, utilizando la columna BD-225 para medir el isómero 2,3,7,8 tetracloro dibenzofurano.

Otros sistemas de columna pueden utilizarse, siempre que el usuario sea capaz de demostrar que usando chequeos de calibración y rendimiento el sistema de columna está en condiciones de cumplir las especificaciones del punto 6.1.2.2.

5.3.1. Condiciones de Funcionamiento del Cromatógrafo de Gases

5.3.1.1 Del Inyector

Configurado para columna capilar, sin costura, 250 °C.

5.3.1.2 Gas Portador

Helio, 1-2 ml/minuto.

5.3.1.3 Horno

Inicialmente a 150°C. Aumento de al menos 40 °C/minuto hasta 190 °C y luego de °C/minuto hasta llegar a los 300 °C.

5.3.2 Espectrómetro de Masas de Alta Resolución

5.3.2.1 Resolución

10.000 m/e.

5.3.2.2 Modo de Ionización

Impacto de electrones.

5.3.2.3 Temperatura de Fuente

Temperatura de 250 °C.

5.3.2.4 Modo de Monitoreo

Monitoreo selectivo de iones. Una lista de los diversos iones que se debe monitorear se presenta en la Tabla 3.

5.3.2.5 Criterios de Identificación

Los siguientes criterios deben usarse para la caracterización de dibenzodioxinas policlorinadas y dibenzofuranos.

1. La integración de la razón de abundancia de iones ($M/M+2$ o $M+2/M+4$) debe estar dentro del 15% del valor teórico. El rango de la razón aceptable de abundancia de iones (+15%) para la identificación de compuestos que contienen cloro son dados en la Tabla 4.
2. El tiempo de retención de los analitos debe estar dentro de 3 segundos del correspondiente patrón interno etiquetado ^{13}C o estándar sustituto.
3. Los iones monitoreados, mostrados en la Tabla 3 para un determinado analito, deben llegar a su máximo dentro de 2 segundos cada uno.
4. La determinación de isómeros específicos que no tienen su correspondiente estándar etiquetado ^{13}C se hace por comparación con el tiempo relativo de retención (RRT) del analito al más cercano tiempo de retención del estándar interno con la referencia al RRT's comparable encontrado en la calibración continua (es decir, dentro de 0,005 unidades RRT)
5. La relación señal/ruido para todos los iones monitoreados deben ser mayores que 2,5.
6. La confirmación de 2,3,7,8-TCDF deberá satisfacer todos los criterios de identificación arriba mencionados.
7. Para la identificación de PCDF's, ninguna señal debe ser encontrada en los correspondientes canales de PCDPE.

5.3.2.6 Cuantificación

Las áreas de los picos de los dos iones monitoreados para cada analito son sumadas para dar la respuesta total para cada analito. Cada estándar interno es usado para cuantificar los PCDD's o PCDF's nativos en sus series homólogas. Por ejemplo, el $^{13}\text{C}_{12}$ 2,3,7,8 tetra clorados dibenzodioxinas se utiliza para calcular las concentraciones de todos los otros isómeros tetra clorados. Las recuperaciones de los estándares internos tetra y penta son calculados utilizando el $^{13}\text{C}_{12}$ 1,2,3,4

TCDD. Las recuperaciones de los estándares internos hexa a octa son calculadas utilizando $^{13}\text{C}_{12}$ 1,2,3,7,8,9 HxCDD. Recuperaciones de estándares sustitutos son calculadas utilizando el correspondiente homólogo del estándar interno.

6. CALIBRACIÓN

Igual que el Método CH-5 con las siguientes adiciones:

6.1. Sistema GC/MS

6.1.1. *Calibración Inicial*

Calibrar el sistema GC/MS utilizando el conjunto de cinco estándares mostrados en la Tabla 2. La desviación estándar relativa para el factor de respuesta media para cada uno de los analitos no etiquetados (Tabla 2) y de los estándares internos y sustituto debe ser menor o igual que los valores de de la Tabla 5. La relación señal/ruido para la señal presente del GC en cada perfil de corriente de iones seleccionado debe ser mayor que o igual a 2,5. La razón de abundancia de iones deberá estar dentro de los límites de control de la Tabla 4.

6.1.2. *Comprobación Diaria del Rendimiento*

6.1.2.1 Comprobación de Calibración

Inyectar un μl de la solución Número 3 de la Tabla 2. Calcular el factor de respuesta relativa (FRR) para cada compuesto y comparar cada FRR con el correspondiente FRR promedio obtenido durante la calibración inicial. El rendimiento del analizador es aceptable si los RRF's medidos para los compuestos etiquetados y no etiquetados para las corridas diarias están dentro de los límites de los valores medios mostrados en la Tabla 5. Además, la razón de abundancia de iones deberá estar dentro de los límites de control permitidos mostrados en la Tabla 4.

6.1.2.2 Comprobación de la Columna de Separación

Inyectar una solución de una mezcla de PCDD's y PCDF's con resolución documentada entre 2,3,7,8-TCDD y otros TCDD

isómeros. La resolución se define como el valle entre los picos el cual es inferior al 25% del más bajo de los dos picos. Identificar y registrar las ventanas del tiempo de retención para cada serie homóloga. Realizar una comprobación de resolución similar a la columna de confirmación para documentar la resolución entre 2,3,7,8 TCDF y otros isómeros TCDF.

6.2. Bloqueos de Canales

Configurar el bloqueo de canales en el espectrómetro de masas tal como se especifica en la Tabla 3. Monitorear los canales de chequeo de control de calidad especificados en la Tabla 3 para verificar la estabilidad del instrumento de durante el análisis.

7. CONTROL DE CALIDAD

7.1. Comprobación de la Eficiencia de Recolección del Tren de Muestreo

Añadir 100 µl del estándar sustituto de la Tabla 1 al cartucho adsorbente de cada tren antes de recolectar las muestras de terreno.

7.2. Porcentaje de Recuperación del Estándar Primario

Un grupo de nueve carbonos etiquetados PCDD's y PCDF's representando los tetra a octaclorinados homólogos, se añade a cada muestra antes de la extracción.

El papel del estándar interno es cuantificar los PCDD's y PCDF's nativos presentes en la muestra, así como determinar la eficiencia global del método.

Las recuperaciones de los estándares internos deben estar entre el 40% y el 130% para los compuestos tetra a hexaclorinados, mientras que el rango es de 25% a 130% para los hepta y octaclorinados homólogos.

7.3. Recuperaciones de Estándar Sustituto

Los cinco compuestos sustitutos de la Tabla 2 son añadidos a la resina en el cartucho de muestra adsorbente antes que la muestra es recolectada. Las recuperaciones de estándar sustituto son medidas en relación con los estándares internos y son una medida de la eficiencia de recolección. Ellas no son utilizadas para medir los PCDD's y PCDF's nativos.

Todas las recuperaciones deben estar entre el 70% y el 130%. La escasa recuperación para todos los sustitutos puede ser un indicio de rotura en el tren de muestreo.

Si la recuperación de todos los estándares está por debajo del 70%, las corridas de muestreo deben ser repetidas. Como alternativa, las corridas de muestreo no tienen que ser repetidas si los resultados finales se dividen por la fracción del sustituto recuperado.

Recuperaciones escasos compuestos sustitutos aislados, no debe ser motivo para rechazar toda una serie de muestras.

7.4. Aseguramiento de Calidad Enjuague de Tolueno

Informe sobre los resultados del aseguramiento de calidad del enjuague de tolueno separadamente del total de muestra capturada. No añadir a la muestra total.

8. ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD

8.1. Aplicabilidad

Cuando el método se utiliza para analizar las muestras para demostrar el cumplimiento de la regulación de una fuente de emisión, se debe analizar una muestra de auditoría sujeta a disponibilidad.

8.2. Procedimiento de Auditoría

Analizar una muestra de auditoría con cada grupo de muestras tomadas. La muestra de auditoría contiene tetra a octo isómeros de PCDD y PCDF. Simultáneamente analizar la muestra de auditoría y un grupo de muestras tomadas de la misma manera para evaluar la técnica del analista y los

estándares de preparación. El mismo analista, reactivos analíticos y sistema analítico deben utilizarse tanto para las muestras obtenidas y muestra de auditoría proveniente de la Autoridad Competente.

8.3. Resultados de Auditoría

Calcular la concentración de la muestra de auditoría de acuerdo al procedimiento de cálculo entregado en las instrucciones de auditoría incluidas en muestra de auditoría. Complete los datos de la concentración de la muestra de auditoría y el nombre del analista en el formulario de respuesta de auditoría que viene incluida con las instrucciones del procedimiento de auditoría.

Todos los procedimientos, instructivos y registros del Sistema de Aseguramiento de Calidad deben estar basados en la Norma ISO 17025 y serán auditados por el Instituto de Salud Pública de Chile.

Si los servicios analíticos son ejecutados por laboratorios extranjeros deberán ser sometidos a las mismas normas internacionales.

En el análisis de dioxinas que no se realiza en Chile ni en la región, se enviarán las muestras, según protocolo, a laboratorios acreditados que están sometidos a la normativa de calidad ISO 17025.

9. CÁLCULOS

Igual que el Método CH-5, Sección 6 con los siguientes adicionales:

9.1. Nomenclatura

A_{ai} = Integrada de corriente de iones del ruido en el tiempo de retención del analito.

A^*_{ci} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del estándar interno i en el estándar de calibración.

A_{cij} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del compuesto i en la $j^{\text{és}}$ calibración estándar.

A^*_{cij} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del estándar interno i en la $j^{\text{és}}$ calibración estándar.

A_{csi} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del compuesto sustituto i en el estándar de calibración.

A_i = Integrada de corriente de los dos iones característicos del compuesto i en la muestra.

A^*_i = Integrada de corriente de los dos iones característicos del estándar interno i en la muestra.

A_{rs} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del estándar recuperado.

A_{si} = Integrada de corriente de los dos iones característicos del compuesto sustituto i en la muestra.

C_i = Concentración de PCDD o PCDF i en la muestra, pg/m^3 .

C_T = Concentración Total de PCDD's o PCDF's en la muestra, pg/m^3 .

m_{ci} = Masa del compuesto i en el estándar de calibración inyectado en el analizador, pg .

m^*_{ci} = Masa del compuesto etiquetado i en el estándar de calibración inyectado en el analizador, pg .

m^*_i = Masa del estándar interno i añadido a la muestra, pg .

m_{rs} = Masa del estándar recuperado en el estándar de calibración inyectado en el analizador, pg .

m_s = Masa del compuesto sustituto en la muestra a ser analizada, pg .

m_{si} = Masa del compuesto sustituto i en el estándar de calibración, pg .

RRF_i = Factor de respuesta relativa para el compuesto i .

RRF_{rs} = Factor de respuesta de recuperación estándar.

RRF_s = Factor de respuesta compuesto sustituto.

$V_{m(\text{std})}$ = Volumen de muestreo medido en corridas, dscm .

9.2. Factor de Respuesta Relativa Promedio

Ecuación 23-1

$$RRF_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{A_{cij} m_{ci}^*}{A_{cij}^* m_{ci}}$$

9.3. Concentración de los PCDD's y PCDF's

Ecuación 23-2

$$C_i = \frac{m_i^* A_i}{A_i^* RRF_i V_{mstd}}$$

9.4. Factor de Respuesta de Recuperación Estándar

Ecuación 23-3

$$RRF_{rs} = \frac{A_{ci}^* m_{rs}}{A_{rs} m_{ci}^*}$$

9.5. Recuperación del Estándar Interno (R*)

Ecuación 23-4

$$R^* = \frac{A_i^* m_{rs}}{A_{rs} RRF_{rs} m_i} \times 100$$

9.6. Factor de Respuesta Compuesto Sustituto

Ecuación 23-5

$$RRF_s = \frac{A_{ci}^* m_{si}}{A_{csi} m_{ci}^*}$$

9.7. Recuperación de Compuesto Sustituto (Rs)

Ecuación 23-6

$$R_s = \frac{A_{si} m_i^*}{A_i^* RRF_s m_s} \times 100$$

9.8. Límite Mínimo Detectable (DL)

Ecuación 23-7

$$MDL = \frac{2,5 A_i m_i^*}{A_{ci} RRF_i}$$

9.9. Concentración Total de PCDD's y PcDF's en la Muestra

Ecuación 23-8

$$C_T = \sum_{i=1}^n C_i$$

Cualquier PCDDs o PCDFs que sean reportados como no detectables (por debajo del DL) deben ser contados como cero para el propósito de calcular la concentración total de PCDDs y PCDFs en la muestra.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. American Society of Mechanical Engineers. Sampling for the Determination of Chlorinated Organic Compounds in Stack Emissions. Prepared for U.S. Department of Energy and U.S. Environmental Protection Agency. Washington DC. December 1984. 25 p.
2. American Society of Mechanical Engineers. Analytical Procedures to Assay Stack Effluent Samples and Residual Combustion Products for Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDD) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDF). Prepared for the U.S. Department of Energy and U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC. December 1984. 23 p.
3. Thompson, J. R. (ed.). Analysis of Pesticide Residues in Human and Environmental Samples. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC. 1974.

4. Triangle Laboratories. Case Study: Analysis of Samples for the Presence of Tetra Through Octachloro-p-Dibenzodioxins and Dibenzofurans. Research Triangle Park, NC. 1988. 26 p.
5. U.S. Environmental Protection Agency. Method 8290 - The Analysis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofurans by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste. Washington, DC. SW-846.

TABLA 23-1. Composición de la Fortificación de Muestra y Recuperación de Solución Estándar

Analito **Concentración (pg/μl) ?**

Estándar Interno

$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100

Estándar Sustituto

$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100

Recuperación Estándar

$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100

TABLA 23-2. Composición de la Solución Interna de Calibración

Compuesto	Solución No.	Concentraciones (pg/μl)				
		1	2	3	4	5??
<u>Analitos no Etiquetados</u>						
2,3,7,8-TCDD		0.5	1	5	50	100
2,3,7,8-TCDF		0.5	1	5	50	100
1,2,3,7,8-PeCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,7,8-PeCDF		2.5	5	25	250	500
2,3,4,7,8-PeCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,7,8-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,6,7,8-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,7,8,9-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,7,8-HxCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,6,7,8-HxCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,7,8,9-HxCDF		2.5	5	25	250	500
2,3,4,6,7,8-HxCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		2.5	5	25	250	500
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		2.5	5	25	250	500
OCDD		5.0	10	50	500	1000
OCDF		5.0	10	50	500	1000

TABLA 23-2. (Continuación)

Compuesto	Solución No.	Concentraciones (pg/μl)				
		1	2	3	4	5??
<u>Estándares Internos</u>						
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -OCDD		200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		100	100	100	100	100
<u>Estándar Sustituto</u>						
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TCDD		60	80	100	120	140
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF		60	80	100	120	140
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD		60	80	100	120	140
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF		60	80	100	120	140
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		60	80	100	120	140
<u>Recuperación Estándar</u>						
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD		100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD		100	100	100	100	100

TABLA 23-3: Composiciones Elementales y Masa Exacta de los Iones Monitoreados por Espectroscopia de Masa de Alta Resolución Para PCDD's y PCDF's

Número Descriptor	Masa Exacta	Tipo de Ión	Composición Elemental	Analito
2	292,9825	LOCK	C ₇ F ₁₁	PFK
	303.9016	M	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ O	TCDF
	305.8987	M+2	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ³⁷ O	TCDF
	315.9419	M	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ O	TCDF (S)
	317.9389	M+2	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ ClO	TCDF (S)
	319.8965	M	C ₁₂ H ₄ ³⁵ ClO ₂	TCDD
	321.8936	M+2	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ ClO ₂	TCDD
	327.8847	M	C ₁₂ H ₄ ³⁷ Cl ₄ O ₂	TCDD (S)
	330.9792	QC	C ₇ F ₁₃	PFK
	331.9368	M	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ O ₂	TCDD (S)
	333.9339	M+2	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ³⁷ ClO ₂	TCDD (S)
	339.8597	M+2	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO	PeCDF
	341.8567	M+4	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O	PeCDF
	351.9000	M+2	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO	PeCDF (S)
	353.8970	M+4	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O	PeCDF (S)
	355.8546	M+2	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ ClO ₂	PeCDD
	357.8516	M+4	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O ₂	PeCDD
	367.8949	M+2	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO ₂	PeCDD (S)
	369.8919	M+4	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O ₂	PeCDD (S)
	375.8364	M+2	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDFPE
	409.7974	M+2	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ ClO	HpCPDE
3	373.8208	M+2	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDF
	375.8178	M+4	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O	HxCDF
	383.8639	M	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₆ O	HxCDF (S)
	385.8610	M+2	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDF (S)
	389.8157	M+2	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO ₂	HxCDD

Número Descriptor	Masa Exacta	Tipo de Ión	Composición Elemental	Analito
	391.8127	M+4	$C_{12}H_2^{35}Cl_4^{37}Cl_2O_2$	HxCDD
	392.9760	LOCK	C_9F_{15}	PFK
	401.8559	M+2	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}ClO_2$	HxCDD (S)
	403.8529	M+4	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_4^{37}Cl_2O$	HxCDD (S)
	445.7555	M+4	$C_{12}H_2^{35}Cl_6^{37}Cl_2O$	OCDPE
	430.9729	QC	C_9F_{17}	PFK
4	407.7818	M+2	$C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO$	HpCDF
	409.7789	M+4	$C_{12}H^{35}Cl_5^{37}Cl_2O$	HpCDF
	417.8253	M	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_7O$	HpCDF (S)
	389.8157	M+2	$C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}ClO_2$	HxCDD
	391.8127	M+4	$C_{12}H_2^{35}Cl_4^{37}Cl_2O_2$	HxCDD
	392.9760	LOCK	C_9F_{15}	PFK
	401.8559	M+2	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}ClO_2$	HxCDD (S)
	403.8529	M+4	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_4^{37}Cl_2O$	HxCDD (S)
	445.7555	M+4	$C_{12}H_2^{35}Cl_6^{37}Cl_2O$	OCDPE
	430.9729	QC	C_9F_{17}	PFK
	407.7818	M+2	$C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO$	HpCDF
	409.7789	M+4	$C_{12}H^{35}Cl_5^{37}Cl_2O$	HpCDF
	417.8253	M	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_7O$	HpCDF (S)
	419.8220	M+2	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO$	HpCDF (S)
	423.7766	M+2	$C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO_2$	HpCDD
	425.7737	M+4	$C_{12}H_{35}Cl_5^{37}Cl_2O_2$	HpCDD
	435.8169	M+2	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO_2$	HpCDD (S)
	437.8140	M+4	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_5^{37}Cl_2O_2$	HpCDD (S)
	479.7165	M+4	$C_{12}H^{35}Cl_7^{37}Cl_2O$	NCPDE
	430.9729	LOCK	C_9F_{17}	PFK
	441.7428	M+2	$C_{12}^{35}Cl_7^{37}ClO$	OCDF
	443.7399	M+4	$C_{12}^{35}Cl_6^{37}Cl_2O$	OCDF
	457.7377	M+2	$C_{12}^{35}Cl_7^{37}ClO_2$	OCDD

Número Descriptor	Masa Exacta	Tipo de Ión	Composición Elemental	Analito
	459.7348	M+4	$C_{12}^{35}Cl_6^{37}Cl_2O_2$	OCDD
	469.7779	M+2	$^{13}C_{12}^{35}Cl_7^{37}ClO_2$	OCDD (S)
	471.7750	M+4	$^{13}C_{12}^{35}Cl_6^{37}Cl_2O_2$	OCDD (S)
	513.6775	M+4	$C_{12}^{35}Cl_8^{37}Cl_2O_2$	DCDPE
	442.9728	QC	$C_{10}F_{17}$	PFK

Las siguientes masas nucleares fueron usadas: H= 1,007825 O= 15,994914
C=12,000000

$^{35}Cl = 34,968853$ $^{13}Cl = 13,003355$ $^{37}Cl = 36,965903$ F=18,9984 S = Estándar etiquetado

QC= Ion seleccionado por sensibilidad de monitoreo instrumental durante el análisis por GC/MS

TABLA 23-4: Rangos Aceptables Para Razon de Abundancia de Ión de PCDD's Y PCDF's

Número de Átomos de Cloro	Tipo de Ion	Razón Teórica	Límites de Control		
			Menor		Superior
?					
4	M/M+2	0.77	0.65	0.89	
5	M+2/M+4	1.55	1.55	1.32	1.78
6	M+2/M+4	1.24	1.24	1.24	1.43
6 ^a	M/M+2	0.51	0.43	0.59	
7 ^b	M/M+2	0.44	0.37	0.51	
7	M+2/M+4	1.04	1.04	0.88	1.20
8	M+2/M+4	0.89	0.89	0.76	1.02

^a Usado solo para ¹³C-HxCDF.

^b Usado solo para ¹³C-HpCDF.

TABLA 23-5: Requerimientos Mínimos Para Factor de Respuesta de Calibración Inicial y Diaria

Compuesto ?	Factor de Respuesta Relativa	
	Calibración Inicial Diaria RSD	Calibración % Diferencia
<u>Analitos no Etiquetados</u>		
2,3,7,8-TCDD	25	25
2,3,7,8-TCDF	25	25
1,2,3,7,8-PeCDD	25	25
1,2,3,7,8-PeCDF	25	25
2,3,4,7,8-PeCDF	25	25
1,2,4,5,7,8-HxCDD	25	25
1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	25
1,2,3,7,8,9-HxCDD	25	25
1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	25
1,2,3,6,7,8-HxCDF	25	25
1,2,3,7,8,9-HxCDF	25	25
2,3,4,6,7,8-HxCDF	25	25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	25	25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	25	25
OCDD	25	25
OCDF	30	30
<u>Estándares Interno</u>		
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	30	30
¹³ C ₁₂ -OCDD	30	30
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	30	30
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	30	30

TABLA 23-5. Continuación

Compuesto	Factor de Respuesta Relativa	
	Calibración Inicial Diaria RSD	Calibración % Diferencia
<u>Estándar Sustituto</u>		
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	25
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25	25