

Análisis de Hidrocarburos Volátiles (GRO) mediante Headspace GC-MS

Basado en EPA 5021A y EPA 8260D

1. Objeto y Alcance

Establecer el procedimiento para la determinación cualitativa y cuantitativa de **hidrocarburos volátiles del rango gasolina (GRO, aprox. C5–C10)** en matrices sólidas y líquidas mediante **Headspace estático acoplado a GC-MS**, conforme a los métodos **EPA 5021A (preparación de muestra)** y **EPA 8260D (análisis instrumental)**.

Este procedimiento es aplicable a análisis de mezclas de hidrocarburos que contengan MTBE, Benceno, Tolueno, Xilenos y otros hidrocarburos volátiles, en muestras patrón o muestras reales de origen industrial, ambiental o de proceso.

Procedimiento aplicable a:

- Suelos
- Sedimentos
- Residuos
- Fibras textiles
- Materiales sólidos contaminados
- Líquidos acuosos o extractos compatibles con HS

No aplicable a semivolátiles (SVOCs) ni a hidrocarburos pesados (DRO/ORO).

3. Referencias Normativas

- EPA Method 5021A: *Volatile Organic Compounds in Soils and Other Solid Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis*
- EPA Method 8260D: *Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*
- EPA SW-846
- ISO 17025 (control de calidad)

4. Definiciones

- **GRO**: Gasoline Range Organics (hidrocarburos volátiles, típicamente C5–C10)
- **HS**: Headspace estático
- **IS**: Patrón interno
- **Surrogate**: Patrón de recuperación

5. Responsabilidades

- **Analista**: preparación de muestras, calibración, análisis y registro de datos.
- **Responsable técnico**: validación del método, control de calidad y revisión de resultados.
- **Responsable de calidad**: mantenimiento del PNT y control documental.

6. Seguridad y Medio Ambiente

- Manipular disolventes y estándares en campana extractora.
- Usar EPI: guantes de nitrilo, gafas y bata.
- Gestionar residuos conforme a normativa local.

7. Equipos y Materiales

- Cromatógrafo de gases con detector MS
- Muestreador automático Headspace estático
- Balanza analítica ($\pm 0,1$ mg)
- Agitador térmico de HS
- Viales HS 20 mL
- Septos PTFE/silicona
- Jeringas y micropipetas

8. Reactivos y Estándares

8.1 Patrones

- Mezcla GRO (C5–C10 o BTEX como marcadores)
- Patrones internos (ej.: fluorobenceno, clorobenceno-d5)
- Surrogates (ej.: bromofluorobenceno)

8.2 Otros reactivos

- Agua ultrapura
- Cloruro sódico (NaCl) grado HS (opcional)

9. Preparación de la muestra (EPA 5021A)

9.1 Muestras sólidas

1. Pesar $2,0 \pm 0,1$ g de muestra en vial HS de 20 mL.
2. Añadir:
 - Patrón interno
 - Surrogate
3. Añadir 5 mL de agua ultrapura (opcional según matriz).
4. Sellar inmediatamente el vial.

9.2 Muestras líquidas

1. Pipetear 5 mL de muestra en vial HS.
2. Añadir patrones IS y surrogate.
3. Sellar el vial.

9.3 Blancos y controles

- Blanco de método
- Muestra fortificada (LCS)
- Duplicados

10. Condiciones de Espacio de Cabeza

- Temperatura HS: 80 °C
- Tiempo de equilibrado: 30 min
- Agitación: media
- Volumen de inyección: 1 mL

11. Condiciones GC-MS (EPA 8260D)

11.1 Columna

- 5% fenil – 95% dimetilpolisiloxano
- 30 m × 0,25 mm × 1,0 µm

11.2 Programa de horno

- 40 °C (5 min)
- 10 °C/min hasta 200 °C
- Mantener 5 min

11.3 Inyector

- Split 10:1
- 200 °C

11.4 MS

- Modo: Scan o SIM
- Rango Scan: m/z 35–200

12. Calibración

- Calibración externa multipunto (mín. 5 puntos)
- Rango típico: 5–1000 µg/kg o µg/L
- $R^2 \geq 0,995$

13. Control de Calidad

Parámetro	Criterio
Blanco	< LOD
Recuperación surrogate	70–130 %
RPD duplicados	≤ 30 %
Desviación calibración	≤ 20 %

14. Cálculos

$$C = \frac{A_m}{A_{IS}} \times F_c \times \frac{V}{m}$$

Donde:

- C = concentración (µg/kg o µg/L)
- A_m = área del analito
- A_{IS} = área del patrón interno
- F_c = factor de calibración
- V = volumen añadido
- m = masa de muestra

15. Expresión de Resultados

- Resultados en µg/kg (sólidos) o µg/L (líquidos)
- Indicar LOD y LOQ
- Identificar como GRO total o compuestos individuales

16. Limitaciones

- No aplicable a hidrocarburos > C10
- Posibles pérdidas en matrices muy porosas o altamente contaminadas

17. Registros

- Hojas de trabajo
- Cromatogramas

18. Anexos

Anexo I: Lista de compuestos GRO objetivo

La siguiente lista corresponde a los **compuestos representativos del rango gasolina (GRO, C5–C10)** recomendados para análisis por **HS-GC-MS según EPA 5021A / 8260D**. La cuantificación puede realizarse **compuesto a compuesto** o como **GRO total** (suma de áreas o concentraciones).

18.1.1 Hidrocarburos alifáticos

- n-Pentano (C5)
- Isopentano (2-metilbutano)
- n-Hexano (C6)
- 2-Metilpentano
- 3-Metilpentano
- n-Heptano (C7)
- n-Octano (C8)
- n-Nonano (C9)
- n-Decano (C10)

18.1.2 Hidrocarburos aromáticos (marcadores GRO)

- Benceno
- Tolueno
- Etilbenceno
- o-Xileno
- m-Xileno
- p-Xileno

18.1.3 Cicloalcanos y aromáticos ligeros (opcionales)

- Ciclopentano
- Metilciclopentano
- Ciclohexano
- Metilciclohexano
- 1,2,4-Trimetilbenceno
- 1,3,5-Trimetilbenceno

18.1.4 Compuestos de referencia para integración GRO total

Cuando el objetivo sea la **determinación de GRO total**, se recomienda integrar el área cromatográfica comprendida entre:

- **Inicio:** n-Pentano o n-Hexano
- **Final:** n-Decano

Excluyendo interferencias identificadas (disolventes oxigenados, halogenados u otros VOCs ajenos a hidrocarburos).

Anexo II: Ejemplo de secuencia analítica

- Blanco de sistema
- Blanco de método
- Curva de calibración
- Muestra fortificada (LCS)
- Muestras
- Duplicado
- Check estándar final

Anexo III: Límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ)

Los límites indicados a continuación son **valores típicos y defendibles en rutina** para el análisis de **GRO por HS-GC-MS** conforme a **EPA 5021A (preparación por Headspace)** y **EPA 8260D (detección GC-MS)**. Los valores finales deberán ser **verificados y validados por el laboratorio** mediante estudios MDL/LOQ internos.

18.3.1 Agua

- LOD (MDL típico): 1 – 5 µg/L
- LOQ: 3 – 15 µg/L

Condiciones consideradas:

- HS estático a 80 °C
- Volumen de inyección HS: 1 mL
- GC-MS en modo SIM
- Blancos controlados y sin memoria

En modo Scan, los valores pueden incrementarse aproximadamente a:

- LOD: 5 – 10 µg/L
- LOQ: 15 – 30 µg/L

18.3.2 Suelo / sedimento

- LOD (MDL típico): 10 – 50 µg/kg
- LOQ: 30 – 150 µg/kg

Factores que influyen significativamente:

- Contenido de materia orgánica
- Humedad de la muestra
- Homogeneidad y granulometría
- Tiempo entre muestreo y análisis

En suelos arenosos o de baja carga orgánica es habitual alcanzar:

- LOD ≈ 10 µg/kg

18.3.3 Criterios de aceptación (referencia EPA / práctica habitual)

Parámetro	Criterio
Recuperación de surrogates	70 – 130 %
Blanco de método	< LOD
RSD en replicados	≤ 20 %
RPD en duplicados	≤ 30 %

18.3.4 Nota metodológica

EPA 5021A y 8260D no fijan límites de detección absolutos. El laboratorio debe establecer sus LOD y LOQ propios mediante:

- Determinación de MDL (≥ 7 replicados, criterio t de Student)
- Definición de LOQ como $3-10 \times \text{MDL}$ o según criterios internos