



Norma Mexicana

NMX-AA-071-SCFI-2018

**Análisis de Agua-Medición de Plaguicidas
Organoclorados por Cromatografía de Gases, Extracción
en Fase Sólida (SPE) o Extracción Líquido/Líquido con
Detector de Captura de Electrones (DCE) o
Espectrómetro de masas (EM)
(Cancela la NMX-AA-071-1981)**

*Water Analysis - Measurement Organochlorine Pesticides-Gas
Chromatography Method Solid-Phase Extraction (SPE) OR
Liquid/Liquid Extraction, With Electron Capture Detector
(ECD) or Mass Spectrometry Detector (MS)*



PREFACIO

El Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales (COTEMARNAT) es el responsable de la elaboración de la presente Norma Mexicana; una vez que se publique la Declaratoria de Vigencia, cancelará a la NMX-AA-071-1981.

En la elaboración de la presente Norma Mexicana, participaron las siguientes empresas e instituciones:

- Análisis de Agua, S.A. de C.V.
- Analyze Labs, S.C.
- Araceli Sánchez Martínez
- Arva, Laboratorio de Análisis Industriales, S.A. de C.V.
- Centro de Servicios Químicos
- Centro Nacional de Metrología
- Cesar Clemente Alvarado García
- Comisión Estatal del Agua de Jalisco
- Comisión Nacional del Agua
- Control Químico Novamann Internacional, S.A. de C.V.
- Eccaciv, S.A. DE C.V.
- Hach Company
- Ideca, S.A. de C.V.
- Index-Lab
- Ingeniería en los Sistemas de Tratamiento de Aguas
- Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
- Instituto Mexicano del Petróleo

- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
- Instituto Politécnico Nacional
- Intertek Testing Services de México, S.A. de C.V.
Laboratorio Ciudad de México-Ambiental
- Laboratorio de Calidad Química Veracruzana, S.C.
- Laboratorio de Química del Medio e Industrial, S.A. de C.V.
- Laboratorio de Servicios Clínicos y Análisis Toxicológicos, S.A. de C.V.
- Laboratorio del Grupo Microanálisis, S. A. de C.V.
- Laboratorio y Asesoría en control de la Contaminación
- Laboratorios ABC Química, Investigación y Análisis, S.A. de C.V.
- Más Instrumentos, S.A. de C.V.
- Mercury Lab, S.A. de C.V.
- Mónica Orozco Márquez
- Pemex Petroquímica Complejo Petroquímico Cangrejera
- Pemex Etileno Complejo Petroquímico Morelos
- Perkin Elmer de México, S.A.
- Protección Ambiental y Ecología, S.A. de C.V.
- Proyectos y Estudios sobre Contaminación Industrial, S.A. de C.V.
- Servicios de Agua y Drenaje de Monterrey, I.P.D.
Laboratorio Central de Calidad de Aguas
- Servicios Especializados y Productos para Tratamiento de Aguas, S.A. de C.V.



- Sistema de Aguas de la Ciudad de México del Gobierno del Distrito Federal
- Sistemas de Ingeniería Ambiental S.A. de C.V.
- Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Depto. de Ciencias Básicas
Área de Química
- Universidad del Noreste, A.C.
UNELAB - Centro multidisciplinario de Servicios Ambientales y de Alimentos
- Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Instituto de Ingeniería

Índice del contenido

0	Introducción	1
1	Objetivo y campo de aplicación	2
2	Principio y resumen del método	4
3	Referencias normativas	5
4	Términos y definiciones	5
5	Interferencias	7
6	Seguridad	8
7	Equipos y materiales	9
8	Reactivos y patrones	12
9	Recolección, preservación y almacenamiento de muestras	16
10	Control de calidad	18
11	Calibración	23
12	Procedimiento	26
13	Cálculos	35
14	Desempeño del método	36
15	Manejo de residuos	37
16	Concordancia con normas internacionales	37
17	Vigencia	38
	Apéndice A (Informativo) Procedimiento de extracción en fase sólida SPE usando discos Bakerbond Speedisk [™] C18, 50 mm de diámetro, 1 mm de altura y 60 Å	39
	Apéndice B (Informativo) Procedimiento de estandarización de la cantidad de florisil a utilizar	40
18	Bibliografía	41



Norma Mexicana NMX-AA-071-SCFI-2018

Análisis de Agua-Medición de Plaguicidas Organoclorados por Cromatografía de Gases, Extracción en Fase Sólida (SPE) o Extracción Líquido/Líquido con Detector de Captura de Electrones (DCE) o Espectrómetro de masas (EM) (Cancela a la NMX-AA- 071-1981).

Water Analysis - Measurement Organochlorine Pesticides-Gas
Chromatography Method Solid-Phase Extraction (SPE) OR
Liquid/Liquid Extraction, With Electron Capture Detector
(ECD) or Mass Spectrometry Detector (MS)

0 Introducción

Los plaguicidas organoclorados se encuentran ampliamente distribuidos en el ambiente terrestre y acuático, debido a que han sido utilizados constantemente para combatir plagas en la industria, la agricultura, e incluso durante las campañas de salud donde son aplicados para contrarrestar enfermedades como la malaria y el dengue.

Sus propiedades fisicoquímicas los hace muy resistentes a la degradación biológica, por lo que son altamente persistentes. Debido a su espectro de distribución y difícil biodegradación, estos contaminantes representan una seria amenaza para la salud pública y para la mayoría de las formas de vida; siendo compuestos altamente tóxicos que inducen mutagénesis, teratogénesis y alteraciones sobre una gran variedad de funciones metabólicas y de reproducción.

Los plaguicidas organoclorados al ingresar al sistema acuático por diversos mecanismos, ocasionan problemas de contaminación, ya que, deterioran la calidad del medio ambiente y provocan efectos nocivos sobre la biota acuática y

la salud humana; por tal motivo es de suma importancia su detección y cuantificación en el agua para su regulación a nivel nacional.

La base de este método está referida a los métodos ISO 6468:1996 (ver 18.7), EPA 8081B, (ver 18.16), EPA 8270D (ver 18.17) y EPA 8000D (ver 18.19).

1 Objetivo y campo de aplicación

1.1 Objetivo

Este método se utiliza para la medición de la concentración de los plaguicidas organoclorados de la Tabla 1. Éste es un método por cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG/DCE) o espectrómetro de masas (CG/EM). Es de aplicación nacional.

Tabla 1 - Compuestos que es posible determinar
(1 de 2)

Aldrin
α -BHC
β -BHC
γ -BHC (Lindano)
δ -BHC
cis-Clordano
trans-Clordano
Clorobencilato
Clordano (otros isómeros no especificados)
4,4'-DDD
4,4'-DDE
4,4'-DDT
Dieldrin
Endosulfan I
Endosulfan II
Endosulfan Sulfato
Endrin
Endrin Aldehído
Endrin cetona

Tabla 1 (2 de 2)

Heptacloro
Heptacloro epóxido
Hexaclorobenceno
Hexaclorociclopentadieno
Metoxicloro
Toxafeno

1.2 Analitos

Los parámetros que es posible medir por este método se presentan en la Tabla 1.

NOTA 1: Se pueden determinar otros plaguicidas no mencionados en la Tabla 1 siempre y cuando se cumpla con los criterios de desempeño del método.

1.3 Matrices

Este método es aplicable para el análisis de plaguicidas organoclorados en aguas naturales, residuales, residuales tratadas y salinas, aplicando los métodos de extracción y limpieza según sea el caso.

1.4 Limitaciones

1.4.1 En la etapa de extracción de las muestras, el α -BHC, γ -BHC, endosulfán I y II, y endrín sufren descomposición bajo condiciones alcalinas, por lo que la extracción debe realizarse a un pH neutro si se espera que estos compuestos estén presentes.

1.4.2 La identificación de compuestos basados en el análisis con una sola columna para la técnica de CG/DCE debe ser confirmada en una segunda columna, o por al menos otra técnica como CG/EM, en la cual por tener menor sensibilidad debe concentrarse la muestra antes de su confirmación y comprobar que un resultado no detectado es debido a que no se encuentra el analito en las concentraciones detectadas por el DCE y no por la sensibilidad de

la técnica confirmativa, en dicho caso se debe reportar el límite de detección del EM y no el del DCE.

- 1.4.3** Este método está restringido para utilizarse sólo bajo la supervisión de analistas expertos en el uso de cromatografía de gases y en la interpretación de sus resultados. Cada analista debe demostrar a través de una prueba de desempeño que es capaz de generar resultados aceptables con este método.

2 Principio y resumen del método

2.1 Principio

El principio del método se basa en la separación y medición de los plaguicidas organoclorados presentes en un extracto orgánico de la muestra, inyectando una alícuota en el cromatógrafo de gases equipado con columna capilar y un detector de captura de electrones o de espectrometría de masas. La identificación de los analitos de la muestra se realiza por la comparación de sus tiempos de retención con los de sus respectivos estándares en dos columnas diferentes que se utiliza en forma simultánea por la técnica de CG/DCE o su confirmación por CG/EM en la muestra adecuadamente concentrada. Su cuantificación se realiza por medio del método de estándar interno o externo.

2.2 Resumen

Este método permite el uso de dos técnicas para la extracción de los analitos de la matriz acuosa, extracción en fase sólida (SPE) y extracción líquido-líquido, así como el uso de dos detectores para la identificación y cuantificación de los analitos, detector de captura de electrones y espectrómetro de masas.

En la técnica de extracción en fase sólida (SPE), los analitos se extraen de la matriz acuosa al pasar 1 L de muestra a través de un disco de extracción pre-acondicionado que contiene una fase orgánica (C18) unida químicamente a un soporte inorgánico. Los analitos retenidos en el disco son eluidos con pequeños volúmenes de acetato de etilo y cloruro de metileno, el eluato se concentra por la evaporación controlada de los disolventes de elución. Los componentes de la muestra así obtenida se separan, identifican y cuantifican al inyectar un volumen de la muestra en la columna capilar de un cromatógrafo de gases equipado con un detector de captura de electrones (CG/DCE) o espectrómetro de masas (CG/EM) por la técnica de estándar interno o externo.

En la técnica de extracción líquido-líquido, se realiza la extracción de aproximadamente un litro de muestra de agua con cloruro de metileno y/o hexano utilizando un embudo de separación. El extracto se concentra por la evaporación controlada de los disolventes de extracción. Los componentes de la muestra así obtenida se separan, identifican y cuantifican al inyectar un volumen de la muestra en la columna capilar de un cromatógrafo de gases equipado con un detector de captura de electrones (CG/DCE) o espectrómetro de masas (CG/EM) por la técnica de estándar interno o externo.

NOTA 2: Es importante aclarar que el EM es mucho menos sensible que el DCE, por lo que se debe demostrar que los límites de detección que se obtengan sean los adecuados para evaluarlos de acuerdo a los límites máximos permisibles o criterios de calidad requeridos.

3 Referencias normativas

Para la correcta aplicación de esta Norma Mexicana se deben consultar las siguientes normas mexicanas vigentes o las que las sustituyan:

- 3.1** NMX-AA-003-1980 Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1980-03-25.
- 3.2** NMX-AA-089/1-SCFI-2010 Protección al ambiente - Calidad del agua -Vocabulario - Parte 1 (cancela a la NMX-AA-089-1-1986) Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2011-03-03.
- 3.3** NMX-AA-089/2-SCFI-2010 Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 2 (cancela a la NOM-AA-89/2-1992). Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2013-08-29.
- 3.4** NMX-AA-115-SCFI-2015 Análisis de agua – Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. (cancela a la NOM-AA-115-SCFI-2001). Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2015-10-16.

4 Términos y definiciones

Para los propósitos de esta Norma Mexicana, se aplican los términos y definiciones contenidos en las normas mexicanas NMX-AA-089/1-SCFI-2010, NMX-AA-089/2-SCFI-2010 y NMX-AA-115-SCFI-2015 (ver 3.2, 3.3 y 3.4 respectivamente) y se establecen los siguientes:

4.1

blanco de reactivos

una alícuota de agua reactivo que es tratada exactamente como una muestra incluyendo el exponerla a material de vidrio, disolventes, reactivos, estándares internos y surrogados que se emplean con las muestras. El blanco se usa para determinar la presencia de analitos del método o alguna otra sustancia que pudiera generar interferencias en reactivos, material de vidrio o en el laboratorio en general.

4.2

disolución patrón

disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

4.3

disolución estándar de calibración

disolución preparada de un estándar diluido y/o una disolución patrón utilizada para calibrar la respuesta del instrumento con respecto a la concentración del analito.

4.4

disolución de comprobación de la degradación

disolución de DDT y endrín que es inyectada al sistema cromatográfico para comprobar que no exista degradación de estos compuestos en el puerto de inyección, evidenciada por la presencia en el cromatograma del aldehído y cetona de endrín y/o la presencia de 4,4'-DDE y 4,4'-DDD.

4.5

estándar interno

compuesto adicionado a las muestras para cuantificar analitos específicos del método en cuestión, éste debe ser similar a los compuestos medidos tanto en composición química como en comportamiento en el proceso analítico y que se emplea para medir la respuesta relativa de los analitos y surrogados y que son componentes de la misma disolución. El estándar interno debe ser una sustancia que no sea, o pueda llegar a ser, un componente de la muestra.

4.6

estándar de verificación de la calibración

estándar que se utiliza en el lote de muestras para verificar que la curva de calibración continúa siendo útil para la cuantificación de las muestras.

4.7

muestra control (muestra fortificada)

una alícuota de una muestra a la que se le han añadido concentraciones conocidas de los analitos del método en el laboratorio. La muestra fortificada es analizada bajo las mismas condiciones que una muestra y su propósito es determinar si la matriz contribuye con la generación de errores sistemáticos a los resultados analíticos.

4.8

surrogado

compuesto orgánico el cual es similar en composición química y comportamiento en el proceso analítico al de los analitos medidos, es improbable que pueda ser encontrado en una muestra y que se añada en una concentración conocida antes de la extracción y se mide con los mismos procedimientos que los demás componentes de la muestra. El objetivo del surrogado es evaluar las interferencias por la matriz y el procedimiento de extracción en cada muestra.

5

Interferencias

5.1

Las interferencias introducidas por las muestras son compuestos que son co-extraídos de éstas. La cantidad de interferencias variará dependiendo de la naturaleza de la muestra.

5.2

Las interferencias del método pueden originarse por la presencia de contaminantes en los disolventes, reactivos, material de vidrio o cualquier otro material durante el procesamiento de la muestra que puede conducir a picos distorsionados y picos fantasma, y/o línea base elevada en los cromatogramas. Todos estos materiales deben estar libres de interferencias, el análisis de blancos de reactivos verifica la presencia de éstas.

5.2.1

El material de vidrio debe limpiarse tan pronto como sea posible después de usarse; lavar con detergente y agua caliente, enjuagar con agua de la llave y agua destilada y secar en un horno por el tiempo requerido o enjuagar con metanol y secar. Almacenarlo tapado con papel aluminio. Se puede usar otro procedimiento apropiado de limpieza de material de vidrio.

- 5.2.2** Los problemas de interferencia pueden disminuirse con la ayuda del uso de reactivos y disolventes de alta pureza (ver 8.1.1).
- 5.3** Las interferencias de los ésteres del ácido ftálico pueden representar un problema mayor en los análisis de plaguicidas. Estos compuestos por lo general, aparecen especialmente en las fracciones del 15 % y 50 % del tratamiento de limpieza con la columna de florisil. Los plásticos flexibles de uso común contienen varias cantidades de ésteres del ácido ftálico. Éstos son fácilmente extraídos o filtrados de dichos materiales durante las operaciones del laboratorio. La contaminación cruzada del material de vidrio limpio ocurre rutinariamente cuando se manejan plásticos durante los pasos de extracción, especialmente cuando se manejan superficies mojadas con disolventes. Las interferencias de los ésteres del ácido ftálico pueden disminuirse fácilmente evitando el uso de material plástico en el laboratorio.
- 5.4** Los bifenilos policlorados (BPC's) pueden interferir con el análisis de plaguicidas organoclorados, si se sospecha la presencia de éstos en las muestras, (ver 18.7, 18.13 y 18.14) para poder separarlos de los plaguicidas de interés.
- 5.5** Una forma de contaminación se presenta cuando se analiza una muestra con un bajo contenido de contaminantes inmediatamente después de una con un contenido muy alto de contaminantes. Para el caso de secuencias continuas, si se sospecha de contaminación por arrastre, analizar un blanco de disolvente después de una muestra con un alto contenido de componentes, otra alternativa es programar una rampa de temperatura, para así asegurarse de obtener resultados precisos para la siguiente muestra.

6 Seguridad

6.1 Aspectos generales

Este método puede no mencionar todas las precauciones de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en este método. Debe tenerse un archivo de referencias de las hojas de información de seguridad, el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.

6.2 Carcinogenicidad

La carcinogenicidad de todos los reactivos no ha sido determinada con precisión; no obstante, cada sustancia química debe tratarse como potencial peligro a la salud de los analistas. La exposición del analista a estas sustancias químicas debe reducirse al menor nivel posible. Se sugiere que el laboratorio realice pruebas de higiene ocupacional y que dichos resultados estén disponibles para los analistas.

6.3 Aspectos específicos del método

- 6.3.1** Los siguientes compuestos determinados por este método han sido clasificados tentativamente como conocidos o sospechosos cancerígenos para humanos o mamíferos: 4,4'-DDT, 4,4'-DDD y los BHC. Los patrones puros de estos compuestos tóxicos deben prepararse en una campana de extracción. Cuando maneje altas concentraciones de compuestos tóxicos debe utilizar una mascarilla para gases tóxicos y guantes de nitrilo o similares.
- 6.3.2** Respirar en atmósferas con altas concentraciones de hexano durante un tiempo prolongado, puede provocar entumecimiento en pies y manos, debilidad muscular en la parte inferior de las piernas y los pies o parálisis en brazos y piernas.
- 6.3.3** Respirar en atmósferas con altas concentraciones de cloruro de metileno puede generar incapacidad para reaccionar en forma rápida, mantener control de sus movimientos, permanecer inmóvil o llevar a cabo tareas que requieren movimientos manuales precisos. Si usted respira cloruro de metileno durante un tiempo prolongado, puede experimentar mareo, náusea, hormigueo o adormecimiento de los dedos, de las manos y los pies y sensación de embriaguez. En la mayoría de los casos, los efectos desaparecen poco después de que la exposición cesa.

7 Equipos y materiales

La mención de marcas, modelos y proveedores de equipos y materiales en este método se citan debido a que fueron los utilizados para desarrollarlo y solamente tienen propósitos ilustrativos. Su mención no implica ninguna aprobación oficial. Puede obtenerse un desempeño equivalente usando otros equipos y materiales

que no hayan sido especificados en este método, pero la demostración del desempeño equivalente de otros equipos y materiales es responsabilidad del laboratorio que utilice este método.

El material de vidrio empleado debe ser exclusivo para este método.

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son relevantes en este método analítico.

7.1 Equipo

7.1.1 Cromatógrafo de gases. Sistema analítico completo de cromatografía de gases con inyección capilar, con y sin división de muestra (split-splitless), con dos detectores de captura de electrones (DCE) o un espectrómetro de masas (EM), con sistema de integración y registro.

7.1.2 Rotavapor.

7.1.3 Balanza analítica. Con resolución de 0,000 1 g.

7.1.4 Sistema de extracción en fase sólida. Manifold, aparato de filtración estándar o equivalente.

7.1.4.1 Aparato de filtración estándar de 47 mm ó 90 mm de diámetro, o cartuchos empacados con fase C₁₈ o equivalente.

7.1.4.2 Vial de recolección. Tubo de 40 mL. El tubo debe ser de diámetro interno y longitud adecuados para ser unido al aparato de filtración estándar.

7.1.5 pHmetro. Con capacidad de medición de 0 a 14 , o tiras de papel indicador.

7.1.6 Baño de agua. Con calentamiento capaz de controlar la temperatura en un intervalo de (55 a 88) °C ± 5 °C, o parrilla de calentamiento con controlador de temperatura.

7.2 Materiales

7.2.1 Columna capilar de sílice fundida con 5 % o 35 % de fenilmetilpolisiloxano de 30 m de longitud, 0,25 mm, 0,32 mm o 0,53

mm de diámetro interno, de 0,25 μm , 0,5 μm , 0,83 μm , 1 μm o 1,5 μm grosor de película (HP-5MS, DB-5, DB-608 o equivalente).

NOTA: Se puede usar cualquiera de las columnas listadas en los métodos de referencia (ver 18.7, 18.16 y 18.17) o bien, cualquier columna que permita una adecuada resolución, capacidad, exactitud y precisión.

7.2.3 Matraces volumétricos clase A verificados, de 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL y 25 mL, para preparación de estándares.

7.2.4 Embudo de separación o equivalente, con llave de Teflón y de capacidad suficiente.

7.2.5 Columna para secado de extractos de aproximadamente 40 cm de largo por 1,2 cm de diámetro interior con un tubo graduado de recolección de 10 mL o dispositivo equivalente.

7.2.6 Aparato Kuderna Danish (K-D). - Con tubo concentrador, matraz de evaporación y columna Snyder.

7.2.7 Viales de 2 mL a 15 mL, de vidrio y tapa con sello de Teflón.

7.2.8 Perlas para ebullición (esferas de vidrio o Teflón). Aproximadamente de malla 10/40.

7.2.9 Discos de extracción de fase sólida C_{18} , 47 mm o 90 mm de diámetro, o cartuchos empacados con fase C_{18} especiales para extracción de plaguicidas organoclorados en agua.

7.2.10 Probetas graduadas de diferente capacidad.

7.2.11 Matraz Erlenmeyer de 250 mL.

7.2.12 Frasco de vidrio de 1 L con septa de Teflón o papel aluminio.

7.2.13 Microjeringas de diferente capacidad: 10 μL , 25 μL , 50 μL , 100 μL , 250 μL y 500 μL , verificadas o calibradas.

7.2.14 Tubos de vidrio para concentración con nitrógeno, capacidad 10 mL a 20 mL.

8 Reactivos y patrones

8.1 Generalidades

Los reactivos que requiere el método deben ser grado reactivo, HPLC o plaguicida, a menos que otra cosa se indique.

8.1.1 Reactivos y disoluciones

8.1.1.1 Agua reactivo – El agua de referencia debe entenderse como agua grado reactivo tipo I, libre de compuestos orgánicos.

8.1.1.2 Los disolventes usados en los procedimientos de extracción son los siguientes:

- a) acetona ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$, grado plaguicida o equivalente;
- b) hexano (C_6H_{14}), grado plaguicida o equivalente;
- c) iso-octano (C_8H_{18}), grado plaguicida o equivalente;
- d) cloruro de metileno (CH_2Cl_2), grado plaguicida o equivalente;
- e) acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), grado plaguicida o equivalente;
- f) éter de petróleo grado plaguicida o equivalente;
- g) heptano (C_7H_{16}), grado plaguicida o equivalente; y
- h) éter etílico ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), grado plaguicida o equivalente.

8.1.1.3 Florisil grado PR, activado a 675 °C. Desactivar para eliminar ésteres de ftalato, pesando 100 g $\pm$ 10 g de florisil y calentar a 140 °C durante 16 horas, transferir a un frasco sellado y enfriar a temperatura ambiente, posteriormente añadir 3 mL $\pm$ 0,1 mL de agua libre de orgánicos, mezclar por agitación durante 10 minutos y dejar reposar durante al menos 2 horas sellado herméticamente. Activar por calentamiento el florisil en un recipiente de vidrio cubierto holgadamente con papel aluminio a 130 °C durante toda la noche. Enfriar en un desecador antes de su uso. Posteriormente continuar con el paso de estandarización para conocer la cantidad de florisil a

utilizar en cada muestra (para cualquier lote de florisil); véase Apéndice B (Informativo).

- 8.1.1.4** Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) en polvo o granular, grado analítico. Purificar por calentamiento a 400 °C durante 4 horas o prelimpiar con el disolvente de extracción y almacenar a temperatura ambiente.
- 8.1.1.5** Sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4) en polvo o granular, grado analítico. Purificar por calentamiento a 400 °C durante 4 horas o prelimpiar con el disolvente de extracción y almacenar a temperatura ambiente.
- 8.1.1.6** Disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1:1 (v/v). Agregar 500 mL de agua reactivo en un matraz Erlenmeyer de 1 L y adicionar lentamente 500 mL de ácido sulfúrico por las paredes del matraz. Agitar cuidadosamente para mezclar.
- 8.1.1.7** Disolución de hidróxido de sodio (NaOH) 10 N. Agregar aproximadamente 500 mL de agua reactivo en un matraz volumétrico de 1 L y adicionar poco a poco 400 g de NaOH , agitar hasta disolver y dejar enfriar el matraz a temperatura ambiente. Finalmente, llevar al aforo con agua reactivo.
- 8.1.1.8** Disolución de ácido clorhídrico HCl 1:1 (v/v). Agregar 500 mL de agua reactivo en un matraz Erlenmeyer de 1 L y adicionar lentamente 500 mL de ácido clorhídrico por las paredes del matraz. Agitar cuidadosamente para mezclar.
- 8.1.1.9** Disolución de acetato de etilo/cloruro de metileno 1:1 (v/v). Agregar 500 mL de acetato de etilo en un matraz Erlenmeyer de 1 L y adicionar 500 mL de cloruro de metileno. Agitar para mezclar.
- 8.1.1.10** Disolución de ácido láurico. Pesar 10,00 g de ácido láurico y disolver en 50 mL de hexano. Transferir a un matraz volumétrico de 500 mL y llevar al aforo con hexano.
- 8.1.1.11** Disolución de hidróxido de sodio 0,05 M. Pesar 20 g de hidróxido de sodio, disolver con agua reactivo y llevar a 500 mL en un matraz volumétrico. Esta disolución tiene una concentración de 1 M. Diluir 25 mL de la disolución de NaOH 1 M a 500 mL con agua reactivo en un matraz volumétrico de 500 mL.

8.1.1.12 Disolución indicadora de fenolftaleína. Pesar 1 g de fenolftaleína, disolver y llevar al aforo a 100 mL con etanol en un matraz volumétrico.

8.2 Patrones y disoluciones patrón

8.2.1 Patrones

Los patrones es posible que sean estándares puros o adquirirse como disoluciones certificadas (patrones de referencia).

8.2.2 Disoluciones patrón

8.2.2.1 Disoluciones patrón 1 000 mg/L

- a) Pesar aproximadamente y con precisión 0,010 0 g del patrón puro. Disolver el patrón en iso-octano o hexano en un matraz volumétrico de 10 mL. Se pueden emplear volúmenes mayores. Si la pureza del compuesto es certificada al 96 % o mayor, el peso puede emplearse sin corrección para calcular la concentración de la disolución patrón. Los patrones preparados comercialmente pueden utilizarse a cualquier concentración y que sean certificados.
- b) Para β -BHC, Dieldrín y algunos otros plaguicidas pueden no ser muy solubles en iso-octano, por lo que pequeñas cantidades de acetona y/o tolueno pueden ser utilizadas para disolver éstos compuestos durante la preparación de las disoluciones patrón.
- c) Las disoluciones patrón también se pueden preparar a partir de disoluciones madre individuales. La preparación puede ser gravimétrica o volumétrica.
- d) Vaciar las disoluciones patrón en viales con contratapa de Teflón sin dejar espacio de aire. Almacenar a ≤ 6 °C y proteger de la luz.
- e) Verificar las disoluciones patrón frecuentemente por si se encuentran signos de degradación o evaporación, especialmente antes de preparar las disoluciones de calibración a partir de éstas, y reemplazar las disoluciones patrón después de seis meses o antes, si la comparación con los patrones de verificación indica algún problema.

8.2.2.2 Disolución de comprobación de la degradación

Preparar una disolución de DDT y endrín en hexano o iso-octano a una concentración tal que se encuentre incluida en el intervalo de trabajo.

8.2.2.3 Blancos

- a) Preparar blanco de reactivos utilizando agua grado reactivo (ver 8.1.1.1) y procesar igual que las muestras.
- b) Preparar blanco del disolvente utilizado para demostrar que éste no está contribuyendo a la contaminación de las muestras.

8.2.2.4 Disoluciones de calibración

Preparar 5 niveles de diferente concentración de las disoluciones patrón para cada analito de interés más un blanco de reactivos en matraces volumétricos, adicionar volúmenes de estándares internos y surrogados según se requiera y llevar al aforo con hexano o iso-octano.

8.2.2.5 Muestra control (muestra fortificada)

A una muestra de análisis añadir una concentración que puede ser igual al punto medio o el punto más alto del intervalo de trabajo de las disoluciones estándar de calibración, o cualquier concentración dentro del intervalo de la curva de calibración. La preparación debe ser con una mezcla de estándares de plaguicidas organoclorados de lote diferente al de la preparación de la curva de calibración y no necesariamente certificado. Preparar por duplicado en cada lote de análisis.

8.2.2.6 Disolución de estándares internos

Se sugiere el pentacloronitrobenceno o el 1-bromo-2-nitrobenceno para la técnica de CG/DCE; sin embargo, pueden utilizarse otros compuestos como dibutylclorendato, 4-bromo-fluorobenceno, entre otros, siempre y cuando cumplan con las características necesarias para ser estándar interno.

Se sugiere el Fenantreno-d10, Fluoranteno-d10 y p-terfenilo-d14 para la técnica de CG/EM; sin embargo, pueden utilizarse otros compuestos siempre y cuando cumplan con las características necesarias para ser estándar interno.

Preparar una disolución patrón de cualquiera de los estándares mencionados y adicionar el volumen necesario de esta disolución a cada extracto de la muestra, de acuerdo al intervalo de trabajo requerido.

NOTA 1: La concentración final del estándar interno en el extracto de la muestra debe estar dentro del intervalo de trabajo.

8.2.2.7 Disolución de estándares surrogados

Los surrogados recomendados son: 4'4-dibromobifenilo, decaclorobifenilo, decafluorobifenilo y/o tetracloro-m-xileno.

Es posible emplear otras sustancias como surrogados siempre y cuando se demuestre que ninguna muestra sea capaz de contenerlo y que no genera interferencias ni con los analitos ni con ningún otro componente de la muestra.

Preparar una disolución patrón de cualquiera de los estándares mencionados y adicionar la cantidad necesaria de esta disolución a cada muestra a extraer, de acuerdo al intervalo de trabajo requerido.

NOTA 2: La concentración final de estándares surrogados en el extracto de la muestra debe estar dentro del intervalo de trabajo.

Todas las disoluciones deben almacenarse a ≤ 6 °C en viales sellados sin dejar espacio de aire y protegidos de la luz. Todas las disoluciones deben ser remplazadas después de un año o antes si las pruebas de control de calidad demuestran lo contrario.

8.2.2.8 Disolución estándar de calibración del sistema CG/EM

Preparar una disolución que contenga 50 mg/L de decafluorotrifetilfosfina (DFTPP) en cloruro de metileno. Almacenar a ≤ 6 °C y protegido de la luz. Reemplazar después de 1 año o antes si las pruebas de control de calidad demuestran lo contrario.

8.2.2.9 Disolución estándar de verificación de la calibración

Preparar una disolución de la concentración media de la curva de calibración a partir de un estándar diluido y/o una disolución patrón.

9 Recolección, preservación y almacenamiento de muestras

Recolectar de 1 a 4 litros de muestra en frascos de vidrio color ámbar, de boca angosta y con tapa de Teflón o de cualquier material con recubrimiento interno de Teflón (hacia la muestra). Puede sustituirse el Teflón con papel aluminio si la muestra no es corrosiva. Si no se dispone de frascos color ámbar, pueden usarse frascos de vidrio transparente si se les recubre para protegerlos de la luz. No enjuagar previamente el envase con la muestra.

NOTA: Considerar los volúmenes suficientes requeridos para llevar a cabo los indicadores de calidad (duplicados y/o adicionados), si no se contara con la cantidad necesaria, dividir la muestra en dos porciones y conservar la proporción del volumen de muestra y el volumen al que se lleve el extracto final, así como el volumen de adición de estándares surrogados. En el caso de que no sea posible recolectar un volumen de muestra de 1 a 4 litros, se debe declarar el volumen de muestra recolectado, así como el utilizado para el análisis en el informe de resultados.

Deben seguirse las prácticas convencionales de muestreo indicadas en la NMX-AA-003-1980 (ver 3.1 Referencias Normativas), ver también 18.8, 18.9, 18.10 y 18.18.

La Tabla 2 muestra el procedimiento de preservación de las muestras provenientes de diferentes matrices acuosas.

Tabla 2 - Muestreo y preservación de plaguicidas organoclorados (1 de 2)

Matriz de muestra	Frasco volumen	Preservador	Tiempo de análisis extracción
Muestras acuosas sin residuos de cloro presentes	Frasco de vidrio ámbar de 1 a 4 L	Refrigerar de 0 °C a 6 °C	Extraer las muestras dentro de los 7 días después del muestreo y analizar dentro de los 40 días después de la extracción.
Muestras acuosas con cloro residual presente	Frasco de vidrio ámbar de 1 a 4 L	Agregar 3 mL de disolución de tiosulfato de sodio al 10 % por galón ó	Extraer las muestras dentro de los 7 días después del muestreo y analizar dentro de

Tabla 2 (2 de 2)

Matriz de muestra	Frasco volumen	Preservador	Tiempo de análisis extracción
		(0,008 %) Refrigerar de 0 °C a 6 °C	los 40 días después de la extracción.
NOTA: Para las muestras acuosas con cloro residual presente, preservar con disolución de tiosulfato de sodio al 10 %, únicamente si se tiene conocimiento del dato de cloro residual libre			

10 Control de calidad

Cada laboratorio que utilice este método debe operar un programa de control de calidad en referencia a la norma NMX-AA-115-SCFI-2015 (ver 3.4 Referencias Normativas), además de cumplir con lo siguiente:

10.1 Verificación de blancos de reactivos

- 10.1.1** Los blancos de reactivos se requiere que no presenten ningún tipo de analito que tenga el tiempo de retención de los plaguicidas medidos, por lo que es importante que los reactivos utilizados cumplan con las especificaciones mencionadas en 8.1.
- 10.1.2** Si los resultados de los blancos indican contaminación con picos al tiempo de retención de los plaguicidas organoclorados, esta contaminación debe ser menor al 50 % del límite de cuantificación del plaguicida.
- 10.1.3** Si los valores de los blancos no cumplen con los criterios mencionados en 10.1.2, localizar la fuente de contaminación y extraer y analizar nuevamente las muestras asociadas al blanco contaminado.

- 10.1.4** Usar también los blancos de reactivos para verificar la contaminación por arrastre de muestras con altas concentraciones en análisis secuenciales.

10.2 Verificación de estándares surrogados

- 10.2.1** Evaluar los datos de recobro de los surrogados de las muestras y comparar las especificaciones de acuerdo a su programa de control de calidad.

- 10.2.2** Si los valores no cumplen con los especificados, determinar las causas y corregir el problema, documentar las incidencias y acciones correctivas e incluirlas en el expediente del desarrollo inicial del desempeño del método.

10.3 Verificación de estándares internos

- 10.3.1** Comparar las áreas o respuestas de los estándares internos de las muestras con el área promedio de los estándares internos obtenidos de la curva de calibración. El valor obtenido en los estándares internos de la muestra no debe ser menor a 50 % y mayor al 100 % del valor promedio obtenido en la curva de calibración para cada estándar interno, mientras que el tiempo de retención no se permite variar más de 30 segundos entre los estándares internos de la muestra y los de la curva de calibración más reciente.

- 10.3.2** Si los valores no cumplen con las especificaciones, el sistema analítico está fuera de control, determinar las causas y corregir el problema, documentar las incidencias y acciones correctivas.

10.4 Composición del lote analítico

Referirse a la NMX-AA-115-SCFI-2015 (ver 3.4 Referencias normativas).

10.5 Verificación de interferencias de matriz

- 10.5.1** La verificación de interferencias por parte de la muestra se lleva a cabo mediante las muestras fortificadas y sólo se deben analizar cuando, por las características de la muestra, se sospeche de interferencias de matriz o donde sean parte de un plan de aseguramiento de calidad.

Fortificar una muestra por cada lote analítico, analizar y calcular el % de recobro, el cual debe estar dentro del intervalo de 70 % – 130 %. Si los valores no cumplen con lo mencionado anteriormente, determinar las causas, evaluar lo anterior con el resultado del recobro obtenido para el o los surrogados utilizados y documentar las incidencias.

- 10.5.2** La verificación del efecto de la matriz en la precisión del analito se lleva a cabo mediante las muestras duplicadas. Analizar una muestra duplicada por cada lote de muestras y calcular la diferencia porcentual relativa (DPR) entre la muestra y la muestra duplicada para cada analito con la siguiente ecuación:

$$DPR = \frac{C1-C2}{C1+C2} \times 200 \quad (1)$$

En donde:

- C1* es el valor numérico de concentración de la primera muestra en mg/L; y
- C2* es el valor numérico de concentración de la segunda muestra (muestra duplicada) en mg/L

El DPR de cada analito obtenido entre la muestra y la duplicada debe ser ≤ 20 %. Si los valores no cumplen con los especificados, el sistema analítico está fuera de control, determinar las causas y corregir el problema. Repetir el análisis sólo del lote asociado con la muestra duplicada.

10.6 Verificación de la estabilidad de la curva de calibración

- 10.6.1** Al inicio de cada lote analítico, verificar la estabilidad de la curva de calibración analizando un estándar de concentración conocida dentro del intervalo de trabajo y después de cada 20 muestras o 12 h continuas de análisis.

- 10.6.2** Para la cuantificación por estándar externo, calcular el factor de calibración (*FC*) para cada plaguicida a cada concentración, el factor

de calibración promedio y la desviación estándar relativa (*DER*) de los factores de calibración, utilizando la siguiente ecuación:

$$DER = \frac{DE}{\overline{FC}} \times 100 \quad (2)$$

En donde:

$\overline{FC}$ es el factor de calibración promedio para cada plaguicida; y

DE es la desviación estándar de los factores de calibración para cada plaguicida.

El valor obtenido del % *DER* debe ser menor o igual al 20 %, de no ser así verificar su vigencia, revisar el sistema cromatográfico, determinar la causa de la falla y corregir; de no ser así, recalibrar de acuerdo a lo mencionado en la Sección 11. En caso de que la falla del estándar de verificación sea en un lote mayor a 20 muestras, reanalizar las 10 muestras anteriores al estándar de verificación de fallo.

10.6.3

Para la cuantificación por estándar interno, calcular el factor de respuesta relativo (*FRR*), el *FRR* promedio y la desviación estándar relativa (*DER*) de los *FRR* para cada plaguicida utilizando las siguientes ecuaciones:

$$FRR = \frac{A_a \times C_{is}}{A_{is} \times C_a} \quad (3)$$

En donde:

A_a es el área del pico del plaguicida;

A_{is} es el área del pico del estándar interno correspondiente;

C_a es la concentración del plaguicida; y

C_{is} es la concentración del estándar interno correspondiente.

$$DER = \frac{DE}{\overline{FRR}} \times 100 \quad (4)$$

En donde:

$\overline{FRR}$ es el FRR promedio para cada plaguicida; y

DE es la desviación estándar de los FRR para cada plaguicida y

El valor obtenido del % DER debe ser menor o igual al 20 %, de no ser así verificar su vigencia, revisar el sistema cromatográfico, determinar la causa de la falla y corregir; de no ser así, recalibrar de acuerdo a lo mencionado en la Sección 11. En caso de que la falla del estándar de verificación sea en un lote mayor a 20 muestras, reanalizar las 10 muestras anteriores al estándar de verificación de fallo.

- 10.6.4** Realizar la verificación de la estabilidad de la curva de calibración calculando la variación de la concentración del estándar y/o del factor de calibración con las siguientes ecuaciones:

$$\% D = \frac{C_c - C_t}{C_t} \times 100 \quad (5)$$

En donde:

C_c es la concentración calculada del plaguicida; y

C_t es la concentración teórica del plaguicida.

$$\% D = \frac{FC - \overline{FC}}{\overline{FC}} \times 100 \quad (6)$$

En donde:

F_c es el factor de calibración calculado para el estándar de verificación;
y

$\overline{F_c}$ es el factor de calibración promedio de la curva de calibración.

Para la calibración con estándar interno, calcular el %D mediante los factores de respuesta.

La curva estará vigente si el valor del % D es menor o igual al 15 %; de no ser así, recalibrar de acuerdo a lo mencionado en la Sección 11. En caso de que la falla del estándar de verificación sea en un lote mayor a 20 muestras, reanalizar las 10 muestras anteriores al estándar de verificación de fallo.

11 Calibración

11.1 Verificación del Instrumento de Medición

11.1.1 Espectrómetro de masas (EM)

- 11.1.1.1** Realizar la verificación del instrumento de medición previo al análisis de las muestras y al comienzo de cada 12 horas de análisis de acuerdo a las especificaciones del fabricante. Una vez establecidas las condiciones de operación, inyectar una alícuota de 1 μ L de la disolución de 50 mg/L de DFTPP (ver 8.2.2.9) y adquirir el espectro de masas correspondiente. Si el espectro no cumple con los criterios establecidos en la Tabla 3, reajustar el EM hasta que dichos criterios se cumplan.

Tabla 3 - Criterios de abundancia relativa de iones másicos de la DFTPP

Ion másico	Criterio de abundancia relativa de iones másicos de la DFTPP
51	30 % a 60 % de la masa 198
68	< 2 % de la masa 69
70	< 2 % de la masa 69
127	40 % a 60 % de la masa 198
197	< 1 % de la masa 198
198	pico base 100 %
199	5 % a 9 % de la masa 198
275	10 % a 30 % de la masa 198
365	> 1 % de la masa 198

441	presente pero menor que la masa 443
442	> 40 % de la masa 198

11.1.1.2 Posteriormente, se realiza la inyección de la disolución de comprobación de la degradación (ver 8.2.2.2) y obtener el cromatograma (ver 11.1.3).

11.1.2 Detector de captura de electrones (DCE)

11.1.2.1 Realizar la verificación del instrumento de medición previo al análisis de las muestras y al comienzo de cada 12 horas de análisis de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

11.1.2.2 Verificar que los flujos de gases y condiciones cromatográficas sean las adecuadas.

11.1.2.3 Verificación de blanco electrónico. Realizar un análisis a las condiciones cromatográficas establecidas bajo el método instrumental sin introducir nada al puerto de inyección. Si el cromatograma presenta picos a cualquier tiempo de retención, purgar el sistema poniendo el horno a 300 °C durante 15 minutos y repetir el análisis del blanco.

11.1.2.4 Posteriormente, realizar la inyección de la disolución de comprobación de la degradación (ver 8.2.2.2) y obtener el cromatograma (ver 11.1.3).

11.1.3 La degradación tanto del DDT como del endrín debe ser menor al 15 %, lo cual se calcula como a continuación se indica:

$$\% \text{ Degradación DDT} = \frac{(A \times 100)}{B} \quad (7)$$

En donde:

A es el valor numérico de la respuesta (área o altura del pico cromatográfico) de *DDD + DDE*; y

B es el valor numérico de la respuesta (área o altura del pico cromatográfico) de *DDT+DDE+DDD*

$$\% \text{Degradación endrín} = \frac{(A \times 100)}{B} \quad (8)$$

En donde:

- A* es el valor numérico de la respuesta (área o altura del pico cromatográfico) del endrín aldehído + endrín cetona; y
- B* es el valor numérico de la respuesta (área o altura del pico cromatográfico) de endrín + endrín aldehído + endrín cetona.

11.1.4 Todos los picos de la disolución de degradación deben tener una separación que permita que sean inequívocamente identificables y no traslapados. Los tiempos de retención absolutos de cada uno de los plaguicidas deben estar dentro del intervalo de tiempo determinado en la calibración inicial.

11.1.5 Si cumple con los criterios antes mencionados, proseguir con la verificación de la calibración, en caso de no cumplir verificar que el sistema cromatográfico, específicamente el puerto de inyección, no esté contaminado con materiales de alto punto de ebullición, en caso de ser así, reemplazar el septum, inserto de vidrio y/o en caso necesario, cortar una porción de columna del extremo correspondiente al puerto de inyección (el tramo a cortar depende del grado de contaminación detectado).

11.2 Procedimiento de calibración

La curva de calibración debe realizarse según lo descrito en cada sistema de gestión de la calidad, teniendo en consideración el número y tipo de muestras y las condiciones de trabajo.

Las condiciones de operación del cromatógrafo de gases están definidas por el tipo de columna elegida y el detector a utilizar (ver 12.3 Referencias normativas).

11.2.1 Analizar cada estándar de calibración a partir de las disoluciones mencionadas en 8.2.2.4 de acuerdo a las condiciones cromatográficas indicadas en 12.3.1 y 12.3.2.

11.2.2 Para la cuantificación por estándar externo, construir una curva de áreas A_c en función de la concentración C_c .

- 11.2.2.1** Calcular la regresión lineal por mínimos cuadrados y obtener el factor de correlación (r). La curva de calibración se considera lineal cuando el r es mayor o igual a 0.99.
- 11.2.2.2** Calcular la desviación estándar relativa (DER) de los factores de calibración, utilizando la ecuación 2 (ver 10.6.2). La curva de calibración se considera lineal cuando la DER es menor o igual al 20 %.
- 11.2.2.3** Si los criterios para % de DER y r no se cumplen, revisar el sistema cromatográfico o la preparación de las disoluciones de calibración.
- 11.2.3** Para la cuantificación por estándar interno, construir una curva de relación de áreas A_a/A_{is} contra relación de concentración Ca/C_{is} .
- 11.2.3.1** Calcular la regresión lineal por mínimos cuadrados y obtener el factor de correlación (r). La curva de calibración se considera lineal cuando el r es mayor o igual a 0.99.
- 11.2.3.2** Calcular la desviación estándar relativa (DER) de los factores de respuesta relativos, utilizando la ecuación 3 (ver 10.6.3). La curva de calibración se considera lineal cuando la DER es menor o igual al 20 %.
- 11.2.3.3** Si los criterios para % de DER y r no se cumplen, revisar el sistema cromatográfico o la preparación de las disoluciones de calibración.
- 11.2.3** Una vez realizada la calibración para análisis posteriores de muestras, inyectar un estándar de verificación (ver 8.2.2.9) posterior a la verificación del instrumento de medición (ver 10.6) y previo al análisis de las muestras.

12 Procedimiento

12.1 Extracción de la muestra

12.1.1 Extracción líquido-líquido

- 12.1.1.1** Medir 1 L de muestra utilizando una probeta graduada de 1 L, vaciar con cuidado evitando flujos turbulentos. Alternativamente, si todo

el contenido del recipiente de la muestra se va a extraer, mantener en una superficie horizontal firme, marcar en la parte exterior del recipiente donde se encuentra el menisco del agua, para después determinar su volumen.

NOTA 1: En el caso de que el volumen de muestra sea diferente a 1 L, medir el volumen de muestra a extraer, escalando y conservando la proporción sobre el volumen final obtenido del extracto.

12.1.1.2 Preparar blancos, muestras fortificadas y sus réplicas con los analitos de interés, de acuerdo a la NMX-AA-115-SCFI-2015 (ver 3.4 Referencias normativas).

12.1.1.3 Verificar con tiras indicadoras de pH o pHmetro que el pH de las muestras se encuentre entre 5 y 9, de no ser así, ajustar el valor utilizando H_2SO_4 1:1 o NaOH 10 N (ver 8.1.1.6 y 8.1.1.7).

12.1.1.4 Transferir la muestra al embudo de separación o material equivalente, de capacidad suficiente.

12.1.1.5 Adicionar 60 mL o la cantidad necesaria de cloruro de metileno, hexano o éter de petróleo a la probeta o recipiente de la muestra para enjuagar la superficie interna y transferir el disolvente de enjuague al embudo de separación. Ajustar el volumen de disolvente en función del volumen de muestra a extraer.

12.1.1.6 Adicionar a las muestras, muestras fortificadas y blancos, la cantidad necesaria de la disolución de estándares surrogados (ver 8.2.2.7). Ajustar la cantidad de surrogado en función del volumen de muestra a extraer.

12.1.1.7 Iniciar la extracción de la muestra agitando vigorosamente con cuidado el embudo durante 1 min a 3 min liberando la presión frecuentemente. Dejar en reposo el embudo hasta la separación de las fases durante al menos 10 min. Colectar el extracto en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

NOTA 2 : En caso de que la emulsión en la interface sea mayor de un tercio (20 mL) del volumen del disolvente de extracción, utilizar técnicas mecánicas para completar la separación dependiendo del tipo de muestra.

- 12.1.1.8** Repetir el procedimiento de extracción dos veces más, adicionando 60 mL del disolvente o la cantidad necesaria en función del volumen de muestra a extraer. Combinar los tres extractos en el matraz EErlenmeyer.
- 12.1.1.9** Ensamblar el equipo de concentración Kuderna-Danish, uniendo el tubo concentrador de 10 mL al matraz de evaporación de 500 mL.
- 12.1.1.10** Pasar cada uno de los extractos a través de un embudo de filtración rápida con papel filtro y aproximadamente de 3 g a 5 g de sulfato de sodio anhidro calcinado o, al final de las tres extracciones, enjuagar el sulfato de sodio con 20 mL del disolvente de extracción. Pasar los extractos a un sistema de concentración Kuderna Danish o verter los extractos orgánicos combinados a través de la columna de secado (ver 7.2.5) con aproximadamente 1 cm a 10 cm de sulfato de sodio anhidro o sulfato de magnesio. Colectar el extracto seco en el equipo. Para lograr una transferencia cuantitativa, enjuagar el matraz Erlenmeyer y la columna de secado utilizando entre 20 mL y 30 mL de disolvente de extracción.
- NOTA 3:** Alternativamente se puede llevar a cabo la concentración del extracto utilizando rotavapor.
- 12.1.1.11** Adicionar una o dos perlas de ebullición limpias al equipo concentrador, colocar la columna Snyder y adicionar aproximadamente 1 mL de disolvente utilizado por la parte superior de la columna. Colocar el aparato concentrador dentro del baño de agua de 15 °C a 20 °C por encima del punto de ebullición del disolvente utilizado, de manera que el tubo concentrador esté parcialmente inmerso en el agua caliente y la parte redondeada inferior del matraz sea calentada por el vapor del agua. Ajustar la posición vertical del aparato concentrador y la temperatura del agua de tal forma que la evaporación dure entre 10 min a 20 min. Cuando el volumen del extracto alcanza cerca de 1 mL, retirar el equipo y permitir que se enfríe durante al menos 10 min.
- 12.1.1.12** Para el cambio del disolvente, incrementar la temperatura del baño de agua aproximadamente a 80 °C. Retirar momentáneamente la columna Snyder y adicionar 50 mL de hexano y una perla de ebullición nueva, colocar nuevamente la columna Snyder y concentrar el extracto de la misma manera que se describió anteriormente.

12.1.1.13 Retirar la columna Snyder y enjuagar el matraz con 1 mL a 2 mL de hexano. Colocar el tubo concentrador con el extracto en un baño de agua controlado a 35 °C y continuar con la concentración hasta un volumen aproximado de 0,5 mL haciendo pasar gas nitrógeno sobre la superficie del disolvente con un flujo moderado o por la técnica de columna micro-Snyder. Es importante no dejar secar el extracto.

12.1.1.14 Si la muestra no requiere limpieza; es decir si no se tiene sospecha de presencia de interferencias como ésteres de ftalato, compuestos alifáticos, aromáticos, compuestos con nitrógeno, sulfuros, entre otras; llevar a volumen final requerido, agregar la cantidad necesaria de la disolución de estándares internos (ver 8.2.2.6) cuando aplique y llevar al aforo con hexano para proceder con el análisis cromatográfico (ver 12.3).

12.1.1.15 Si la muestra requiere de limpieza proceder según 12.2.

12.1.1.16 Transferir el concentrado a un vial con septa de PTFE y almacenar en refrigeración. Si el análisis no se lleva a cabo inmediatamente y se va a almacenar por más de 2 días, colocar en refrigeración.

12.1.2 Extracción de muestra sólido-líquido

12.1.2.1 Agitar el contenedor por varios minutos para homogeneizar la materia particulada presente en la muestra. Medir 1 L de muestra utilizando una probeta graduada de 1 L, vaciar con cuidado evitando flujos turbulentos. Alternativamente, si todo el contenido del recipiente de la muestra se va a extraer, mantener en una superficie horizontal firme, marcar en la parte exterior del recipiente donde se encuentra el menisco del agua, para después determinar su volumen.

NOTA 4: En el caso de que el volumen de muestra sea diferente a 1 L, medir el volumen de muestra a extraer, escalando y conservando la proporción sobre el volumen final obtenido del extracto.

12.1.2.2 Preparar blancos, muestras fortificadas y sus réplicas con los analitos de interés, de acuerdo a NMX-AA-115-SCFI-2015 (ver 3.4 Referencias normativas).

- 12.1.2.3** Adicionar a las muestras, muestras fortificadas y blancos, la cantidad necesaria de la disolución de estándares surrogados (ver 8.2.2.7). Ajustar la cantidad de surrogado en función del intervalo de trabajo y volumen de muestra a extraer.
- 12.1.2.4** Verificar con pHmetro que el pH de las muestras se encuentre entre 5 y 9 U pH, de no ser así, ajustar el valor utilizando H_2SO_4 1:1 o NaOH 10 N (ver 8.1.1.6 y 8.1.1.7).
- 12.1.2.5** Ensamblar el sistema de extracción usando los discos o cartuchos C_{18} o equivalente.
- 12.1.2.6** Acondicionar los cartuchos de extracción de acuerdo a las instrucciones del fabricante, en caso de no contar con dicha información, seguir las instrucciones descritas en 18.12.
- NOTA 5:** El Apéndice A (Informativo) provee un procedimiento para extracción sólido-líquido usando cartuchos C_{18} .
- 12.1.2.7** Adicionar la muestra, blanco o muestra fortificada, encender el vacío y extraer a flujo constante tan pronto como el vacío lo permita, al menos 10 min. Enjuagar el recipiente de la muestra con porciones de agua reactivo y dejar pasar a través del disco.
- 12.1.2.8** Después que haya pasado la muestra a través de la fase sólida, secar el disco manteniendo el vacío por 3 min, para evitar la degradación, por el paso de aire, de los compuestos adsorbidos.
- 12.1.2.9** Elución del extracto
- 12.1.2.10** Remover el filtro del sistema de extracción e insertar el tubo de recolección.
- 12.1.2.11** Utilizar los volúmenes de disolvente, tiempos y especificaciones del fabricante de los cartuchos de extracción para la elución del extracto.
- 12.1.2.12** Verter los extractos orgánicos combinados a través de la columna de secado (ver 7.2.5) con aproximadamente 1 cm a 10 cm de sulfato de sodio anhidro o sulfato de magnesio. Colectar el extracto en el equipo concentrador. Para lograr una transferencia cuantitativa, enjuagar el

matraz Erlenmeyer y la columna de secado con 6 mL de disolvente de elución.

- 12.1.2.13** Adicionar una o dos perlas de ebullición limpias al equipo concentrador, colocar la columna Snyder y adicionar aproximadamente 1 mL de disolvente utilizado por la parte superior de la columna. Colocar el aparato concentrador dentro del baño de agua de 15 °C a 20 °C por encima del punto de ebullición del disolvente utilizado, de manera que el tubo concentrador esté parcialmente inmerso en el agua caliente y la parte redondeada inferior del matraz sea calentada por el vapor del agua. Ajustar la posición vertical del aparato concentrador y ajustar la temperatura del agua de tal forma que la evaporación dure entre 10 min a 20 min. Cuando el volumen del extracto alcanza cerca de 1 mL, retirar el equipo y permita que se enfríe durante al menos 10 min.
- 12.1.2.14** Para el cambio del disolvente, incrementar la temperatura del baño de agua aproximadamente a 80 °C. Retirar momentáneamente la columna Snyder y adicionar 50 mL de hexano y una perla de ebullición nueva, colocar nuevamente la columna Snyder y concentrar el extracto de la misma manera que se describió anteriormente.
- 12.1.2.15** Retirar la columna Snyder y enjuagar el matraz con 1 a 2 mL de hexano. Colocar el tubo concentrador con el extracto en un baño de agua controlado a 30 °C y continuar con la concentración hasta un volumen aproximado de 0,5 mL haciendo pasar gas nitrógeno sobre la superficie del disolvente con un flujo moderado o por la técnica de columna micro-Snyder. Es importante no dejar secar el extracto.
- 12.1.2.16** Colocar el concentrado en un matraz volumétrico de capacidad requerida, agregar la cantidad necesaria de la disolución de estándares internos (ver 8.2.2.6) cuando aplique y llevar al aforo con hexano para proceder con el análisis cromatográfico (ver 12.3).

12.2 Limpieza

La limpieza puede no ser necesaria para matrices de muestras relativamente limpias, su objetivo es eliminar las interferencias, la guía general para limpieza del extracto de muestra se puede consultar en 18.10, 18.11, 18.12, 18.13, 18.14 y 18.15.

12.3 Análisis de extractos de muestras

Una vez que ha cumplido con los criterios establecidos en la sección 10 y 11, proceder con el análisis de las muestras. Inyectar un volumen del extracto de muestra con estándares surrogados y estándares internos cuando aplique.

Establecer las condiciones cromatográficas dependiendo de la columna (ver 7.2.1) y el detector a utilizar para el análisis, y en base a las condiciones sugeridas para cada una de las columnas en los métodos de referencia (ver 18.16, 18.17 y 18.18).

12.3.1 Condiciones cromatográficas para la técnica de CG/DCE

Se proponen las siguientes condiciones de trabajo:

Columna: Columna capilar de sílica fundida de 30 m de longitud, 0,25 mm, de 0,25 μm de grosor de película (HP-5MS, DB-5 o equivalente).

Gas acarreador:	Helio
Temperatura del inyector:	225 °C - 250 °C
Temperatura del detector:	300 °C– 330 °C
Flujo del gas make-up:	30 mL/min
Volumen de inyección:	1 μL - 2 μL
Modo de inyección:	Splitless
Temperatura inicial:	40 °C por 1 min.
Programa de Temperatura:	40 °C – 160 °C, 20 °C/min por 3 min 160 °C – 275 °C, 3 °C/min 275 °C – 310 °C, 20 °C/min

NOTA 6: Las condiciones anteriores son sugeridas, se pueden modificar dependiendo de la columna y el equipo utilizado.

12.3.2 Condiciones cromatográficas para la técnica de CG/EM

Se proponen las siguientes condiciones de trabajo:

Columna: Columna capilar de sílica fundida de 30 m de longitud, 0,25 mm, de 0,25 μm de grosor de película (HP-5MS, DB-5 o equivalente).

Gas acarreador:	Helio
Intervalo de masa:	35 Da – 500 Da
Temperatura del inyector:	250 °C – 300 °C
Temperatura de la línea de transferencia:	250 °C – 300 °C
Volumen de inyección:	1 µL - 2 µL
Modo de inyección:	Splitless
Temperatura inicial:	45 °C por 1 min.
Programa de Temperatura:	45 °C – 130 °C, rápidamente. 130 °C – 180 °C, 12 °C/min. 180 °C – 240 °C, 7 °C/min. 240 °C – 320 °C, 12 °C/min.

NOTA 7: Las condiciones anteriores son sugeridas, se pueden modificar dependiendo de la columna y el equipo utilizado.

12.3.3 Registrar el volumen total del extracto y el área del pico resultante.

12.3.4 Identificar los plaguicidas en la muestra comparando los tiempos de retención de los picos en el cromatograma de muestra con los tiempos de retención de los picos en los cromatogramas de los patrones, en caso de utilizar el cromatógrafo de gases - espectrómetro de masas comparar con sus espectros de masas.

12.3.5 Si la respuesta del pico sobrepasa el intervalo de concentración de la curva de calibración, diluir el extracto hasta que el resultado se encuentre dentro del intervalo de trabajo.

12.4 Identificación cualitativa

12.4.1 Si se utiliza el Detector de Captura de Electrones, conectar dos columnas de diferente polaridad (la columna 1 que se utiliza para la cuantificación y la columna 2 que tiene la función de ser cualitativa y/o confirmativa) mediante un splitter o una "Y" universal a un tubo

de sílica fundida desactivado o precolumna previamente conectada al puerto de inyección del cromatógrafo, los extremos restantes de estas columnas son conectados cada uno a un detector de captura de electrones diferente. Cuantificar la muestra en ambas columnas y para la confirmación calcular la diferencia porcentual relativa (*DPR*) de la concentración obtenida en ambas columnas utilizando la siguiente ecuación:

$$DPR = \frac{|C_1 - C_2|}{\left(\frac{C_1 + C_2}{2}\right)} \times 100 \quad (9)$$

En donde:

C_1 es la concentración del plaguicida en la columna 1; y

C_2 es la concentración del plaguicida en la columna 2.

Los compuestos son identificados como presentes cuando la diferencia porcentual relativa (*DPR*) es menor o igual al criterio establecido por el laboratorio (por ejemplo 40 %). Si uno de los resultados es significativamente alto, por ejemplo > 40 %, verificar picos sobrepuestos, parámetros de integración y condiciones cromatográficas. Si no se presenta ninguna de estas anomalías, podría ser apropiado reportar el resultado menor.

NOTA 8: Cuando ambos resultados sobrepasan el límite máximo permisible, será necesario aplicar un método de limpieza más apropiado y/o análisis adicionales.

12.4.2 Sí se utiliza el Espectrómetro de Masas, la determinación cualitativa de cada compuesto está basada en la comparación del tiempo de retención y de los espectros de masas de las muestras, con los tiempos e iones característicos de los espectros de masas de los estándares de referencia. Los espectros de masas están definidos por tres iones de mayor intensidad relativa (mayor al 30 % de intensidad). Los compuestos son identificados como presentes cuando cumplen con los siguientes criterios:

- a) El tiempo de retención relativo TRR del compuesto detectado es $\pm 0,06$ unidades del TRR del estándar de referencia.

- b) La intensidad relativa de los iones característicos de la muestra se encuentran dentro del 30 % de las intensidades relativas de estos iones en el espectro de referencia.
- c) Los iones que están presentes en el espectro de la muestra y que no están en el espectro del estándar deben ser revisados para descartar una probable contaminación de fondo o coelución de otros compuestos.
- d) Para muestras que contengan componentes que no estén asociados con los estándares de calibración, realizar una comparación con los espectros que se encuentran dentro de la librería del software.

NOTA 9: Para llevar a cabo la confirmación por CG/EM debe tener en consideración que el extracto de muestra debe ser concentrado al máximo ya que existe una gran diferencia entre los LDM obtenidos por DCE con respecto a los LDM por EM, la diferencia puede estar hasta en un factor de 1000.

13 Cálculos

13.1 Actualmente los softwares de los equipos realizan el cálculo de concentraciones de cada compuesto, sin embargo es importante verificar que el cálculo es adecuado. Para obtener el cálculo de forma manual, medir la concentración de compuestos individuales en la muestra.

13.2 Cuantificar la altura o el área de cada pico identificado en el cromatograma.

13.2.1 Para la cuantificación por estándar externo, calcular la concentración de masa en la muestra usando la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración} = \frac{(x-b)*V_E*FD}{m*V_m} \quad (10)$$

En donde:

x es la respuesta (área o altura del pico del plaguicida a medir);

b es el intercepto de la curva de calibración;

V_E es el volumen final del extracto;

V_m es el volumen inicial de la muestra;

FD es el factor de dilución si la muestra o el extracto fue diluido; y

m es la pendiente de la curva de calibración.

13.2.2 Para la cuantificación por estándar interno, calcular la concentración de masa en la muestra usando la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left(\frac{A_c \times C_{ei}}{A_{ei} \times \overline{FRR}} \right) \times FD \quad (11)$$

En donde:

A_c es la respuesta (área o altura del pico del plaguicida a medir);

FD es el factor de dilución si la muestra o el extracto fue diluido;

$\overline{FRR}$ es el factor de respuesta de calibración promedio;

A_{ei} es la respuesta (área o altura del pico del plaguicida a medir); y

C_{ei} es la concentración de masa del estándar interno.

13.3 Informar los resultados en mg/L. Todos los datos de control de calidad obtenido deberán ser informados junto con los resultados de la muestra.

14 Desempeño del método

14.1 Referirse a la NMX-AA-115-SCFI-2015 (ver 3.4 Referencias normativas).

15 Manejo de residuos

- 15.1** Es la responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referentes al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.
- 15.2** Confinamiento: El laboratorio debe contar con áreas especiales, que tengan señalamientos adecuados, para almacenar temporalmente las disoluciones contaminadas.
- 15.3** Todas las muestras que cumplan con la Norma de descarga al Sistema Alcantarillado pueden descargarse en el mismo.

16 Concordancia con normas internacionales

Esta Norma Mexicana es modificada (MOD) con respecto a la Norma ISO 6468, Water quality - Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes - Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction, y difiere de ella en los siguientes puntos:

Capítulo/Inciso al que aplica la diferencia	Desviación Técnica / Justificación
8.1.1.2 Los disolventes usados en los procedimientos de extracción son los siguientes: ... d)cloruro de metileno (CH_2Cl_2), grado plaguicida o equivalente; ...	En la Norma Internacional se utiliza como disolventes de extracción: hexano, éter de petróleo o heptano. En la presente Norma Mexicana se utiliza como disolvente de extracción el cloruro de metileno por su alta volatilidad y posteriormente se hace cambio de disolvente.
8.2.2.7 Disolución de estándares surrogados	En la presente Norma Mexicana se establece el uso de surrogados para medir la recuperación de la extracción, mientras que en la Norma Internacional no se indica el uso de surrogados.
8.2.2.6 Disolución de estándares internos	En la presente Norma Mexicana se establece el uso de estándares internos para medir la

	respuesta relativa de los analitos y surrogados, mientras que en la Norma Internacional no se indica el uso de estándares internos.
12.1.2 Extracción de muestra sólido-líquido	En la presente Norma Mexicana se incluye un procedimiento de extracción alterno sólido-líquido, el cual no se incluye en la norma internacional.
	Se crea el Apéndice A (Informativo), en el que se incluye un procedimiento de extracción sólido-líquido que complementa esta Norma Mexicana.
	Se crea el Apéndice B (Informativo), en el cual se incluye el procedimiento de estandarización de la cantidad de florisil a utilizar en las muestras, que complementa esta Norma Mexicana.

17 Vigencia

La presente Norma Mexicana entrará en vigor a los 120 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el Diario Oficial de la Federación.

Apéndice A
(Informativo)

**Procedimiento de extracción en fase sólida SPE usando discos
Bakerbond Speedisk™ C18, 50 mm de diámetro, 1 mm de
altura y 60 Å**

- A.1** Lavado y acondicionamiento
 - A.1.1** Pasar a través del disco 10 mL de acetato de etilo, humedecer, dejar pasar el disolvente y llevar a sequedad con ayuda del vacío.
 - A.1.2** Pasar a través del disco 10 mL de cloruro de metileno, humedecer, dejar pasar el disolvente y llevar a sequedad con ayuda del vacío.
 - A.1.3** Repetir la operación con 10 mL de metanol, permitir el paso del disolvente hasta dejar 3 mm a 5 mm de la superficie cubierto con metanol hasta el siguiente paso.
 - A.1.4** Realizar dos enjuagues con 10 mL de agua reactivo antes de pasar la muestra.
- A.2** Extracción de la muestra
 - A.2.1** Pasar la muestra a través del disco con vacío total hasta sequedad. El tiempo necesario para pasar la muestra a través del disco es aproximadamente de 5 min.
- A.3** Elución del extracto
 - A.3.1** Insertar el tubo de recolección en el manifold. Enjuagar el recipiente de la muestra con 5 mL de acetato de etilo y colocar en el disco. Cerrar el vacío y esperar 1 min.
 - A.3.2** Enjuagar el recipiente de la muestra con 5 mL de cloruro de metileno y colocar en el disco. Cerrar el vacío y esperar 1 min. Eluir lentamente. Eluir lentamente.
 - A.3.3** Pasar dos porciones de 3 mL de una mezcla 1:1 de acetato de etilo/cloruro de metileno y secar el disco.

Apéndice B (Informativo)

Procedimiento de estandarización de la cantidad de florisil a utilizar

- B.1** Valoración de ácido láurico (cálculo de fuerza de NaOH)
- B.1.1** Pesar de 100 mg a 200 mg de ácido láurico con precisión de 1 mg en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. Añadir 50 mL de etanol y agitar para disolver el ácido láurico.
- B.1.2** Añadir 3 gotas de indicador de fenolftaleína (véase 8.1.1.12) al matraz y valorar con la disolución de NaOH 0,05 M (véase 8.1.1.11) hasta el vire del color del indicador (el color del indicador no desaparece cuando la disolución se deja en reposo durante 1 min) (Fuerza de NaOH).
- B.1.3** Calcular la cantidad en mg de ácido láurico neutralizado por mL de disolución de NaOH (Fuerza de NaOH).
- B.2** Valoración de florisil (Cálculo del valor del ácido láurico)
- B.2.1** Pesar 2 g de florisil en un matraz Erlenmeyer de 25 mL con tapón de vidrio. Cubrir con papel aluminio y calentar a 130 °C durante toda la noche. Tapar el frasco y enfriar a temperatura ambiente.
- B.2.2** Añadir 20 mL de la disolución de ácido láurico (véase 8.1.1.10) al matraz y agitar esporádicamente durante 15 minutos. Permitir que el florisil se asiente en el fondo del matraz y, con ayuda de una pipeta volumétrica, transferir 10 mL del líquido sobrenadante a un matraz Erlenmeyer de 125 mL. Evitar incluir cualquier partícula de florisil.
- B.2.3** Añadir 60 mL de etanol y 3 gotas de disolución indicadora de fenolftaleína (véase 8.1.1.12) y valorar la disolución en el matraz con la disolución de NaOH 0,05 M hasta alcanzar el punto final permanente (el color del indicador no desaparece cuando la disolución se deja en reposo durante 1 min).
- B.2.4** Calcular la cantidad de ácido láurico con la siguiente ecuación:

$$\text{Cantidad de ácido láurico} = 200 - (A)(B)(12)$$

En donde:

- A* es el valor numérico en mL de NaOH usados en la valoración.
- B* es el valor numérico en mg de ácido láurico neutralizado por mL de NaOH (Fuerza de NaOH) (ver B.1.3)

B.2.5 Calcular la cantidad equivalente de florisil a utilizar para cada muestra (para cualquier lote de florisil) con la siguiente ecuación:

$$\text{Cantidad de florisil} = \frac{110}{c} \times 20 \text{ g(13)}$$

En donde:

- C* es el valor numérico de la cantidad de ácido láurico (ver B.2.4).

18 Bibliografía

- 18.1** Ley Federal de Derechos Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales 2016, Comisión Nacional del Agua, Edición 2016. Disponible en:
http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/105138/Ley_Federal_de_Derechos.pdf
- 18.2** Ley Federal sobre Metrología y Normalización, Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1992-07-01 y sus reformas.
- 18.3** Reglamento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, Publicado en el Diario Oficial de la Federación el 1999-01-14, Última reforma publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2012-11-28.
- 18.4** NOM-008-SCFI-2002 Sistema General de Unidades de Medida. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2002-11-27.
- 18.5** MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites Permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación, 2000-10-20.

- 18.6** NMX-Z-013-SCFI-2015 Guía para la estructuración y redacción de normas. (Cancela a la NMX-Z-013/1-1977) Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2015-11-18.
- 18.7** ISO 6468:1996 *Water quality - Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes - Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction.* 1996-12
- 18.8** ISO 5667-1 Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques 2006-12, o la NMX que la adopte.
- 18.9** ISO 5667-3 Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples 2012-11, o la NMX que la adopte.
- 18.10** ISO 5667-10:1992 Water quality - Sampling -Part 10: Guidance on sampling of waste waters 1992-11, o la NMX que la adopte.
- 18.11** Method 3510C Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, EPA 3500, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, December 1996, Revision 3.
- 18.12** Method 3535A Solid-Phase Extraction (SPE) EPA 3500 Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, February 2007. Revision 1.
- 18.13** Method 3620C Florisil Cleanup, EPA 3600, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, July 2014, Revision 4.
- 18.14** Method 3630C Silica-Gel Cleanup (florisil), EPA 3600, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, December 1996, Revision 3.
- 18.15** Method 3660B Sulfur Cleanup EPA 3660, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, December 1996, Revision 2.
- 18.16** Method 8081B Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography, EPA 8000, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, February 2007, Revision 2.



- 18.17** Method 8270D Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, July 2014, Revision 5.
- 18.18** CHAPTER FOUR Chapter Four, Organic Analytes, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, July 2014, Revision 5.
- 18.19** Method 8000D Determinative Chromatographic Separations, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, July 2014, Revision 4.

Ciudad de México, a 12 de noviembre de 2018

EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS

ALBERTO ULISES ESTEBAN MARINA

RRM