Nota: Esta Norma fue modificada de Norma Oficial Mexicana a Norma Mexicana, de acuerdo al Decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación de fecha 6 de Noviembre de 1992.

NORMA MEXICANA NMX-AA-71-1981

"ANALISIS DE AGUA.- DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS. - METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES."

PREFACIO

En la elaboración de esta norma participaron los siguientes organismos e instituciones:

SECRETARIA DE AGRICULTURA Y RECURSOS HIDRAULICOS.

- Dirección General de Protección y Ordenación Ecológica.

SECRETARIA DE SALUBRIDAD Y ASISTENCIA.

- Departamento de Vigilancia de Aguas Receptoras.

COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD.

- Laboratorio.

LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL.

- Departamento de Contaminación.

FERTILIZANTES MEXICANOS, S.A.

- Subgerencia de Investigación.

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

- Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional

- Laboratorio de Toxicología Analítica y Química Ambiental.

- Departamento de Farmacología.

ANALISIS DE AGUA.- DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS.- METODO DE CROMATOGRAFIA DE GASES.

1.- OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION

La presente Norma establece el método para la determinación de plaguicidas organoclorados por cromatografía de gases en aguas naturales y residuales.

2.- REFERENCIAS

Esta Norma se complementa con las Normas Mexicanas en vigor:

NMX-AA-3	"Aguas residuales.- Muestreo".
NMX-AA-14	"Cuerpos receptores.- Muestreo".
NMX-BB-14	"Clasificación y tamaños nominales para utensilios de vidrio usados en el laboratorio".
NOM-Z-1	"Sistema general de unidades de medida.- Sistema (SI) de unidades".
NOM-K-370	"Plaguicidas.- Clasificación toxicológica".

3.- RESUMEN DEL METODO

El método consiste en la extracción por participación con un solo disolvente orgánico, de los plaguicidas presentes en el agua y su posterior separación y purificación por cromatografía en columna. Finalmente su cualificación y cuantificación se hace por cromatografía gas - líquido usando un detector de captura de electrones.

4.- DEFINICIONES

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

4.1 Plaga

Es cualquier tipo de vida animal o vegetal (insecto, roedor, nemátodo, hongo, maleza, etc.), que afecta la salud y/o bienestar del hombre e impide el mayor aprovechamiento de los animales y plantas que le son útiles.

4.2 Plaguicida

Cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destine a destruir, controlar, evitar, atenuar o repeler la acción de cualquier plaga.

4.3 Plaguicida organoclorado

Compuesto químico de estructura molecular orgánica variable que contiene cloro.

4.4 Disolvente grado plaguicida.

Un disolvente orgánico se considera grado plaguicida o nanogrado, si el cromatograma obtenido en un cromatógrafo gas-líquido con detector de captura de electrones, al concentrarse cien veces no presenta picos.

5.- REACTIVOS

Los reactivos que a continuación se mencionan deben ser grado plaguicida a menos que se indique otra cosa. Cuando se hable de agua se debe entender agua destilada. Su manejo debe realizarse en materiales de vidrio.

5.1 Hexano ($C_6 H_{14}$)

5.2 Eter de petróleo punto de ebullición 303 K - 333 K (30°C-60°C)

5.3 Benceno ($C_6 H_6$)

5.4 Cloroformo ($CH_3 Cl$)

5.5 Acetona ($CH_3 - CO - CH_3$)

5.6 Cloruro de metileno ($CH_2 Cl_2$)

5.7 Iso-octano ($C_8 H_{18}$)

5.8 Heptano ($C_7 H_{16}$)

5.9 Tolueno ($C_6 H_5 CH_3$)

5.10 Florisil para cromatografía en columna malla 60/100.

5.11 Sulfato de sodio granular y anhidro ($Na_2 SO_4$) grado analítico.

5.12 Agua grado plaguicida (Ver inciso 9.3.2).

5.13 Plaguicidas organoclorados (98% al 100 % de pureza).

5.13.1 Lindano (α - HCH)

5.13.2 Lindano (β - HCH)

5.13.3 Heptacloro.

5.13.4 Epóxido de heptacloro.

5.13.5 Dieldrin.

5.13.6 Endrin.

5.13.7 Dicloro difenil etano (DDE).

5.13.8 DDD ó TDE.

5.13.9 Keltano o dicofol.

5.13.10 Metoxicloro.

5.13.11 Toxafeno.

6.- PREPARACION DE LOS PATRONES DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS

NOTA 1: Usar guantes desechables de hule o plástico y mascarilla al preparar todos los patrones analíticos ya que al contacto con la piel, ingestión o inhalación de los plaguicidas concentrados puede causar trastornos graves o la muerte.

6.1 Determinar la masa de 25 mg del patrón en la microbalanza analítica y aforar a 25 cm³ con iso-octano como disolvente, esta da una concentración de 1 x 10⁻³ g/cm³, tomar 1 cm³ de esta solución y aforar a 100 cm³ con el mismo disolvente, en esta dilución se tiene una concentración de 1 x 10⁻⁵ g/cm³.

NOTA 2: El iso-octano tiene un punto de ebullición cercano a 373 K(100°C) lo cual reduce la evaporación en los matraces de las soluciones de plaguicidas que continuamente se están abriendo.

6.2 De esta última solución (6.1) tomar 1 cm³ y aforar a 50 cm³ con hexano para obtener una concentración de 2 x 10⁻⁷ g/cm³. Finalmente preparar una dilución de 2 x 10⁻⁸ g/cm³ tomando 1 cm³ de la dilución y aforándola a 10 cm³ con hexano.

NOTA 3: Tanto los patrones de plaguicidas como las mezclas de éstas, se deben conservar en un congelador a 258 K (-15°C). Estas soluciones sólo son útiles durante 6 meses.

7.- MATERIALES Y EQUIPO

7.1 Material

Todo el material de vidrio que se emplee en la determinación de residuos de plaguicidas se debe lavar como se indica a continuación:

Lavar el material de vidrio con agua y detergente neutro, enjuagarlo con abundante agua de la llave y sumergirlo en mezcla crómica para eliminar las impurezas orgánicas. Enjuagar sucesivamente con agua de la llave, con agua destilada y acetona grado analítico, secar en un horno a 403 K (130°C).

El material así lavado se tapa con papel aluminio y se guarda hasta el momento de su uso.

NOTA 4: Todo el material inmediatamente antes de usarse, debe enjuagarse con acetona y hexano grado plaguicida.

7.1.1 Material común de laboratorio.

7.1.2 Botellas de vidrio para muestreo con capacidad de un dm³ y con tapón con contratapa de teflón.

7.1.3 Embudos de separación con capacidad de 2 dm³, con llave de teflón.

7.1.4 Columna cinematográfica de 19 mm de diámetro interior, 40 centímetros de longitud y con llave de teflón.

7.1.5 Microjeringas de 10 udm³ de capacidad para cromatógrafo de gases.

7.1.6 Pipetas Pasteur o transfer.

7.1.7 Tubos de centrifuga graduados de 15 cm³ con tapón esmerilado.

7.1.8 Micro espátula de acero inoxidable.

7.1.9 Frascos Winkler.

7.1.10 Rollo de parafilm.

7.2 Equipo.

7.2.1 Cromatógrafo de gases equipado con:

7.2.1.1 Detector de captura de electrones (tritio o nickel 63).

7.2.1.2 Registrador con diferentes velocidades compatible con el detector y equipo electrónico.

7.2.1.3 Columna cromatográfica para cromatógrafo gas-líquido, de vidrio, de 180 cm de longitud por 4 mm de diámetro interior.

7.2.1.4 Línea de la fase móvil (gas acarreador) con un cartucho de secado con tamiz molecular de 4 A.

7.2.2 Evaporador rotatorio.

7.2.3 Microbalanza analítica con una precisión de 0.01 mg.

7.2.4 Mufla con control de temperatura.

7.2.5 Refrigerador con congelación a una temperatura de 253 K (-20°C).

8.- MUESTREO

El muestreo se efectúa, según sea el caso, como se indica en las normas NOM-AA-3 ó NOM-AA-14 en vigor.

8.1 Muestreador con un recipiente de vidrio de un dm³ con tapón con contratapa de teflón. La muestra se toma únicamente en la superficie del cuerpo receptor que se va a analizar. En caso de muestras de aguas profundas se debe utilizar para el muestreo frascos Winkler.

8.2 Conservar las muestras durante el transporte a 277 K (4°C).

8.3 Conservar las muestras en refrigeración a la misma temperatura.

9. PURIFICACION DE LOS REACTIVOS

9.1 Florisil

9.1.1 Activación del florisil

Determinar la masa de 500 g de florisil, transferirlos a un vaso de precipitados y adicionar lentamente la suficiente agua desionizada para cubrirlos, dejar reposar la suspensión 5 minutos y homogeneizar con movimientos circulares.

Filtrar a través de un embudo Büchner acoplado a un kitazato sin vacío; enjuagar 4 veces más con agua desionizada y finalmente succionar con ayuda de vacío el agua que quede. Transferir el florisil húmedo a cápsulas de porcelana y calentar durante 2 h en una mufla a 923 K (650°C). Después colocarlo en charola pyrex y calentar durante 18 h a 383 K (110°C). Finalmente, transferir el florisil a frascos de vidrio ámbar, sellar con parafilm y almacenar a temperatura ambiente.

9.1.2 Desactivación del florisil

Determinar la masa de 100 g de florisil activado, en un matraz balón de 300 cm³ con boca esmerilada 24/40, adicionar 3 cm³ de agua grado plaguicida gota a gota, distribuyéndola en la superficie del florisil uniformemente. Después, homogeneizar con la ayuda del evaporador rotatorio durante 15 minutos a temperatura y presión ambiente. Transferir el florisil desactivado a un frasco de vidrio ámbar y sellar con parafilm.

NOTA 5: Prepárese la desactivación del florisil inmediatamente antes de usarse. El florisil desactivado así preparado está en condiciones de usarse durante una semana únicamente.

9.2 Sulfato de sodio

Determinar la masa de 300 g de sulfato de sodio, transferirlos a cápsulas de porcelana y calentar a 933 K (660°C) en una mufla durante 48 horas. Enfriar en una estufa a 383 K (110°C), transferir a frascos de vidrio ámbar, sellar con parafilm y almacenar a temperatura ambiente.

9.3 Disolventes.

9.3.1 Prueba de pureza

A 100 cm³ del disolvente que se desea probar, añadir 4 gotas de iso-octano y concentrar a 1 cm³ con ayuda del evaporador rotatorio. En el caso de la acetona, cloroformo, cloruro de metileno, tolueno y benceno se deben llevar a sequedad y añadir aproximadamente 1 cm³ de hexano. Posteriormente inyectar en el cromatógrafo de 3 a 5 udm³ de las porciones obtenidas, según se indica en el inciso 11.

NOTA 6: Un buen disolvente es aquel que al inyectar de 3 a 5 udm³ da un cromatograma con cero de interferencias usando el detector de captura de electrones.

9.3.2 Agua grado plaguicida

Colocar 1 dm³ de agua en un embudo de separación de 2 dm³ y agregar 100 cm³ de cloroformo, agitar durante 5 minutos para llevar a cabo la extracción de las impurezas. Dejar reposar hasta que se separen las fases y eliminar la fase orgánica. Añadir 100 cm³ de benceno, agitar vigorosamente durante 5 minutos, dejar reposar y eliminar la fase orgánica. Finalmente agregar 100³ cm de hexano, agitar 5 minutos y dejar separar las fases. Transferir el agua así purificada a un frasco de vidrio previamente lavado como se indica en el inciso 7.1 y desechar el hexano.

10.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS

10.1 Para el control del método de extracción y purificación se efectúa en iguales condiciones y simultáneamente tres muestras: un blanco, un duplicado y una muestra de concentración conocida de plaguicidas organoclorados. Asimismo preparar un estándar de recuperación colocando en un tubo de centrifuga graduado de 15 cm³ la misma cantidad de solución de plaguicidas organoclorados que se usa en la preparación de la muestra de concentración conocida. Guardar este tubo en el congelador a 253 K (-20°C)

hasta la terminación de la preparación de las muestras y en ese momento llevarlo al mismo volumen de la muestra de concentración conocida de plaguicidas organoclorados.

10.2 Extracción

10.2.1 Medir en una probeta un dm^3 de la muestra y transferirla a, un embudo de separación de 2 dm^3 .

10.2.2 Agregar 100 cm^3 de hexano y agitar vigorosamente al embudo durante 3 minutos, dejar reposar hasta que se separen las fases. Si se forma una emulsión añadir 5 cm^3 de una solución saturada de sulfato de sodio.

10.2.3 Drenar la fase acuosa a la probeta empleada para medir la muestra.

10.2.4 Pasar la fase orgánica a través de una columna que contenga una capa de 5 cm de altura de sulfato de sodio perpertrado (9.2) recibir la fase orgánica en un matraz de fondo redondo de 500 cm^3 .

10.2.5 Transferir nuevamente el agua de la probeta al embudo de separación, repetir desde el inciso 10.2 con porciones de 50 cm^3 de hexano dos veces y coleccionar los extractos de hexano en el matraz de 500 cm^3 .

10.2.6 Concentrar lentamente los extractos obtenidos de 1 a 2 cm^3 con ayuda de vacío en un evaporador rotatorio.

10.3 Purificación.

10.3.1 En una columna cromatográfica (7.1.4) colocar un tapón de lana de vidrio en el fondo y enjuagar con acetona y hexano, añadir 2 cm de altura de sulfato de sodio pretratado golpeando ligeramente la columna para tener una superficie uniforme. Siguiendo el mismo procedimiento agregar 15 g de florisil desactivado al 3% y en la parte superior añadir nuevamente 2.5 cm de altura de sulfato de sodio pretratado.

10.3.2 Con una pipeta Pasteur transferir cuantitativamente el concentrado (10.2.6) a la columna preparada en 10.3.1 de la siguiente manera:

10.3.2.1 Pasar el contenido de un recipiente a otro usando una pipeta Pasteur.

10.3.2.2 Enjuagar el primer recipiente con 2 cm^3 de hexano y transferir al segundo recipiente. Repetir esta operación por tres veces más.

10.3.2.3 Esperar a que el disolvente baje a 1 mm de la superficie de la capa superior del sulfato entre cada enjuague.

NOTA 7: Nunca permitir que la columna se seque.

10.3.2.4 Enseguida del último lavado eluir el extracto que se encuentra en la columna con 200 cm^3 de una mezcla benceno-hexano (1:1). Dejar escurrir el disolvente por la pared de la columna para que no se altere la superficie del sulfato de sodio y recoger el eluato en un matraz balón de 500 cm^3 con boca esmerilada 24/40.

10.3.2.5 Concentrar lentamente el eluato hasta aproximadamente 1 cm^3 con ayuda de vacío en un evaporador rotatorio.

10.3.2.6 Transferir el concentrado anterior cuantitativamente, como se menciona en los incisos 10.3.2.1 a 10.3.2.2, a un tubo de centrífuga graduado de 15 cm^3 hasta completar un volumen de 10 cm^3 .

11.- PROCEDIMIENTO

El análisis cromatográfico consiste en identificar los plaguicidas organoclorados presentes en la muestra problema de acuerdo a su tiempo de retención. Se inyectan en el cromatógrafo alternadamente de 2 a 3 u dm^3

de las muestras a analizar y los patrones individuales de los plaguicidas bajo las condiciones de operación adecuadas al tipo de aparato con el que se este trabajando.

11.1 Cualificación.

Inyectar primero el blanco, el estándar de recuperación y la muestra de concentración conocida de plaguicidas organoclorados, enseguida, inyectar en forma alternada las muestras problema y los patrones individuales de los plaguicidas cuando menos en dos columnas cromatográficas de empaque con polaridad diferente para identificar con seguridad los compuestos organoclorados que tienen cada una de las muestras.

11.2 Cuantificación

La cuantificación se efectúa usando cualquiera de las dos columnas cromatográficas empleadas en el inciso 11.1. Así, simultáneamente se confirma la identidad de cada plaguicida. La cuantificación se hace relacionando las alturas de los picos de las muestras con las alturas de los picos de las soluciones patrón utilizando la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} = \frac{\text{Am}}{\text{Ae}} \cdot \frac{\text{Vie} \cdot \text{Ce} \cdot \text{X}}{\text{Vim} \cdot \text{Vm}} \cdot \frac{\text{ATm}}{\text{ATe}} \cdot 10^6$$

En donde:

Am = Altura del pico de la muestra, en cm

Ae = Altura del pico del patrón, en cm

Vie = Volumen inyectado del patrón, en $\mu \text{ dm}^3$

Vim = Volumen inyectado de la muestra, en $\mu \text{ dm}^3$

Ce = Concentración del patrón, en g/cm^3

X = Volumen de dilución de la muestra extraída, en cm^3

Vm = Volumen inicial de la muestra, en cm^3

f ATm = Atenuación del amplificador en la muestra

f ATe = Atenuación del amplificador en el patrón

10^6 = Constante para transformar de g/cm^3 a mg/dm^3

f Cuando se trabaja a una misma atenuación no es necesario poner estos factores en la fórmula.

12.- INFORME

Debe incluir lo siguiente:

- Identificación completa de la muestra
- Referencia a este método de prueba
- Plaguicidas organoclorados, en mg/dm^3
- Fecha de la prueba.

13.- BIBLIOGRAFIA

- Analytical Methods Manual.- 1979. Inland Waters Directorate.- Water Quality Branch.- Ottawa Canada.
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF).- 14th Edition.

14.- CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

No concuerda con ninguna por no existir norma internacional sobre el tema.