

# 8087UY

Determinación de plaguicidas organoclorados  
en aguas naturales

Extracción en Fase Sólida (SPE) y determinación  
por Cromatografía Gaseosa (GC) con detector de  $\mu$ ECD.



**Elaborado** - A. Mangarelli

---

**Modificado** - E. Geymonat

---

**Revisado** - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

---

**Aprobado** - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental

---





## 1 APLICACIÓN

1.1. Esta normativa técnica es aplicable para la determinación de 13 plaguicidas organoclorados: Aldrin, Dieldrin, Heptaclor, Lindano ( $\gamma$ -hexaclorociclohexano), Metoxiclor,  $\alpha$  endosulfan,  $\beta$  endosulfan, Endosulfan sulfato, p,p' DDE, p,p' DDD y p,p' DDT, endrin y heptacloro epóxido (isómero B) en aguas naturales, en los siguientes rangos de trabajo:

Compuesto	Número CAS	Rango lineal ( $\mu\text{g/L}$ )	Rango de trabajo * ( $\mu\text{g/L}$ )	Limite de detección ( $\mu\text{g/L}$ )
Lindano	58-89-9	0,0007-0,020	0,0007-1,00	0,0001
Heptaclor	76-44-8	0,001-0,020	0,001-1,00	0,0004
Aldrin	309-00-2	0,002-0,020	0,002-1,00	0,0006
Heptaclor epóxido (isómero B)	1024-57-3	0,001-0,020	0,001-1,00	0,0004
$\alpha$ endosulfan	959-98-8	0,001-0,020	0,001-1,00	0,0004
p,p' DDE	72-55-9	0,001-0,020	0,001-1,00	0,0004
Dieldrin	60-57-1	0,0002-0,020	0,0002-1,00	0,00005
Endrin	72-20-8	0,003-0,020	0,003-1,00	0,001
p,p' DDD	72-54-8	0,001-0,020	0,001-1,00	0,0003
$\beta$ endosulfan	33213-65-9	0,0006-0,020	0,0006-1,00	0,0001
p,p' DDT	50-29-3	0,001-0,020	0,001-1,00	0,0004
Endosulfan sulfato	1031-07-8	0,001-0,020	0,001-1,00	0,0002
Metoxiclor	72-43-5	0,001-0,020	0,001-1,00	0,0004

\* El rango de trabajo está calculado considerando una dilución del extracto original hasta 50 veces. El rango puede ser ampliado si las características de la muestra lo permiten.

## 2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad - Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad - Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico - Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de funcionamiento y mantenimiento de equipos – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Instructivo de uso del cromatógrafo de gases HP6890 (INE 67)
- 2.6. Instructivo de uso de balanzas (INE 16)
- 2.7. Ruta de análisis (RIN 39)
- 2.8. Ruta de registro de áreas de picos cromatográficos (RIN 40)
- 2.9. Ruta de preparación de estándares (RIN 35)
- 2.10. Instructivo de uso de la bomba de vacío Gast (INE 02)
- 2.11. Instructivo de uso de destilador Branstead (INE 36)
- 2.12. Instructivo de uso de desionizador Milli-Q (INE 28)

## 3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Los plaguicidas organoclorados son extraídos de la matriz agua utilizando columnas de fase sólida (C18), previamente acondicionadas. Los plaguicidas retenidos son eluidos con una mezcla de hexano:éter etílico. El extracto es concentrado en baño de agua a 50 °C bajo corriente de  $\text{N}_2$ .
- 3.2. La identificación de los plaguicidas organoclorados se realiza por comparación de los tiempos de retención de los diferentes compuestos, entre los cromatogramas de la muestra y de los estándares inyectados en la misma serie de análisis. Se utiliza un cromatógrafo de gases con detector de micro captura electrónica (GC/ $\mu$ ECD).
- 3.3. La confirmación se realiza utilizando una segunda columna de distinta polaridad, y condiciones similares de los demás parámetros cromatográficos.

3.4. La cuantificación de cada plaguicida organoclorado se realiza por interpolación del área normalizada (área plaguicida/área estándar interno) en la curva de calibración correspondiente.

#### 4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar túnica, guantes y lentes para la manipulación de la muestra.
- 4.2. Cada reactivo debe ser considerado como un peligro potencial para la salud, la exposición a los mismos debe ser minimizada.
- 4.3. Todos los reactivos se deben manipular bajo campana de extracción de gases.

#### 5. INTERFERENCIAS

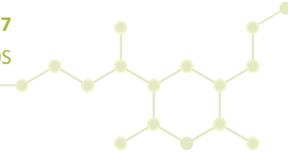
- 5.1. Otros compuestos extraídos de la muestra que posean en su estructura átomos electronegativos (halógenos, oxígeno, nitrógeno, azufre) son detectados por el detector de captura electrónica y pueden coincidir total o parcialmente con las señales de interés.
- 5.2. Ésteres de ftalatos: se debe evitar la utilización de materiales plásticos ya que los ftalatos son usados frecuentemente como plastificantes y son fácilmente extraídos durante el procesamiento de la muestra. Éstos interfieren en la determinación analítica.
- 5.3. Restos de jabón (dodecil sulfato de sodio): genera un pH básico en la superficie del material de vidrio, el cual puede degradar parcialmente algunos analitos (especialmente aldrin y heptaclor).

#### 6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar la muestra en botella de 1 L de vidrio ámbar, previamente enjuagada con hexano y acetona, con contratapa de teflón enjuagada con acetona (o papel aluminio).
- 6.2. Preservar las muestras a  $\leq 6$  °C ( $> 0$  °C). El tiempo máximo de almacenamiento son 7 días para la extracción y 40 días para la determinación.

#### 7. INSTRUMENTOS Y MATERIALES

- 7.1. Tubos de vidrio Pyrex de 50 mL.
- 7.2. Cromatógrafo de gases marca HP, modelo 6890, equipado con:
  - Columna cromatográfica BPX5 (5 % fenilo), 60 m; 0,25 mm id; 0,25  $\mu$ m film o similar
  - Columna cromatográfica BPX50 (50 % fenilo), 60 m; 0,25 mm id; 0,25  $\mu$ m film o similar
  - Detector de micro captura electrónica ( $\mu$ ECD)
  - Inyector split/splitlessEn caso de utilizar otro cromatógrafo, el mismo deberá contar con características similares, que permita las prestaciones aquí establecidas.
- 7.3. Balanza de de resolución 0,001 g (INE 06)
- 7.4. Balanza de resolución 0,00001 g (INE 07 ó INE 93)
- 7.5. Matraces aforados de 5,00; 10,00; 25,00; 50,00; y 100,00 mL
- 7.6. Baño de agua, marca Büchi (IN 189)
- 7.7. Pipetas Pasteur de vidrio.
- 7.8. Viales de vidrio de 2 mL con precinto o tapa rosca, con septo de PTFE.
- 7.9. Jeringas de vidrio de 10, 50, 250 y 1000  $\mu$ L.
- 7.10. Equipo de extracción para columnas de extracción en fase sólida, Sep-Pak, marca Waters, cañerías y canillas de teflón.
- 7.11. Bomba de vacío marca Gast-Motor GM (IN 247) o similar
- 7.12. Bloque calefactor para la concentración de muestras con corriente de nitrógeno (IN 415)



## 8. REACTIVOS

- 8.1. Hexano grado plaguicida  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  Nro. CAS 110-54-3 (marca Baker, Mallinckrodt o similar)
- 8.2. Acetona grado plaguicida  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  Nro. CAS 67-64-1 (Baker, Mallinckrodt o similar)
- 8.3. Éter etílico grado plaguicida  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  Nro. CAS 60-29-7 (Baker, Mallinckrodt o similar)
- 8.4. Metanol para cromatografía (Baker, Mallinckrodt o similar)
- 8.5. Isooctano grado plaguicida  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  Nro. CAS 540-84-1 (Baker, Mallinckrodt o similar)
- 8.6. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente)
- 8.7. Columnas de fase sólida (SPE) C18 (Supelco o similar)
- 8.8. Estándares de: Aldrin ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6$  Nro. CAS 309-00-2), Dieldrin ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}$  Nro. CAS 60-57-1), Heptaclor ( $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_7\text{O}$  Nro. CAS 1024-57-3), Lindano ( $\gamma$ -hexaclorociclohexano Nro. CAS 58-89-9), Metoxiclor ( $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_2$  Nro. CAS 72-43-5),  $\alpha$  endosulfan ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$  Nro. CAS 959-98-8),  $\beta$  endosulfan ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$  Nro. CAS 33213-65-9), Endosulfan sulfato ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_4\text{S}$  Nro. CAS 1031-07-8), p,p' DDE ( Nro. CAS 72-55-9), p,p' DDD (Nro. CAS 72-54-8) y p,p' DDT (Nro. CAS 50-29-3), Endrin ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}$  Nro. CAS 72-20-8), heptacloro epóxido (isómero B  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_7\text{O}$  Nro. CAS 1024-57-3 ).

8.8.1. **Solución stock de cada plaguicida** (concentración aproximada 100 mg/L): realizar una toma del estándar 8.8 correspondiente, en un matraz aforado, y llevar a volumen con isooctano. Registrar la toma y el volumen final en el RIN 35. Almacenar en freezer, vigencia 12 meses.

*Nota 1: en caso de estándares sólidos, utilizar la balanza 7.4 para realizar la toma. Para soluciones estándares, realizar la toma con jeringa 7.9.*

8.8.2. **Solución stock mix de plaguicidas** (concentración aproximada de cada plaguicida 1 mg/L): tomar con jeringa 7.9 1 mL de cada solución stock individual en un matraz aforado de 100 mL. Llevar a volumen con isooctano. Almacenar en freezer, vigencia 12 meses.

*Nota 2: en caso de ser posible, utilizar como solución stock mix de plaguicidas un material de referencia certificado (MRC) que contenga los plaguicidas en estudio y realizar, a partir de este MRC, las diluciones para la curva de calibración.*

8.8.3. **Solución de fortificación de plaguicidas** (concentración aproximada de cada plaguicida 0,2 mg/L): en un matraz aforado 5 mL, agregar 1 mL de la solución 8.8.2 y llevar a volumen con acetona. Almacenar en freezer, vigencia 6 meses.

8.9. **Solución estándar para control de veracidad de la determinación:** mezcla comercial de los plaguicidas analizados, de concentración conocida. Si es posible, utilizar un material de referencia certificado.

8.10. **Estándar interno:** estándar de decaclorobifenilo ( $\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}$  Nro. CAS 2051-44-3), pureza 99,9 %, marca Supelco o similar.

8.10.1. **Solución estándar stock de decaclorobifenilo:** (concentración aproximada 100 mg/L): realizar una toma de aproximadamente 10 mg del estándar 8.8 y llevar a 100 mL con isooctano. Registrar la toma y el volumen final en el RIN 35. Almacenar en freezer, vigencia 12 meses.

8.10.2. **Solución estándar de trabajo de decaclorobifenilo:** Diluir con isooctano hasta una concentración de aproximadamente 1 mg/L. Registrar la toma y el volumen final en el RIN 35. Almacenar en freezer, vigencia 12 meses.

8.11. **Mezcla de elución:** preparar una mezcla hexano:éter etílico 95:5. Preparar un volumen mínimo de 500 mL.

8.12. Nitrógeno alta pureza (5.0 o 99,999%)

8.13. Nitrógeno (pureza 99,9%)

*Nota 3: Reactivos para análisis (PA) son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.*

## 9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Evitar contaminación cruzada de la muestras durante la manipulación.
- 9.2. Todo el material de vidrio que será utilizado, tanto para la toma de muestra, como para la etapa de extracción y purificación debe enjuagarse previo a su uso con hexano y acetona, libres de plaguicidas. Siempre que sea posible trabajar con material descartable.
- 9.3. Las soluciones de descarte contaminadas con plaguicidas deben disponerse en envases destinados para tal fin y debidamente rotulados.

### Puntos críticos en el análisis de muestras

- 9.4. Verificar que en la etapa de pasaje de la muestra por la columna SPE, la totalidad del sedimento remanente sea trasvasado, enjuagando sucesivas veces con agua las paredes y fondo del frasco.
- 9.5. El proceso de secado de las columnas SPE luego de la extracción es muy importante; esto se logra, dejando bajo vacío durante 2 horas, luego de verificar que esta pasando aire por la columna.
- 9.6. Es muy importante evitar evaporar a sequedad, en el proceso de concentración de las muestras.

## 10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. Preparar como mínimo cinco soluciones estándares de la mezcla de plaguicidas, haciendo diluciones seriadas del estándar 8.8.2, en isooctano, de manera de cubrir todo el rango de trabajo. Si se cuenta con un material de referencia certificado de la mezcla de plaguicidas en estudio, realizar diluciones seriadas de dicho estándar cubriendo todo el rango de trabajo. Registrar la preparación de los estándares en el RIN 35. La vigencia de las diluciones es de 6 meses (conservar en freezer).
- 10.2. Realizar una toma de 1 mL con jeringa de cada solución estándar y pasar a un vial de 2 mL con tapa rosca. Agregar solución 8.10.2 en cada vial en una relación de 20  $\mu$ L/mL. Luego de su utilización, sustituir el septo para evitar concentración y contaminación. Conservar estos viales en freezer. Vigencia de estos estándares 1 mes.
- 10.3. Analizar las soluciones estándares y determinar la curva de calibración para cada plaguicida, según 12.2.

## 11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

### Acondicionamiento de las columnas SPE

- 11.1. En un soporte apropiado colocar las columnas a acondicionar junto con sus correspondientes canillas de teflón.
- 11.2. Agregar los siguientes solventes en orden sucesivo teniendo la precaución de no dejar secar la fase sólida entre agregados: hexano 6 mL, acetona 6 mL, metanol 12 mL y agua desionizada 12 mL. Luego de finalizado el acondicionamiento es necesario dejar un remanente de aproximadamente 5 mL de agua desionizada en la columna. La columna queda pronta para proceder con la extracción.

### Toma de muestra y extracción

- 11.3. Homogeneizar la muestra.
- 11.4. Realizar una toma de aproximadamente 500 mL registrando el peso en el RIN 39; esta toma debe realizarse en un recipiente de vidrio (previamente lavado y enjuagado con solvente) utilizando la balanza 7.3.
- 11.5. Colocar las columnas SPE previamente acondicionadas en el equipo de extracción, manteniendo las canillas de teflón cerradas.
- 11.6. Conectar la bomba de vacío al equipo de extracción, intercalando en la cañería una trampa de seguridad para evitar el ingreso de muestra a la bomba.
- 11.7. Conectar las cañerías de teflón a las columnas SPE teniendo la precaución de que estas contengan agua suficiente de manera que al comenzar el proceso de succión no se seque la fase sólida. El extremo libre se coloca en el frasco que contiene la muestra; esta cañería debe quedar tocando el fondo del recipiente.
- 11.8. Encender la bomba de vacío y posteriormente abrir las canillas de las columnas de manera de lograr un goteo continuo de aproximadamente 15 mL por minuto. Verificar la hermeticidad de las columnas, marcando el nivel de muestra en la columna y controlando que este no varía con el tiempo.



- 11.9. Finalizado el pasaje de toda la muestra es necesario enjuagar con agua varias veces (3) el frasco contenedor, asegurándose que todo el sedimento contenido en la muestra ingrese a la columna SPE. Este es un paso fundamental para lograr buenas recuperaciones.
- 11.10. En este punto se inicia el proceso de secado de las columnas. Con la misma configuración del equipo se deja aproximadamente 2 horas en vacío, verificando el pasaje de aire a través de las columnas. Este es un paso fundamental para lograr buenas recuperaciones.
- 11.11. Colocar las columnas SPE secas en un soporte apropiado para su elusión.
- 11.12. Realizar sucesivos agregados de la mezcla de elusión a la columna hasta recoger aproximadamente 30 mL de eluato (en tubo Pyrex, de 50 mL). En caso que se dificulte la elusión por gravedad, se podrá facilitar la misma ejerciendo presión sobre la columna.
- 11.13. Concentrar el eluato en baño de agua a 50 °C bajo corriente de N<sub>2</sub> (8.13) hasta un volumen final de 0,5 mL. Es muy importante evitar que el extracto llegue a sequedad.
- 11.14. Medir el volumen final con jeringa 7.9, teniendo la precaución de tomar cuantitativamente el contenido del tubo (en caso de que se esté por encima de los 0,5 mL concentrar manualmente con N<sub>2</sub>; en el caso que se esté por debajo, completar los 0,5 mL con hexano).
- 11.15. Agregar solución 8.10.2 (IS) en una relación de 20 µL/mL e inyectar en el cromatógrafo de gases.

#### Análisis cromatográfico

- 11.16. Prender el cromatógrafo de gases HP6890, según INE 67. Seleccionar el método OCL275 y verificar que las condiciones del mismo sean las descriptas a continuación:

**\* Inyector:**

*(verificar que el liner no tenga lana de vidrio para evitar la degradación en el inyector)*

- Temperatura: 280 °C
- Modo de inyección: splitless, con apertura de split a los 0,20 min, flujo a 10 mL/min
- Condiciones del inyector automático:

Washes	Pre injection	Post injection
Sample	0	---
Solvent A	2	0
Solvent B	3	2
Pumps	4	---

**\* Inyector:**

- FAST plunger
- Volumen inyección: 1 µL

**\* Horno:**

- Temperatura inicial: 200 °C, mantener por 1 minuto
- Rampa 2.75 °C/min hasta 280 °C, mantener por 10 min
- Post-run: 0 minutos
- Tiempo total de corrida: 40,1 minutos

**\* Columna:**

- BPX5 (SGE) 5 % fenilo, 60 m; 0,25 µm id; 0,25 µm film
- Carrier: N<sub>2</sub>, 1,4 mL/min

**\* Detector µECD:**

- Temperatura: 290 °C
- Make-up: N<sub>2</sub> 58,6 mL/min

Para estas condiciones cromatográficas, el orden de elución es el siguiente:

Compuesto	tR (min)*
Lindano	9,02
Heptaclor	11,34
Aldrin	12,84
Heptacloro epóxido	14,79
$\alpha$ endosulfan	16,41
p,p' DDE	17,18
Dieldrin	17,82
Endrin	19,03
p,p' DDD	19,60
$\beta$ endosulfan	19,75
p,p' DDT	21,64
Endosulfan sulfato	21,82
Metoxiclor	24,82

\*Los tiempos de retención pueden presentar pequeñas variaciones entre corrida y corrida debido a cambios menores en la sensibilidad del equipo; a la hora de identificación de los diferentes plaguicidas, se deben comparar los cromatogramas de las muestras con los cromatogramas de las soluciones estándares analizadas en la misma corrida cromatográfica (mismo día).

*Nota 3: Las condiciones cromatográficas definidas anteriormente pueden ser modificadas en los caso que, cambie la sensibilidad del equipo o que, por características especiales de la matriz, sea necesario aumentar la resolución cromatográfica.*

#### 11.17. Método de confirmación

Sustituir la columna utilizada (BPX5) por una columna BPX50 (o de similares características). Seleccionar el método OCCONF y verificar que las condiciones del método sean las establecidas a continuación:

\* Inyector:

- Temperatura: 280 °C
- Modo de inyección: splitless, con apertura de split a los 0,20 min, flujo a 10 mL/min
- Condiciones del inyector automático:

Washes	Pre injection	Post injection
Sample	0	---
Solvent A	2	0
Solvent B	3	2
Pumps	4	---

\* Inyector

- FAST plunger
- Volumen inyección: 1  $\mu$ L

\* Horno:

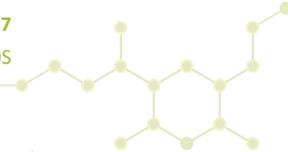
- Temperatura inicial: 200 °C, mantener por 1 minuto
- Rampa 2,75 °C/min hasta 275 °C, mantener por 25 min
- Post-run: 0 minutos
- Tiempo total de corrida: 53,27 minutos

\* Columna:

- BPX50 (SGE) 50 % fenilo, 60 m; 0,25  $\mu$ m id; 0,25  $\mu$ m film
- Carrier: N<sub>2</sub>, 1,4 mL/min

\* Detector  $\mu$ ECD:

- Temperatura: 290 °C
- Make-up: N<sub>2</sub> 58,6 mL/min



Identificar las señales a confirmar utilizando un estándar de la mezcla de organoclorados. Se confirman los plaguicidas detectados en el análisis inicial, cuando se observa una señal que coincide con el estándar correspondiente. Verificar cualitativamente que el área del plaguicida a confirmar es del orden del área obtenida en la determinación.

En caso de no disponer de una columna tipo BPX 50, se podrá utilizar otra columna de diferente polaridad, ajustando las condiciones cromatográficas de manera tal que sea posible resolver cromatográficamente todas las señales de los analitos de interés.

## 12. ANÁLISIS DE DATOS

### Cuantificación utilizando el detector de captura electrónica

12.1. A partir de las distintas concentraciones de soluciones estándares inyectadas, se grafica para cada plaguicida, su área normalizada por el área del estándar interno (IS), en función de la concentración. Para el rango de trabajo definido, la curva de mejor ajuste corresponde a una recta de la forma  $y = ax + b$ , donde "y" es el área del plaguicida normalizada por el área del IS y "x" la concentración de dicho plaguicida en la solución estándar, en  $\mu\text{g/L}$ .

12.2. Se comparan los cromatogramas de muestra y estándar para identificar coincidencias en las señales y en los casos afirmativos se registran las áreas correspondientes en el RIN 40.

12.3. La concentración de cada plaguicida en el **extracto** se calcula interpolando su área, normalizada por el área del estándar interno en el cromatograma de la muestra, en la curva de calibración correspondiente.

$$C_{\text{plaguicida } i'} \text{ extracto } (\mu\text{g/L}) = \frac{(\text{Área}_{\text{plaguicida } i'} \text{ extracto} / \text{Área IS, extracto}) - b}{a}$$

siendo  $i =$  Aldrin, Dieldrin, Heptaclor,  $\gamma$ -hexaclorobenceno (Lindano), Metoxiclor,  $\alpha$  endosulfan,  $\beta$  endosulfan, Endosulfan sulfato, p,p' DDE, p,p' DDD y p,p' DDT, heptaclor epóxido y endrin.

12.4. La concentración de cada plaguicida en la muestra, en  $\mu\text{g/L}$ , se calcula según:

$$C_{\text{plaguicida } i'} \text{ muestra } (\mu\text{g/L}) = \frac{C_{\text{plaguicida } i'} \text{ extracto} \times V \text{ final}}{T \text{ muestra}}$$

donde:

$C_{\text{plaguicida } i'} \text{ extracto}$ : es la concentración de cada plaguicida, en  $\mu\text{g/L}$ , calculada según 12.3

$V \text{ final}$ : volumen final del extracto, en mL.

$T \text{ muestra}$ : toma de muestra, en g

Se asume que la densidad de las muestras es siempre 1 g/mL

12.5. Para aquellos organoclorados en los cuales las señales obtenidas sean mayores al límite de detección, es necesario realizar la confirmación cromatográfica por una segunda columna de distinta polaridad. Verificar cualitativamente que las concentraciones de los organoclorados confirmados sean comparables con los valores obtenidos en la etapa de cuantificación.

12.6. La recuperación de la fortificación se calcula según:

$$\% \text{ de recuperación}_{\text{plaguicida } i} = 100 \times \frac{(C_{\text{plaguicida } i'} \text{ M AD} - C_{\text{plaguicida } i'} \text{ M}) \times V \text{ final}}{[(V_{\text{Std Fort}} \times C_{\text{Std fort, plaguicida } i}) / V \text{ final}] \times T \text{ muestra}}$$

donde:

$C_{\text{plaguicida } i'} \text{ M AD}$ : concentración de cada plaguicida en la muestra adicionada, en  $\mu\text{g/L}$ , calculada según 12.4

$C_{\text{plaguicida } i'} \text{ M}$ : concentración de cada plaguicida en la muestra sólida sin adicionar, en  $\mu\text{g/L}$

$V_{\text{Std Fort}}$ : volumen de estándar de fortificación 8.8.3 adicionado a la muestra, en  $\mu\text{L}$

$C_{\text{Std fort}}$ : concentración del estándar de fortificación 8.8.3

## 13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

### 13.1. Control de la sensibilidad del equipo:

Junto con cada batch de muestras se inyectará al menos un punto de la curva de calibración. Se comparan las señales de los organoclorados (áreas normalizadas) de la solución estándar contra las señales obtenidas para ese mismo punto de la curva en la calibración mensual correspondiente (ver 11.3)

En caso de obtener una diferencia de señal mayor al 20 % con respecto a la curva de referencia, evaluar la pertinencia de analizar una nueva curva de calibración.

### 13.2. Control de veracidad de la determinación:

Evaluar la veracidad de la determinación (verificación inicial de la calibración del instrumento), usando un estándar preparado a partir de 8.9 de concentración dentro del rango de calibración

La concentración obtenida para cada plaguicida debe estar en el rango 60-130% o de existir los gráficos de control correspondientes, el rango será fijado a partir de éstos.

Cuando el resultado no se encuentre dentro de los límites permitidos, se debe revisar el procedimiento y evaluar la repetición del análisis.

### 13.3. Control de la exactitud del método:

Evaluarla, de ser posible, con un material de referencia certificado o material de referencia interno cuya matriz sea similar a las muestras y posea los analitos de interés. El contenido de dichos analitos debe estar en el rango 60-130 % del contenido real, o de existir, los rangos serán fijados a partir del gráfico de control correspondiente.

### 13.4. Control de precisión:

Se debe realizar el análisis de un duplicado cada 5 muestras. Los límites de aceptación de los duplicados surgen a partir de los gráficos de control correspondientes. En caso de no contar con éstos, se aceptan dispersiones entre los duplicados (como rangos normalizados) menores al 30%, para cada plaguicida.

### 13.5. Control de blancos:

En cada corrida, se analiza una blanco de reactivos, extraído en las mismas condiciones que las muestras analizadas. Verificar que el cromatograma blanco no contenga señales que interfieran con los compuestos de interés.

### 13.6. Control de recuperación de fortificaciones:

Se debe realizar el análisis de un fortificado cada 5 muestras: de 1 L de muestra, tomar dos alícuotas de 500 mL y a una de ellas fortificarla con la solución 8.8.3 de tal forma que la concentración final esté dentro del rango lineal. Analizar la muestra y la muestra fortificada y calcular la recuperación de la adición según 12.5., la cual debe estar dentro del rango 60-130 % del valor adicionado, o de existir gráficos de control, los rangos serán fijados a partir de éstos.

## 14. BIBLIOGRAFÍA

14.1. EPA Method 8081B Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography, Revision 2, November 2000.

14.2. EPA Method 3535A Solid-Phase Extraction (SPE), Revision 0, December 1996.

14.3. EPA Chapter 4 Organic Analytes.

