

8093UY

Determinación de plaguicidas en sedimentos

Extracción Sólido-Líquido, clean up dispersivo y determinación por Cromatografía Líquida (LC) con detector de espectrometría de masas en tándem



Elaborado - R. Souza, V. Muñoz

Modificado - R. Souza

Revisado - A. Mangarelli, Jefe Departamento de Análisis Instrumental

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental

1. APLICACIÓN

1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la determinación de 80 plaguicidas en aguas naturales, efluentes industriales y otras matrices líquidas asimilables a las anteriores, establecidos en la Tabla 1. También se incluyen los rangos de trabajo y el límite de cuantificación (LOQ).

Tabla 1- Listado de plaguicidas validados para la presente metodología analítica.

| | Compuesto | Nº CAS | Rango de trabajo (µg/kg) | Límite de cuantificación (µg/kg) |
|----|-----------------------|-------------|--------------------------|----------------------------------|
| 1 | Alacloro | 15972-60-8 | 0,5-20 | 0,5 |
| 2 | Ametrina | 834-12-8 | 0,5-20 | 0,5 |
| 3 | Atrazina | 1912-24-9 | 0,5-20 | 0,5 |
| 4 | Atrazina desetil | 6190-65-4 | 0,5-20 | 0,5 |
| 5 | Atrazina desisopropil | 1007-28-9 | 0,5-20 | 0,5 |
| 6 | Azinfos metil | 86-50-0 | 0,5-20 | 0,5 |
| 7 | Azoxiestrobina | 131860-33-8 | 0,5-20 | 0,5 |
| 8 | Bifentrina | 82657-04-3 | 0,5-20 | 0,5 |
| 9 | Carbaril | 63-25-2 | 0,5-20 | 0,5 |
| 10 | Carbofurano | 1563-66-2 | 0,5-20 | 0,5 |
| 11 | Carbendazim | 10605-21-7 | 0,5-20 | 0,5 |
| 12 | Clorantraniliprole | 500008-45-7 | 0,5-20 | 0,5 |
| 13 | Clorpirifos | 2921-88-2 | 0,5-20 | 0,5 |
| 14 | Clorpirifos Metil | 5598-13-0 | 0,5-20 | 0,5 |
| 15 | Clomazone | 81777-89-1 | 0,5-20 | 0,5 |
| 16 | Ciproconazol | 94361-06-5 | 0,5-20 | 0,5 |
| 17 | Cyhalofop butil | 122008-85-9 | 0,5-20 | 0,5 |
| 18 | Cipermetrina | 52315-07-8 | 0,5-20 | 0,5 |
| 19 | Diazinon | 333-41-5 | 0,5-20 | 0,5 |
| 20 | Deltametrina | 52918-63-5 | 0,5-20 | 0,5 |
| 21 | Diuron | 330-54-1 | 0,5-20 | 0,5 |
| 22 | Difenoconazol | 119446-68-3 | 0,5-20 | 0,5 |
| 23 | Diflubenzuron | 35367-38-5 | 0,5-20 | 0,5 |
| 24 | Endosulfan sulfato | 1031-07-8 | 0,5-20 | 0,5 |
| 25 | Epoxiconazol | 135319-73-2 | 0,5-20 | 0,5 |
| 26 | Etión | 563-12-2 | 0,5-20 | 0,5 |
| 27 | Fenazaquin | 120928-09-8 | 0,5-20 | 0,5 |
| 28 | Fipronil | 120068-37-3 | 0,5-20 | 0,5 |
| 29 | Fluroxipir meptil | 69377-81-7 | 0,5-20 | 0,5 |
| 30 | Flutriafol | 76674-21-0 | 0,5-20 | 0,5 |
| 31 | Haloxifop metil | 69806-40-2 | 0,5-20 | 0,5 |
| 32 | Hexaconazol | 79983-71-4 | 0,5-20 | 0,5 |
| 33 | Iprodione | 36734-19-7 | 0,5-20 | 0,5 |
| 34 | Isoxadifen etil | 163520-33-0 | 0,5-20 | 0,5 |
| 35 | Kresoxim metil | 143390-89-0 | 0,5-20 | 0,5 |
| 36 | Linuron | 330-55-2 | 0,5-20 | 0,5 |
| 37 | Malaoxon | 1634-78-2 | 0,5-20 | 0,5 |
| 38 | Malatión | 121-75-5 | 0,5-20 | 0,5 |
| 39 | Metalaxil | 57837-19-1 | 0,5-20 | 0,5 |
| 40 | Metidation | 950-37-8 | 0,5-20 | 0,5 |
| 41 | Metiocarb | 2032-65-7 | 0,5-20 | 0,5 |
| 42 | Metoxifenocida | 161050-58-4 | 0,5-20 | 0,5 |

| | | | | |
|----|-------------------|-------------|--------|-----|
| 43 | Metolacloro | 51218-45-2 | 0,5-20 | 0,5 |
| 44 | Metribuzina | 21087-64-9 | 0,5-20 | 0,5 |
| 45 | Permetrina | 52645-53-1 | 0,5-20 | 0,5 |
| 46 | Picoxistrobin | | 0,5-20 | 0,5 |
| 47 | Pirimifos metil | 117428-22-5 | 0,5-20 | 0,5 |
| 48 | Procloraz | 29232-93-7 | 0,5-20 | 0,5 |
| 49 | Profenofos | 67747-09-5 | 0,5-20 | 0,5 |
| 50 | Propanil | 41198-08-7 | 0,5-20 | 0,5 |
| 51 | Propaquizafop | 709-98-8 | 0,5-20 | 0,5 |
| 52 | Propiconazol | 111479-05-1 | 0,5-20 | 0,5 |
| 53 | Pirimetanil | 60207-90-1 | 0,5-20 | 0,5 |
| 54 | Simazina | 53112-28-0 | 0,5-20 | 0,5 |
| 55 | Terbacil | 122-34-9 | 0,5-20 | 0,5 |
| 56 | Tiabendazol | 5902-51-2 | 0,5-20 | 0,5 |
| 57 | Triflumuron | 148-79-8 | 0,5-20 | 0,5 |
| 58 | Trifloxiestrobina | 64628-44-0 | 0,5-20 | 0,5 |
| 59 | Triticonazol | 141517-21-7 | 0,5-20 | 0,5 |

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad - Laboratorio Ambiental DINACEA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad - Laboratorio Ambiental DINACEA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico - Laboratorio Ambiental DINACEA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos – Laboratorio Ambiental DINACEA
- 2.5. Instructivo de uso del Cromatógrafo Líquido con detector de masas tándem triple cuadrupolo Schimadzu 8050. (INE 139)
- 2.6. Instructivos de uso de balanzas (según corresponda INE 06, INE 07, INE 93 o INE 115)
- 2.7. Ruta para la preparación de soluciones madre (RIN 35)
- 2.8. Ruta para la preparación de soluciones mix (RIN 45)
- 2.9. Ruta para el análisis de plaguicidas en sedimentos (RIN 57)
- 2.10. Registro de masa de Soluciones madre y mixes (RIN 51)
- 2.11. Registro de patrones calibrados y equipos controlados (RGC 32)
- 2.12. Instructivo de uso de la bomba de vacío Gast (INE 02)
- 2.13. Instructivo de uso centrífuga Eppendorf 5810 (Rotor A-4-81) (INE 124)
- 2.14. Instructivo de uso de desionizador Milli-Q (INE 121)
- 2.15. Instructivo de uso de baño de agua con ultrasonido (INE 108)
- 2.16. Especificaciones mínimas de calidad para reactivos y agua utilizada en el Laboratorio Ambiental DINACEA (ES 01)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Los plaguicidas son extraídos de la matriz sedimento, utilizando acetato de etilo como solvente extractante, en un proceso que es asistido por el uso de ultrasonido y agitación manual. El extracto orgánico es separado de la mezcla y es realizado un clean up de tipo dispersivo, empleado alúmina neutra y sulfato de magnesio anhidro. Finalmente, el extracto es filtrado por 0,22 μm y retomado en un volumen exacto de 1 mL.
- 3.2. Los análisis se determinan por cromatografía líquida con detector de espectrometría de masas tándem.
- 3.3. La cuantificación de cada plaguicida se realiza por interpolación del área obtenida en la muestra, en la curva de calibración correspondiente, utilizando para ello la señal de la transición de mayor sensibilidad.

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.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. En caso de presentarse una interferencia por parte de la matriz, que coincida con alguna de las transiciones características del compuesto (de cuantificación o confirmación) se deberá seleccionar una transición alternativa, que permita cumplir con los criterios de identificación y confirmación.
- 5.2. Las interferencias producto de la matriz que repercuten en la recuperación de algunos analitos, es compensadas por el uso de curva de calibración en matriz.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar la muestra en un frasco de vidrio o teflón, con boca ancha y protección a la luz (color ámbar o forrado con papel aluminio), previamente enjuagada con hexano y acetona. En su defecto utilizar papel de aluminio y posteriormente introducir en una bolsa de nylon. La toma de muestra debe de ser cercana a los 500 g.
- 6.2. Preservar las muestras a $\leq 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($>0\text{ }^{\circ}\text{C}$). El tiempo máximo de almacenamiento son 7 días para la extracción y 40 días para la determinación.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Cromatógrafo líquido con detector de espectrometría de masas tandem (triple cuadrupolo) SHIMADZU 8050. En caso de utilizar otro cromatógrafo, el mismo deberá contar con características similares, que permita las prestaciones aquí establecidas.
- 7.2. Columna cromatográfica: Shim-pack Velox, C-18, 1.8 μm , 2.1mm x 100mm.
- 7.3. Balanza de resolución 0,001 g (IN 594 ó IN 20).
- 7.4. Balanza de resolución 0,0001 g (IN 417 ó IN 19).
- 7.5. Viales de vidrio ámbar de 2 mL con precinto o tapa rosca, con septo de PTFE.
- 7.6. Viales de vidrio ámbar de 12 mL con tapa rosca, con contratapa de PTFE.
- 7.7. Tubos falcón de 15 y 50 mL.
- 7.8. Dispensador de botella para volúmenes de 1-10 mL adecuado para solventes (IN 638).
- 7.9. Desionizador Milli-Q (FQ 605).
- 7.10. Baño de agua con ultrasonido (IN 554).
- 7.11. Centrífuga con adaptadores para frascos de 15 y 50 mL. Con una velocidad mínima de giro de 4000 rpm (MB 609).
- 7.12. Filtro de cartucho de PVDF de 0,22 μm .
- 7.13. Jeringa de vidrio o descartable de plásticos de 2mL
- 7.14. Pipetas automáticas regulable de 10 a 100, 100 a 1000 μL y 1 a 10 mL.

8. REACTIVOS

- 8.1. Hexano libre de plaguicidas $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ Nro. CAS 110-54-3 (marca Baker, Mallinckrodt o similar).
- 8.2. Acetona libre de plaguicidas $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ Nro. CAS 67-64-1 (Baker, Mallinckrodt o similar).
- 8.3. Acetato de etilo grado plaguicida $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ Nro. CAS 141-78-6 (Baker, Mallinckrodt o similar).
- 8.4. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.5. Metanol grado plaguicida (Baker, Mallinckrodt o similar).
- 8.6. Sulfato de magnesio anhidro calidad puro para análisis (ppa).
- 8.7. Alúmina neutra calidad puro para análisis (ppa).
- 8.8. Cloruro de sodio calidad puro para análisis (ppa).
- 8.9. Tetraborato de sodio (Bórax) calidad ppa.

- 8.10. Materiales de referencia certificados correspondientes a cada plaguicida listados en la Tabla 1 del presente documento.
- 8.11. Solución stock de cada plaguicida (concentración aproximada 1000 mg/L): Se prepara según lo establecido en el punto 5.2 del PGC 22, a partir de 8.10.
- 8.12. Solución stock mix de plaguicidas (concentración aproximada de cada plaguicida 10 mg/L): Se prepara según lo establecido en el punto 5.2 del PGC 22, a partir de 8.11.
- 8.13. Solución de fortificación de plaguicidas (concentración aproximada de cada plaguicida de 100 µg/L), preparada a partir de 8.12.
- 8.14. Argón alta pureza (Ar Nro. CAS 7440-37-1; 99,99 %).
- 8.15. Nitrógeno (pureza 99,9%)

9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Evitar la contaminación cruzada de las muestras durante la manipulación.
- 9.2. Todo el material utilizado, tanto para la toma de muestra como para la etapa de extracción, 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.
- 9.4. Control de peso de soluciones estándar: Para las soluciones mencionadas en los puntos 8.11 y 8.12, realizar control de peso antes de usar. Se admite una diferencia de peso máxima de 2% respecto al último valor registrado. En caso de superar este valor, se evaluará la posibilidad de reconstituir al volumen inicial o preparar nuevamente. Luego de utilizar la solución, se registra su nuevo peso en el RIN 51. Este valor es utilizado para la verificación de la solución antes del próximo uso.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. La curva de calibración a ser utilizada es preparada sobre matriz blanco (Matrix Match); Para ello, se debe realizar el procedimiento de preparación de muestra utilizando sedimento libre de los analitos de interés y retomando el residuo final en un mix de pesticidas (8.12) en concentraciones crecientes de acuerdo con los rangos de trabajo establecidos en la Tabla 1. En caso de que la matriz empleada para realizar la calibración contenga los analitos de interés, se deberán cuantificar las muestras empleando el método de adiciones estándar. En el caso de preparar diluciones de la solución mix, estas deben ser preparadas al momento de ser utilizadas. La curva debe contar con al menos 3 puntos y la vigencia de la misma es de 1 mes en freezer a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

| Nivel de concentración | Volumen de muestra (µL) | Concentración Mix Estándares, (µg/L) | Volumen de Mix Estándares (µL) | Volumen de Acetato de etilo (µL) |
|------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 0.5 | 900 | 10 | 50 | 50 |
| 1 | 900 | 10 | 100 | 0 |
| 5 | 900 | 100 | 50 | 50 |
| 10 | 900 | 100 | 100 | 0 |
| 20 | 900 | 1000 | 20 | 80 |

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

Toma de muestra y extracción

- 11.1. Homogeneizar la muestra.
- 11.2. Determinar el % de humedad de la muestra.
- 11.3. Realizar una toma de $(5.0 \pm 0,05)$ g de la muestra y colocarla en un tubo falcón de 50 mL, registrar la toma en la planilla correspondiente.
- 11.4. Para el caso de muestras con un contenido de humedad menor al 70 %, agregar 10 mL de agua desionizada.
- 11.5. Agregar 1 g de tetraborato de sodio.
- 11.6. Agitar vigorosamente (manualmente) durante 30 segundos.

- 11.7. Agregar 5 mL de acetato de etilo y agitar manualmente durante 1 minuto.
- 11.8. Agregar 2 g de sulfato de magnesio anhidro y 0,5 g de cloruro de sodio, agitar vigorosamente (manualmente) durante 3 minutos.
- 11.9. Colocar el batch en un baño de ultrasonido durante 10 min.
- 11.10. Luego del proceso de agitación, centrifugar a 4000 rpm por 6 minutos.
- 11.11. Separar 3 mL de sobrenadante en un tubo de 15 mL y adicionar 100 mg de alúmina y 450 mg de sulfato de magnesio anhidro. Agitar manualmente durante 1 minuto.
- 11.12. Centrifugar los tubos a 4000 rpm durante 6 minutos.
- 11.13. Filtrar 1.0 mL del sobrenadante usando jeringa de 2.0 mL (7.13) al vial con filtro 0,22 µm.

Análisis cromatográfico

- 11.14. Prender el cromatógrafo SHIMADZU 8050 LC-MS/MS. Seleccionar el método Plaguicidas Bifenilo Final y verificar que las condiciones del mismo sean las descritas a continuación:

| | | | |
|---|---|-------|-------|
| *Fase móvil: | Flujo: 0,2 mL /min Sistema desgasificador. | | |
| (Verificar las posiciones en los canales de cada fase a utilizar) | Canal A: Agua (5mM Formiato de amonio) Canal B: Metanol (5mM Formiato de amonio) | | |
| Condiciones de gradiente | Tiempo (min) | A (%) | B (%) |
| | 0 | 85 | 15 |
| Tiempo de corrida: 30 minutos | 1 | 60 | 40 |
| | 3.5 | 60 | 40 |
| | 6 | 50 | 50 |
| | 8 | 45 | 55 |
| | 17,5 | 5 | 95 |
| | 23 | 5 | 95 |
| | 24 | 85 | 15 |
| | 30 | 85 | 15 |

| | |
|------------------|--|
| * Inyección: | Volumen inyección del método: 1.5 µL (según el modo de inyección programado, determina un volumen final de 4.5 µL de muestra) |
| * Columna: | Shim-pack Velox, C-18, 1.8 µm, 2.1mm x 100mm. Temperatura: 40°C. |
| *Detector MS/MS: | Condiciones de ionización: Interface: ESI Voltaje de la Interface :4000 V* Nebulizing Gas Flow: 2 L/min Heating Gas Flow: 10 L/min Interface Temperature: 200 °C. Desolvation Temperature: 355 °C. DL Temperature: 250 °C. Heat Block Temperature: 400 °C. |

*Parámetros del detector MSMS para cada plaguicida a ser determinado. Ver tabla 2

| Name | Ret. Time | Transición de cuantificación (target) | | Transición de confirmación Ref. (1) | | Transición de confirmación Ref. (2) | | Polarity | TargetQ1 Pre Bias (V) | Target Collision Energy (eV) | TargetQ3 Pre Bias (V) | Ref.(1) Q1 Pre Bias (V) | Ref.(1) Collision Energy (eV) | Ref.(1) Q3 Pre Bias (V) | Ref.(2) Q1 Pre Bias (V) | Ref.(2) Collision Energy (eV) | Ref.(2) Q3 Pre Bias (V) |
|-----------------------|-----------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|----------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| | | Ión Precursor (m/z) | Ión producto 1 (m/z) | Ión Precursor (m/z) | Ión producto (m/z) | Ión Precursor (m/z) | Ión producto (m/z) | | | | | | | | | | |
| Alacloro | 16,4 | 270,1 | 238 | 270,1 | 162,2 | | | + | -14 | -11 | -16 | -14 | -21 | -30 | | | |
| Ametrina | 14,8 | 228,1 | 186 | 228,1 | 96 | | | + | -12 | -19 | -19 | -12 | -26 | -17 | | | |
| Atrazina | 13 | 216,1 | 174,1 | 216,1 | 104,1 | | | + | -24 | -13 | -18 | -24 | -30 | -20 | | | |
| Atrazina desetil | 7,9 | 188,1 | 146,1 | 188,1 | 104,1 | | | + | -22 | -18 | -30 | -22 | -24 | -19 | | | |
| Atrazina desisopropil | 5,4 | 174,1 | 68,2 | 174,1 | 104 | | | + | -20 | -29 | -26 | -20 | -23 | -20 | | | |
| Azinofos metil | 14,1 | 318 | 132,1 | 318 | 77 | 318,0 | 160,2 | + | -16 | -16 | -28 | -16 | -36 | -29 | | | |
| Azoxiestrobina | 14,4 | 404 | 372 | 404 | 329 | 404,0 | 344,0 | + | -18 | -5 | -27 | -18 | -26 | -23 | | | |
| Bifentrina | 21,9 | 440,2 | 181,2 | 440,2 | 165,1 | 440,2 | 166,1 | + | -13 | -17 | -19 | -13 | -55 | -30 | | | |
| Carbaryl | 11,7 | 202,1 | 145,1 | 202,1 | 117,1 | | | + | -22 | -12 | -28 | -22 | -25 | -22 | | | |
| Carbofurano | 11 | 222,1 | 165 | 222,1 | 77,2 | | | + | -25 | -6 | -17 | -25 | -44 | -30 | | | |
| Carbendazim | 8,5 | 192,1 | 160,2 | 192,1 | 132,3 | | | + | -22 | -19 | -30 | -22 | -30 | -25 | | | |
| Clorantniliprole | 14 | 483,9 | 452,9 | 483,9 | 285,9 | 483,9 | 112 | + | -14 | -19 | -22 | -14 | -17 | -30 | | | |
| Clorpirifos | 19,6 | 350 | 198 | 350 | 97,1 | 350,0 | 125,1 | + | -18 | -21 | -20 | -18 | -33 | -17 | | | |
| Clorpirifos Metil | 18,2 | 324 | 125,1 | 324 | 291,7 | 324,0 | 47,20 | + | -17 | -21 | -22 | -17 | -16 | -30 | | | |
| Clomazone | 14,3 | 239,9 | 125 | 239,9 | 89 | | | + | -12 | -11 | -23 | -12 | -48 | -16 | | | |
| Ciproconazol | 18,1 | 375,2 | 256 | 375,2 | 120 | 375,2 | 358,05 | + | -18 | -16 | -18 | -18 | -32 | -21 | | | |
| Cyhalofop butil | 16 | 292,1 | 70,1 | 292,1 | 125,1 | 292,1 | 89,0 | + | -15 | -22 | -28 | -15 | -32 | -23 | | | |
| Cipermetrina | 20,3 | 432,09 | 191 | 432,9 | 416 | 432 | 127,2 | + | -22 | -15 | -19 | -22 | -9 | -30 | -22 | -30 | -25 |
| Diazinon | 17,4 | 305,1 | 169,1 | 305,1 | 153 | | | + | -16 | -12 | -17 | -16 | -16 | -29 | | | |
| Deltametrina | 20,1 | 523 | 281 | 523 | 505,9 | 523 | 181 | + | -26 | -17 | -29 | -26 | -11 | -36 | | | |
| Diuron | 13,5 | 233,1 | 72,1 | 233,1 | 160 | | | + | -12 | -22 | -29 | -12 | -26 | -27 | | | |
| Difenoconazol | 19 | 406,1 | 250,9 | 406,1 | 111 | | | + | -12 | -25 | -17 | -12 | -55 | -21 | | | |
| Diflubenzuron | 7,8 | 311 | 158,1 | 311 | 141,05 | | | + | -16 | -16 | -29 | -16 | -32 | -27 | | | |
| Endosulfan sulfato | 17,5 | 418,8 | 97,1 | 418,8 | 97 | 418,8 | 80,1 | - | 30 | 22 | 20 | 16 | 35 | 19 | | | |
| Epoxiconazol | 16,3 | 330 | 121,1 | 330 | 101,1 | | | + | -17 | -11 | -22 | -17 | -44 | -19 | | | |
| Etión | 19,2 | 385 | 143 | 385 | 198,9 | | | + | -20 | -25 | -28 | -20 | -10 | -20 | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|---|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| Fenazaquin | 20,9 | 307,2 | 307,2 | 57 | 307,2 | 161,1 | 307,2 | 131,2 | + | -16 | -13 | -23 | -16 | -12 | -16 | -16 | | |
| Fipronil | 16,5 | 435 | 435 | 330 | 435 | 250,1 | | | - | 16 | 16 | 24 | 16 | 27 | 27 | | | |
| Fluoxipir meptil | 19,7 | 367,1 | 367,1 | 255 | 367,1 | 209 | 367,1 | 180,9 | + | -11 | -12 | -26 | -11 | -24 | -21 | | | |
| Flutriafol | 13,8 | 302,1 | 302,1 | 70,1 | 302,1 | 123 | | | + | -15 | -22 | -28 | -15 | -26 | -22 | | | |
| Haloxifop metil | 18,1 | 376,1 | 376,1 | 316 | 376,1 | 91,1 | 376,1 | 272 | + | -11 | -8 | -22 | -11 | -27 | -16 | -11 | -36 | -28 |
| Hexaconazol | 18,2 | 314,1 | 314,1 | 70 | 314,1 | 159 | | | + | -16 | -22 | -27 | -16 | -30 | -30 | | | |
| Iprodione | 16,5 | 330,1 | 330,1 | 121,1 | 330,1 | 101,1 | | | + | -9,8 | -21,9 | -9,8 | -24,9 | -36 | -37,4 | | | |
| Isxadifen etil | 16,9 | 296,1 | 296,1 | 232 | 296,1 | 263 | | | + | -15 | -12 | -24 | -15 | -12 | -28 | | | |
| Kresoxim metil | 17 | 314,1 | 314,1 | 267 | 314,1 | 116,2 | 314,1 | 235,0 | + | -16 | -8 | -18 | -16 | -22 | -22 | | | |
| Linuron | 14,7 | 248,8 | 248,8 | 160 | 248,8 | 182,1 | 248,8 | 133,1 | + | -12 | -18 | -30 | -12 | -16 | -18 | | | |
| Malaoxon | 11,1 | 315,1 | 315,1 | 98,9 | 315,1 | 127,2 | | | + | -16 | -14 | -18 | -16 | -7 | -23 | | | |
| Malatión | 15,4 | 348,1 | 348,1 | 127,1 | 348,1 | 99 | 348,1 | 330,9 | + | -10 | -17 | -24 | -10 | -25 | -19 | -10,0 | -8,0 | |
| Metaxil | 13,4 | 280,1 | 280,1 | 220 | 280,1 | 192,1 | 280,1 | 160,1 | + | -14 | -6 | -22 | -14 | -13 | -20 | | | |
| Metidation | 15,4 | 320 | 320 | 145 | 320 | 84,9 | 320,0 | 302,8 | + | -16 | -12 | -27 | -16 | -27 | -15 | | | |
| Metocarb | 14,9 | 226,3 | 226,3 | 121,1 | 226,3 | 169,1 | | | + | -26 | -19 | -23 | -26 | -10 | -17 | | | |
| Metoxifenocida | 15,4 | 369,2 | 369,2 | 149,1 | 369,2 | 91,2 | 369,2 | 313,0 | + | -19 | -8 | -30 | -19 | -19,0 | -9,0 | -21,0 | | |
| Metolacloro | 16,6 | 284,1 | 284,1 | 252,1 | 284,1 | 176,1 | 284,1 | 134,2 | + | -14 | -6 | -17 | -14 | -14 | -32,0 | -24,0 | | |
| Metribuzina | 11 | 215,1 | 215,1 | 187,1 | 215,1 | 49,1 | | | + | -23 | -18 | -19 | -23 | -26 | -19 | | | |
| Permetrina | 21,1 | 408 | 408,1 | 183,1 | 408,1 | 355,1 | 408,1 | 153,1 | + | -12 | -21 | -19 | -12 | -10 | -26 | | | |
| Picoxistrobin | 16,6 | 368 | 368 | 145,1 | 368 | 205 | | | + | -19 | -12 | -28 | -19 | -5 | -21 | | | |
| Pirimifos metil | 17,9 | 306,1 | 306,1 | 164,1 | 306,1 | 67 | | | + | -17 | -18 | -17 | -17 | -40 | -27 | | | |
| Prochloraz | 17,7 | 376 | 376 | 308 | 376 | 70 | | | + | -11 | -8 | -21 | -11 | -26 | -29 | | | |
| Profenofos | 18,7 | 375 | 375 | 304,7 | 375 | 346,8 | 375 | 128,1 | + | -11 | -19 | -21 | -11 | -13 | -24 | | | |
| Propamil | 14,8 | 218 | 218 | 162 | 218 | 127 | 218,0 | 57,1 | + | -24 | -14 | -17 | -24 | -24 | -25 | | | |
| Propaquizafop | 20 | 444,1 | 443,8 | 70,2 | 443,8 | 100,2 | | | + | -21 | -22 | -20 | -21 | -42 | -28 | | | |
| Propiconazol | 17,4 | 342 | 342 | 158,9 | 342 | 69,1 | 342,0 | 41,0 | + | -17 | -28 | -16 | -17 | -22 | -27 | | | |
| Pirimetanil | 15,1 | 200,1 | 200,1 | 107 | 200,1 | 77,1 | | | + | -21 | -24 | -19 | -21 | -44 | -30 | | | |
| Simazina | 10,9 | 202,1 | 202,1 | 104 | 202,1 | 68,1 | 202,1 | 132,1 | + | -23 | -25 | -19 | -23 | -32 | -27 | | | |
| Terbacil | 11,4 | 215,1 | 215,1 | 159,1 | 215,1 | 42,2 | 215,1 | 73,0 | - | 15 | 16 | 30 | 15 | 27 | 15 | | | |
| Tiabendazol | 10 | 202,2 | 202,2 | 175 | 202,2 | 131,2 | | | + | -22 | -15 | -18 | -22 | -27 | -24 | | | |
| Triflumuron | 18,2 | 359,1 | 359,1 | 156,05 | 359,1 | 139,05 | | | + | -14 | -17 | -26 | -14 | -34 | -23 | | | |
| Trifloxistrobina | 18,1 | 409,1 | 409,1 | 186,1 | 409,1 | 145,1 | 409,1 | 205,9 | + | -20 | -6 | -19 | -20 | -29 | -29 | -10,0 | -21,0 | |
| Triticonazol | 16,2 | 318,1 | 318,1 | 70,2 | 318,1 | 125 | 318,1 | 191,2 | + | -16 | -22 | -28 | -16 | -28 | -23 | | | |

• El voltaje de la interface puede variar de acuerdo al tuning del equipo.

12. ANÁLISIS DE DATOS

Cuantificación analítica

- 12.1. A partir de las soluciones estándar en matriz, se grafica para cada plaguicida, el área de la transición de mayor sensibilidad 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 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, y en caso de presunto positivo, se evalúan los requerimientos cromatográficos y de espectrometría de masas, establecidos en el Guía DG-SANTE vigente para la identificación del mismo. Ver PGC 01 sección “Criterios de identificación de compuestos para métodos multiresiduos por LC MS/MS”
- 12.3. La concentración de cada plaguicida en la muestra, se calcula interpolando el área del cromatograma de muestra, en la curva de calibración en matriz correspondiente.

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

Siendo i = analito de interés.

a y b corresponden a la pendiente y ordenada en el origen, de la recta de mejor ajuste.

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

$$C_{\text{plaguicida } i, \text{ muestra}} (\mu\text{g/L}) = \frac{C_{\text{plaguicida } i, \text{ extracto}} \times V_{\text{final}}}{T_{\text{muestra corregida por humedad}}}$$

donde:

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

V_{final} : volumen final del extracto, en mL.

$T_{\text{muestra corregida por humedad}}$: toma de muestra*(100- Humedad de la muestra en %) /100, en g.

- 12.5.

$$\% \text{ de recuperación}_{\text{plaguicida } i} = 100 \times \frac{C_{\text{plaguicida } i, \text{ muestra fortificada}} (\mu\text{g/L}) - C_{\text{plaguicida } i, \text{ muestra}} (\mu\text{g/L})}{C_{\text{plaguicida } i, \text{ esperada de la muestra fortificada}}}$$

donde:

$C_{\text{plaguicida } i, \text{ muestra fortificada}}$: Concentración del plaguicida i calculada según 12.4, en la muestra fortificada.

$C_{\text{plaguicida } i, \text{ muestra}}$: Concentración del plaguicida i en la muestra sin fortificar, calculada según 12.4

$C_{\text{plaguicida } i, \text{ esperada de la muestra fortificada}}$: Concentración teórica calculada a partir del volumen y la concentración del Mix utilizado para la fortificación y volumen de muestra fortificado.

Nota: Es posible operar con concentraciones debido a que el volumen final es el mismo en las tres soluciones.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de blancos:** En cada corrida, se analiza un blanco de reactivos y un blanco de matriz, extraídos ambos en las mismas condiciones que las muestras analizadas. Verificar que los cromatogramas no contengan señales que interfieran con los compuestos de interés. Además, se verificará que el solvente utilizado para la reconstitución final de las muestras no presente contaminantes que interfieran en la determinación.

13.2. **Control de veracidad de la determinación:** Evaluar la veracidad de la determinación, realizando una fortificación de una muestra perteneciente al batch, al nivel del límite de cuantificación o reporte del analito de interés, cada 5 muestras. Para el caso de batch de análisis menores a 5 muestras, se deberá realizar como mínimo un fortificado.

El porcentaje de recuperación calculado deberá estar entre 60-140 %.

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

Modo de preparación: En un tubo plástico de 50mL realizar una toma por peso de la muestra a fortificar y adicionar un volumen adecuado de Solución stock mix de plaguicidas (8.12) o una dilución del mismo, tal que la concentración final obtenida sea igual al límite de cuantificación o reporte del método. Se agita el tubo durante 10 segundos para homogeneizar la solución y se deja reposar durante 10 minutos. Finalmente se procede con la extracción de la muestra desde el punto 11.4.

13.3. **Control de precisión:** Se debe de realizar un duplicado cada 5 muestras pertenecientes al batch de analisis. Para el caso de batch de análisis menores a 5 muestras, se deberá realizar como mínimo un duplicado. 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 20 % para cada plaguicida.

14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. Anastassiades, M. et al (2003). "Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/ Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce". *Journal of AOAC International*, 86(2), 412-431.
- 14.2. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed (Documento SANTE/11312/2021).

