



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
CARRERA BIOLÓGÍA



Anteproyecto de Norma Mexicana de Análisis de Calidad del Agua para la
medición de Bifenilos Policlorados (PCB's) por Cromatografía de Gases

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
BIÓLOGA

PRESENTA

FONSECA SALGADO BEATRIZ

DIRECTOR DE TESIS.

ING. VALIA M. GOYTIA LEAL

ASESOR.

M. EN C. ELOISA A. GUERRA HERNÁNDEZ

México, D.F. Marzo 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

CARRERA DE BIOLOGÍA

ASUNTO: ASIGNACIÓN DE SINODALES

ESTIMADOS MAESTROS:

La Dirección de la Facultad de Estudios Superiores "Zaragoza", los ha nombrado como Sinodales del Examen Profesional de la alumna:

FONSECA SALGADO BEATRIZ

Quien presenta como trabajo recepcional: **Anteproyecto de Norma Mexicana de Análisis de Calidad del Agua para la medición de Bifenilos Policlorados (PCB`s) por Cromatografía de Gases.**

PRESIDENTE Dr. GUILLERMO ARTEMIO BLANCAS ARROYO

VOCAL Ing. VALIA MARITZA GOYTIA LEAL*

SECRETARIO M. en C. ELOISA ADRIANA GUERRA HERNÁNDEZ

SUPLENTE Biól. LETICIA LÓPEZ VICENTE

SUPLENTE Biól. MARICELA ARTEAGA MEJÍA

Agradeceré por anticipado su aceptación y hago propia la ocasión para saludarles.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

México, D. F., a 4 de noviembre de 2014.



M. en C. ARMANDO CERVANTES SANDOVAL

JEFE DE LA CARRERA

c.c.p. Departamento de Control de Escolar
c.c.p. Secretaría Técnica de la Carrera
c.c.p. Interesado



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

CARRERA DE BIOLOGÍA

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NÚÑEZ
DIRECTOR
Presente

Distinguido señor Director:

Con respecto a la prueba escrita del Examen Profesional cuyo tema es: **Anteproyecto de Norma Mexicana de Análisis de Calidad del Agua para la medición de Bifenilos Policlorados (PCB's) por Cromatografía de Gases**, presentado por la alumna **FONSECA SALGADO BEATRIZ**, me permito comunicarle que, después de haberla revisado, he decidido otorgarle mi **VOTO DE ACEPTACIÓN**, en virtud de que reúne los requisitos académicos establecidos por el Reglamento Interno de Exámenes Profesionales. Asimismo, me doy por enterado de haber sido incluido en el Jurado del Examen Profesional que sustentará la alumna mencionada.

Aprovecho para reiterarle a usted las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

México, D. F., a 6 de enero de 2015.

Dr. GUILLERMO ARTEMIO BLANCAS ARROYO



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

CARRERA DE BIOLOGÍA

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NÚÑEZ
DIRECTOR
Presente

Distinguido señor Director:

Con respecto a la prueba escrita del Examen Profesional cuyo tema es: **Anteproyecto de Norma Mexicana de Análisis de Calidad del Agua para la medición de Bifenilos Policlorados (PCB's) por Cromatografía de Gases**, presentado por la alumna **FONSECA SALGADO BEATRIZ**, me permito comunicarle que, después de haberla revisado, he decidido otorgarle mi **VOTO DE ACEPTACIÓN**, en virtud de que reúne los requisitos académicos establecidos por el Reglamento Interno de Exámenes Profesionales. Asimismo, me doy por enterada de haber sido incluida en el Jurado del Examen Profesional que sustentará la alumna mencionada.

Aprovecho para reiterarle a usted las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

México, D. F., a 6 de enero de 2015.

Ing. **VALIA MARITZA GOYTIA LEAL**



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

CARRERA DE BIOLOGÍA

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NÚÑEZ
DIRECTOR
Presente

Distinguido señor Director:

Con respecto a la prueba escrita del Examen Profesional cuyo tema es: **Anteproyecto de Norma Mexicana de Análisis de Calidad del Agua para la medición de Bifenilos Policlorados (PCB's) por Cromatografía de Gases**, presentado por la alumna **FONSECA SALGADO BEATRIZ**, me permito comunicarle que, después de haberla revisado, he decidido otorgarle mi **VOTO DE ACEPTACIÓN**, en virtud de que reúne los requisitos académicos establecidos por el Reglamento Interno de Exámenes Profesionales. Asimismo, me doy por enterada de haber sido incluida en el Jurado del Examen Profesional que sustentará la alumna mencionada.

Aprovecho para reiterarle a usted las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

México, D. F., a 6 de enero de 2015.

M. en C. **ELOISA ADRIANA GUERRA HERNÁNDEZ**



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

CARRERA DE BIOLOGÍA

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NÚÑEZ
DIRECTOR
Presente

Distinguido señor Director:

Con respecto a la prueba escrita del Examen Profesional cuyo tema es: **Anteproyecto de Norma Mexicana de Análisis de Calidad del Agua para la medición de Bifenilos Policlorados (PCB's) por Cromatografía de Gases**, presentado por la alumna **FONSECA SALGADO BEATRIZ**, me permito comunicarle que, después de haberla revisado, he decidido otorgarle mi **VOTO DE ACEPTACIÓN**, en virtud de que reúne los requisitos académicos establecidos por el Reglamento Interno de Exámenes Profesionales. Asimismo, me doy por enterada de haber sido incluida en el Jurado del Examen Profesional que sustentará la alumna mencionada.

Aprovecho para reiterarle a usted las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

México, D. F., a 6 de enero de 2015.

Biól. LETICIA LÓPEZ VICENTE



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

CARRERA DE BIOLOGÍA

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NÚÑEZ
DIRECTOR
Presente

Distinguido señor Director:

Con respecto a la prueba escrita del Examen Profesional cuyo tema es: **Anteproyecto de Norma Mexicana de Análisis de Calidad del Agua para la medición de Bifenilos Policlorados (PCB's) por Cromatografía de Gases**, presentado por la alumna **FONSECA SALGADO BEATRIZ**, me permito comunicarle que, después de haberla revisado, he decidido otorgarle mi **VOTO DE ACEPTACIÓN**, en virtud de que reúne los requisitos académicos establecidos por el Reglamento Interno de Exámenes Profesionales. Asimismo, me doy por enterada de haber sido incluida en el Jurado del Examen Profesional que sustentará la alumna mencionada.

Aprovecho para reiterarle a usted las seguridades de mi atenta y distinguida consideración.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

México, D. F., a 6 de enero de 2015.

BIÓL. MARICELA ARTEAGA MEJÍA



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

“ZARAGOZA”

DIRECCIÓN

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
P R E S E N T E.

Comunico a usted que la alumna FONSECA SALGADO BEATRIZ, con número de cuenta 408003179, de la carrera de Biología, se le ha fijado el día 17 de marzo de 2015 a las 14:00 hrs., para presentar examen profesional, el cual tendrá lugar en esta Facultad con el siguiente jurado:

PRESIDENTE Dr. GUILLERMO ARTEMIO BLANCAS ARROYO

VOCAL Ing. VALIA MARITZA GOYTIA LEAL*

SECRETARIO M. en C. ELOISA ADRIANA GUERRA HERNÁNDEZ

SUPLENTE Biól. LETICIA LÓPEZ VICENTE

SUPLENTE Biól. MARICELA ARTEAGA MEJÍA

El título de la tesis que presenta es: Anteproyecto de Norma Mexicana de Análisis de Calidad del Agua para la medición de Bifenilos Policlorados (PCB's) por Cromatografía de Gases.

Opción de titulación: Tesis.

Agradeceré por anticipado su aceptación y hago propia la ocasión para saludarle.

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”
México, D. F., a 8 de enero de 2015.

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NÚÑEZ
DIRECTOR



ZARAGOZA
DIRECCION

RECIBI
OFICINA DE EXÁMENES
PROFESIONALES Y DE GRADO

VO. BO.
M. en C. ARMANDO CERVANTES SANDOVAL
JEFE DE CARRERA

Agradecimientos

A mi padre celestial que nunca ha dejado de cumplir sus promesas conmigo...

A mis padres que siempre me apoyan y motivan en todos mis proyectos, gracias por su paciencia y cariño, los amo.

A mi esposo y compañero de toda la vida, gracias por tu paciencia, apoyo, ayuda, motivación, respaldo, y tiempo que invertiste conmigo desde la carrera hasta la culminación de este trabajo.

A mi hermano, gracias por tu apoyo y cariño, espero ser buen ejemplo para ti.

Eli y Bella, que el camino que estamos trazando Beto y yo les sirva de ejemplo para que sean mejores que nosotros.

A mis abuelos, gracias por nunca dejar de creer en mí.

A todos mis tíos: Alma, Paty, Chely, Diana, Memo, Willy y Ada, por sus incansables oraciones y bendiciones para conmigo, por siempre estar al pendiente y apoyarme.

A mis amigos de la Universidad, German, Alida, Naye, Lisset, Norma, Orlando, Ernesto (borre), Yocelin, Salvador.... por esos excelentes momentos que vivimos, por lo que aprendimos juntos, gracias su amistad es invaluable.

A mis amigos de la CONAGUA: Martha, Adriana, Lupita, Diana, Jair, Cata, Mony, Pamela, y Brendita gracias por lo que aprendí de ustedes y los mejores momentos que viví en el Laboratorio. Y Clau gracias por todo....

A mi principal mentora en esto de la cromatografía, a Nayeli Bojorquez, por tu paciencia y las bases que me diste...

Al trío dinámico del Laboratorio Margarita, Norma y Valia, su confianza, amistad y apoyo que nos brindan a los becarios que entramos es invaluable; Valia gracias por la confianza y el gran apoyo que me brindaste; Norma gracias por tu amistad y por los momentos de risas camino a casa... Al Laboratorio Nacional de Referencia por el tiempo y las facilidades brindadas, por el apoyo y gestión de trámites para la realización de este proyecto.

A mi Asesora, Maestra Eloísa gracias por su paciencia y tiempo dedicado para mí y este trabajo.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
CAPITULO I. Contaminantes orgánicos persistentes	5
1.1 Compuestos orgánicos	5
1.2 Compuestos orgánicos persistentes (COP)	5
1.2.1 <i>Características de los COP</i>	6
1.2.2 <i>Destino y transporte de los COP en el ambiente</i>	7
1.3 Bifenilos Policlorados. Historia, distribución y usos	7
1.3.1 <i>Generalidades de los Bifenilos policlorados</i>	8
1.3.2 <i>Características de los Bifenilos policlorados</i>	9
1.3.3 <i>Distribución de los Bifenilos Policlorados en el ambiente</i>	9
1.3.4 <i>Toxicidad de los Bifenilos policlorados</i>	10
CAPITULO II. Situación de los bifenilos policlorados en México.	12
2.1 Normativa Nacional	12
2.2 Bifenilos policlorados en México	14
CAPITULO III. Calidad del agua	15
3.1 Monitoreo de la Calidad del Agua en México	15
3.2 Antecedentes del marco regulatorio de la Calidad del Agua	16
3.3 Marco jurídico de la Calidad del Agua	17
CAPITULO IV. Revisión de métodos analíticos. Cromatografía de gases	22
4.1 Fundamentos de cromatografía	22
4.2 Principios de análisis por cromatografía de gases (CG)	22
4.3 Fase móvil	23
4.4 Columnas cromatográficas	23
4.4.1 <i>Columna empacada</i>	23
4.4.2 <i>Columna capilar</i>	24
4.5 Fase estacionaria	24
4.6 Detectores para cromatografía de gases	24
4.6.1 <i>Detector de captura de electrones</i>	24
4.7 Evaluación de cromatografía de gases	25
4.7.1 <i>Exactitud</i>	25
4.7.2 <i>Precisión</i>	25
4.7.3 <i>Sensibilidad</i>	25
4.7.1 <i>Selectividad</i>	25
CAPITULO V. Justificación y Problemática	26
5.1 Problemática	26
5.2 Justificación	26
5.3 Objetivos	27
5.3.1 <i>Objetivo general</i>	27
5.3.2 <i>Objetivos particulares</i>	27
5.4 Hipótesis	27
CAPITULO VI. Método	28
6.1 Gabinete	28

6.2 Laboratorio	28
CAPITULO VII. Resultados. Evaluación del desempeño del Método	37
Análisis de resultados.....	41
Conclusiones	42
CAPITULO VIII. Proceso para anteproyecto de Norma Mexicana	43
Literatura citada	46
Literatura consultada	48
Anexo I.	49
A. Tabla de curva de calibración <i>software chem station</i>	50
B. Cromatogramas de curvas de calibración	53
C. Cromatogramas de muestras control	57
D. Calculo de curvas de calibración, límites de detección y cuantificación	71
E. Gráficos control de exactitud	74
Anexo II. Anteproyecto de Norma Mexicana.	80

Índice de figuras

Figura 1. Estructura molecular	8
Figura 2. Mecanismo por el cual los PCB's se introducen en el ambiente	10
Figura 3. Tipos de separaciones cromatográficas	22
Figura 4. Esquema general de un cromatógrafo de gases	23
Figura 5. Material de cristalería para la extracción liquido-liquido	30
Figura 6. Disolventes utilizados para la extracción (acetona y hexano) grado HPLC.....	30
Figura 7. Separación de las fases, orgánica (A) e inorgánica (B)	30
Figura 8. Colecta de la fase orgánica en matraz erlenmeyer	30
Figura 9. Macroconcnetracion con equipo Kuderna- Danish	31
Figura 10. Micro concentración mediante purga de nitrógeno	31
Figura 11. Matraces y viales utilizados en para el aforo de las muestras control	32
Figura 12. A. Elaboración de la curva de calibración B. aforo de la curva de calibración	32
Figura 13. A. Cromatógrafo con micro detector de captura de electrones B. Instrumentación de las muestras control	33
Figura 14. Documento en el que se inscribe al anteproyecto al Programa Nacional de Normalización.....	44
Figura 15. Fragmento del Programa Nacional de Normalización.....	45
Figura 16. Tabla de curva de calibración A1-A3. Software de la chem station	52
Figura 17. Blanco de curva de calibración	53
Figura 18. Cromatograma de inyección 10 ppb	53
Figura 19. Cromatograma de inyección 15 ppb	54
Figura 20. Cromatograma de inyección 20 ppb	54

Figura 21. Cromatograma de inyección 25ppb	55
Figura 22. Cromatograma de inyección 30 ppb	55
Figura 23. Cromatograma de inyección 50ppb	56
Figura 24. Cromatograma de Muestra control 1	57
Figura 25. Cromatograma de Muestra control 2	57
Figura 26. Cromatograma de Muestra control 3	58
Figura 27. Cromatograma de Muestra control 4	58
Figura 28. Cromatograma de Muestra control 5	59
Figura 29. Cromatograma de Muestra control 6	59
Figura 30. Cromatograma de Muestra control 7	60

Índice de tablas

Tabla 1. Nombres comunes de los PCB'S.....	9
Tabla 2. Factor de Equivalencia tóxica de la OMS.....	11
Tabla 3. Contenido límite permitido en alimentos de PCB's	11
Tabla 4. Normativa internacional. Convenios	12
Tabla 5. Leyes y reglamentos relevantes el control de los Contaminantes orgánicos persistentes .	13
Tabla 6. Normas Oficiales con respecto a la calidad del agua de nuestro País	19
Tabla 7. Criterios ecológicos de la calidad del agua	20
Tabla 8. Condiciones cromatográficas	29
Tabla 9. Resultados de curva de calibración	34
Tabla 10. Resultados de porcentaje de recuperación	35
Tabla 11. Repetibilidad del método	37
Tabla 12. Coeficiente de asimetría de Pearson	39
Tabla 13. Resultados del sesgo	40
Tabla 14. Curva de calibración para 4- clorobifenilo	61
Tabla 15. Curva de calibración para 2,2'-Diclorobifenilo	61
Tabla 16. Curva de calibración para 2,2',6-Triclorobifenilo	62
Tabla 17. Curva de calibración para 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	62
Tabla 18. Curva de calibración para 2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenilo	63
Tabla 19. Curva de calibración para 2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo	63
Tabla 20. Curva de calibración para 3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo	64
Tabla 21. Curva de calibración para 2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo	64
Tabla 22. Curva de calibración para 2,3',4,4',5'-Pentaclorobifenilo	65
Tabla 23. Curva de calibración para 3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	65
Tabla 24. Curva de calibración para 2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenilo	66
Tabla 25. Curva de calibración para 2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo	66
Tabla 26. Curva de calibración para 2,2',3,3',4,4',5-Heptaclorobifenilo	67
Tabla 27. Curva de calibración de 2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo	67
Tabla 28. Curva de calibración para 2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	68
Tabla 29. Curva de calibración para 3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	68
Tabla 30. Curva de calibración para 2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	69
Tabla 31. Curva de calibración para 2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo	69
Tabla 32. Curva de calibración para 2,2',3,4,5,6,6'-Heptaclorobifenilo	70
Tabla 33. Curva de calibración para 2,2',3,4,5,5',6-Heptaclorobifenilo	70

Tabla 34. Curva de calibración para 2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	71
Tabla 35. Curva de calibración para 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octaclorobifenilo	71
Tabla 36. Curva de calibración para 2,3,3',4,4',5,5',6-Octaclorobifenilo	72
Tabla 37. Curva de calibración para 2,2',3,3',4,4',5,6'-Nonaclorobifenilo.	72
Tabla 38. Curva de calibración para Decaclorobifenilo	73

RESUMEN

La contaminación es grave problema mundial que preocupa a la comunidad internacional. Dentro de los contaminantes que podemos encontrar en el ambiente se encuentran los contaminantes orgánicos persistentes, sustancias sintéticas de alto riesgo para la salud humana y el ambiente.

Entre estos compuestos, se encuentran los Bifenilos Policlorados; sus usos más comunes eran la formulación de lubricantes y aceites de corte, suplementos para pesticidas, plastificantes para pinturas, resinas sintéticas, retardantes de llama entre otros. Se estima que entre 1930 y 1980 la producción mundial fue de un millón doscientos mil toneladas, de los cuales 400 000 fueron depositadas en el océano.

La Organización Mundial de la Salud publicó en el 2005 una lista de los 12 Bifenilos Policlorados más tóxicos según el factor de equivalencia tóxica.

En respuesta a la protección humana y el medio ambiente nace el Convenio de Estocolmo, que obliga a las partes a la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes. En seguimiento al convenio nuestro país ha tomado acciones como la Implementación Nacional del mismo, apoyándose de la legislación en materia ambiental y de salud, en la que se regulan algunas sustancias peligrosas. Para el caso específico de los Bifenilos Policlorados existe la NOM-133-SEMARNAT-2000 en la que se establecen las especificaciones de protección ambiental para el manejo de equipos y residuos que contengan estos compuestos, así como los límites máximos permisibles de emisiones al medio, sin embargo en la legislación y normalización vigente no existe norma de análisis para el caso específico del agua, por lo que COMISION NACIONAL DEL AGUA entre las atribuciones que tiene, como la de monitorear la calidad del agua, asume la responsabilidad de proponer métodos analíticos confiables y reproducibles para el análisis de la calidad del agua para que se conviertan en parte de la Normalización y legislación ambiental vigente en nuestro país.

Se planteó el diseño experimental para la medición de Bifenilos policlorados en aguas naturales, residuales y residuales tratadas en la COMISION NACIONAL DEL AGUA a través del Laboratorio Nacional de Referencia bajo los lineamientos de control de calidad analítica; el trabajo se envió a través de la Gerencia de la Calidad del Agua a la Gerencia de Normalización para su propuesta al Programa Nacional de Normalización como método de análisis.

Los Bifenilos Policlorados se midieron por cromatografía de gases (Sistema acoplado a un micro detector de captura de electrones), una mezcla de 33 congéneres entre los que se encuentran los más tóxicos listados por la Organización Mundial de la Salud.

Se lograron cuantificar 25 congéneres con límites de 5 a 10 μgL^{-1} , acorde con los criterios de aceptación y rechazo del Control de Calidad del Laboratorio; de la lista de los más tóxicos emitida por la Organización Mundial de la Salud se identificaron los siguientes:

- 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo
- 2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenilo
- 3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo
- 2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo
- 3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo
- 2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo
- 2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo
- 3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo
- 2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo

Por lo anterior, el laboratorio aprobó el método analítico para ser propuesto a través de la Gerencia de la Calidad del Agua como anteproyecto de Norma Mexicana de análisis de calidad del agua.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es un grave problema mundial que preocupa a la comunidad internacional. Las grandes ciudades industrializadas, como la Ciudad de México, son las más contaminadas. La contaminación afecta a zonas lejanas al lugar de donde se produce y afecta a los ecosistemas. Dentro de los contaminantes que podemos encontrar en el ambiente se encuentran los contaminantes orgánicos persistentes (COP), que son un grupo de sustancias sintéticas de alto riesgo para la salud humana y el ambiente. Estas sustancias han sido encontradas alrededor del mundo, incluidas en zonas muy alejadas de aquellas en donde se emplearon inicialmente, incluso en la leche materna (Arbeli, 2009). El 22 de mayo de 2001, una Conferencia de plenipotenciarios celebrada en Estocolmo (Suecia), adoptó el Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes, que entró en vigor el 17 de mayo de 2004. Actualmente el Convenio de Estocolmo abarca la prohibición de producción y utilización de 21 sustancias químicas, entre plaguicidas y productos químicos industriales (Bifenilos policlorados, dioxinas, furanos, aldrina, dieldrina, endrin, clordano, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno y heptacloro) y COP producidos no intencionalmente como subproductos de otros procesos. Hasta julio de 2010 un total de 170 países han devenido Partes en el Convenio de Estocolmo, dicho convenio es administrado por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y tiene su sede en Ginebra, Suiza. El texto del convenio describe las propiedades de los COP de la siguiente manera: “Los COP son productos químicos muy tóxicos que se mantienen intactos en el medio ambiente durante largos períodos de tiempo, son transportados por el aire, el agua y por las especies migratorias a través de las fronteras internacionales y se depositan en el tejido adiposo de seres humanos y animales lejos del lugar de su liberación. La exposición a COP puede provocar serios daños a la salud, incluidos ciertos tipos de cáncer, defectos congénitos, disfunciones de los sistemas inmunológico y reproductivo, mayor susceptibilidad a las enfermedades y hasta disminución de la capacidad intelectual (Convenio de Estocolmo http://www.pops.int/documents/context/context_sp.pdf).

El 23 de mayo de 2001, México firmó el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. El 10 de febrero de 2003 ratificó su compromiso, siendo el primer

país de América Latina en hacerlo. En seguimiento del Convenio de Estocolmo, nuestro país ha tomado diversas acciones: como la regulación de algunos aspectos relacionados con los COP generados de manera no intencionales (Hexaclorobenceno, pentaclorobenceno, Bifenilos policlorados (PCB o PCB's), dibenzoparadioxinas policlorados y dibenzofuranos policlorados) con la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos y su Reglamento, y el Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes, además se han establecido bases para la instrumentación de las acciones del Plan. Actualmente la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por siglas en inglés) ha provisto de diversos métodos de análisis para compuestos orgánicos (volátiles y semivolátiles), así como también la Organización Internacional de Estandarización (ISO, por sus siglas en ingles), han servido solo como base para el desarrollo de métodos analíticos en calidad ambiental.

En el caso de la calidad del agua de nuestro país, es importante destacar que no existe Norma Mexicana de análisis, ni Norma Oficial Mexicana que regule los COP, sin embargo se encuentran regulados límites máximos permisibles en los criterios ecológicos de la calidad del agua (Diario Oficial de la Federación, 13 de Diciembre de 1989). Por lo tanto es de gran importancia adecuar métodos de análisis confiables y reproducibles para mejorar no solo la calidad ambiental, si no también proporcionar bases a la legislación en materia ambiental para nuestro país. Este es el caso de la CONAGUA y el motivo del planteamiento de este trabajo cuyo objetivo es proporcionar un método confiable de análisis para el caso particular de los Bifenilos Policlorados, que después de probar su eficiencia y reproducibilidad se podrá proponer como anteproyecto de Norma Mexicana de análisis de calidad del agua para la medición de Bifenilos policlorados (PCB's) en aguas naturales, residuales y tratadas por cromatografía de gases.

CAPÍTULO I. Contaminantes orgánicos.

1.1 Compuestos orgánicos.

Los compuestos orgánicos fueron denominados así cuando los compuestos químicos se dividían en dos clases: inorgánicos y orgánicos, según la fuente de donde provenían. Los compuestos orgánicos eran los que se obtenían de fuentes vegetales y animales, o sea materiales producidos por organismos vivos, esta clasificación cambio aproximadamente en 1850, cuando se aclaró que estos compuestos tenían en común que todos contenían carbono y que no necesariamente debían provenir de fuentes vivas, ya que podían hacerse en laboratorio, pero resultó conveniente mantener el nombre de orgánico (Morrison y Boyd, 1985).

La mayoría de las sustancias orgánicas son contaminantes potenciales al entrar en aguas subterráneas o superficiales, algunos compuestos orgánicos son directamente tóxicos y pueden ocasionar efectos nocivos directos sobre organismos vivos y ecosistemas. Estos compuestos orgánicos incluyen petróleo y sus derivados, hidrocarburos policíclicos y aromáticos e hidrocarburos clorados, la mayoría de los compuestos contaminantes orgánicos son producidos por el hombre, aunque algunas de estas sustancias químicas también ocurren de manera natural, producidas por síntesis bioquímica, descomposición incompleta de materia orgánica, erupciones volcánicas etc. Los compuestos orgánicos son utilizados como: combustibles, surfactantes, plaguicidas, elaboración de plásticos, disolventes, limpiadores, pigmentos o refrigerantes; que pueden contaminar el ambiente de acuerdo a su manejo (Perk Vander, 2006).

Algunos compuestos orgánicos contienen grupos funcionales polares que permiten la formación de enlaces de hidrogeno; por lo tanto, son hidrofílicos (solubles en agua). Los compuestos orgánicos de mayor polaridad, en particular los que contienen oxígeno y nitrógeno, tienden a ser más solubles en agua que los compuestos orgánicos menos polares; la mayoría de los contaminantes orgánicos son no polares y son hidrófobos.

1.2 Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP).

En 1997, el Foro Intergubernamental sobre Seguridad Química (IFCS, por sus siglas en inglés) presentó al Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) una serie de recomendaciones para adoptar medidas inmediatas con respecto a 12 Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) (Bifenilos policlorados, dioxinas y furanos, aldrina, dieldrina, endrina, clordano, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno y heptacloro). Esta iniciativa internacional dio origen al

Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes adoptado en el 2001 por un total de 127 países, entre ellos México. El Convenio entró en vigor en el 2004 y a la fecha 152 países lo han ratificado (Romero *et al.*, 2009). En el texto del convenio se describen las propiedades de los COP de la siguiente forma: “Los COP son compuestos orgánicos (constituidos por carbono) producidos por actividades humanas (antropogénicas), y que por sus propiedades físicas y químicas (particularmente por su contenido de cloro) suelen ser resistentes a la degradación química, biológica y por la luz (fotolítica), razón por la cual pueden persistir bioacumulándose durante años en el ambiente y en los tejidos de los organismos expuestos a ellos. Su alta solubilidad en lípidos favorece su penetración a través de las membranas de las células de los seres humanos y de los organismos de la biota acuática y terrestre, así como su acumulación en sus tejidos grasos, por lo cual tienden a encontrarse en los distintos eslabones de la cadena alimentaria (fenómeno de bioamplificación). Por su capacidad de bioacumularse y de permanecer por largos períodos dentro de los organismos vivos, estas sustancias son capaces de producir una serie de efectos adversos en diferentes órganos y sistemas, y elevar el riesgo de desarrollo de procesos patológicos, incluso cáncer y alteraciones reproductivas (Convenio de Estocolmo http://www.pops.int/documents/context/context_sp.pdf).

1.2.1 Características de los Compuestos Orgánicos Persistentes.

Los COP están representados por dos subgrupos importantes, que comprenden a los hidrocarburos aromáticos policíclicos y algunos halogenados. Este último grupo está formado por diversos productos organoclorados que han demostrado ser los más resistentes a la degradación. El enlace cloro-carbono es muy estable frente a la hidrólisis, cuanto mayor es el número de sustituciones de cloro y/o grupos funcionales, más elevada es la resistencia a la degradación. El cloro unido a un anillo aromático (benceno) es más estable a la hidrólisis que a las estructuras alifáticas. Los COP se distinguen por su semivolatilidad; esta característica fisicoquímica les permite presentarse en la fase de vapor, facilitando de esta manera su transporte a largas distancias; las sustancias con esta propiedad suelen ser muy halogenadas y tienen un peso molecular de 200 a 500 uma y una presión de vapor inferior a 1000 Pa. Para concentrarse en los organismos del medio ambiente, los COP deben poseer una propiedad que determine su entrada, esta es la lipófila, es decir, la tendencia a disolverse preferentemente en grasas y lípidos; una elevada lipófila da lugar a una bioconcentración de la sustancia del medio circundante en el organismo y combinada con la persistencia y la resistencia a la degradación, produce fenómenos de bioamplificación a través de la cadena alimentaria (IPCS, 1995).

1.2.2 Destino y Transporte de los COP en el Ambiente.

Las propiedades físicas más importantes que les permiten transportarse en el ambiente son: la solubilidad en agua, la presión de vapor, la constante de la Ley de Henry (a una temperatura constante, la cantidad de gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido. Un plaguicida con un valor elevado de la constante de la Ley de Henry se volatilizará o evaporará fácilmente de los cuerpos de agua o del suelo húmedo y se dispersará a través de la atmósfera). El coeficiente de reparto octanol-agua (KOW) y el coeficiente de reparto carbono orgánico-agua (KOC) que se utilizan como indicadores relativos de la tendencia de un compuesto orgánico a adsorción al suelo (IPCS, 1997). La persistencia se puede reducir mediante procesos de transformación en el medio ambiente, estos son: biotransformación, oxidación abiótica, hidrólisis y fotólisis. Algunas de las propiedades físicas antes mencionadas son fuertemente dependientes de las condiciones del medio ambiente. Por ejemplo, la temperatura tiene una gran influencia en la presión de vapor, la solubilidad en agua y, por consiguiente, en la constante de la ley de Henry. La distribución de los COP es inversamente proporcional a la presión de vapor y por consiguiente, a la temperatura. Las temperaturas más bajas favorecen un reparto mayor de estos compuestos desde la fase de vapor a las partículas suspendidas en la atmósfera; Esto aumenta la probabilidad de su eliminación y transporte a la superficie de la tierra por acción de la lluvia y la nieve. Estos contaminantes se depositan y re-evaporan continuamente y se fraccionan en función de su volatilidad.

1.3 Bifenilos Policlorados. Historia distribución y usos.

Parte importante de los COP, es un grupo de compuestos denominado Bifenilos Policlorados (PCB's) los cuáles se sintetizaron por primera vez en 1881 por Schmitt-Schulz, en Alemania; la empresa Monsanto de Estados Unidos inició la producción industrial en 1929. Entre los países que fabricaban PCB's se encuentran: Australia, China, Francia, Alemania, Italia, Japón, Rusia, España, Reino Unido y Estados Unidos. Se estima que entre 1929 y 1977 se produjeron 440 mil toneladas de PBC's en Estados Unidos (Miller-Pérez *et al.*, 2009); los usos de los PCB's incluían la formulación de lubricantes y aceites de corte, como suplementos para pesticidas, agentes despolvantes, plastificantes en pinturas, resinas sintéticas, adhesivos y sellantes, retardantes de llama, transportadores de pigmentos en el teñido de poliéster y papel, en la preparación de tintas para imprenta y en plásticos, se estima que la producción de PCB's entre 1930 y 1980 a nivel mundial fue de 1' 200,000 toneladas, de las cuales 400,000 se depositaron en los océanos y 800,000 en aparatos de servicio (Lopera *et al.*, 2006). En 1979 se suspendió la fabricación en Norteamérica y en 1983 en Europa occidental. Se considera que cerca del 7% al 15 % de los

transformadores de aceite mineral se han contaminado inadvertidamente con PCB's a niveles bajos, menos de $1000 \mu\text{gL}^{-1}$ (Lopera *et al.*, 2006).

1.3.1 Generalidades de los Bifenilos Policlorados.

Los PCB's se pueden obtener por diferentes vías: fenilación de sustratos aromáticos (generalmente por radicales libres formando clorobifenilos no simétricos), por reacciones de condensación de arilo (produce cloro fenilos simétricos) y por sustitución directa sobre un sistema de bifenilos desarrollado previamente (Ruiz-Aguilar, 2005). Cuando se forman por clonación electrofílica del bifenilo con gas cloro en alguna de las diez diferentes posiciones (Miller-Pérez *et al.*, 2009), su fórmula química conocida es $\text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_n$, donde n es el número de átomos de cloro en el intervalo de 1 a 10 (figura 1). Este tipo de sustancias incluye a todos los compuestos con una estructura de bifenilo, es decir, dos anillos bencénicos unidos, que han sido clorados a diferentes grados.

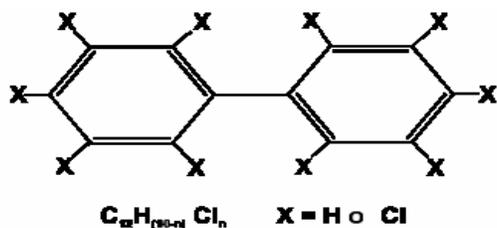


Figura 1. Estructura molecular.

En Ruiz-Aguilar (2005), Bellschmitter y Zell propusieron en 1980 un sistema numérico para los congéneres de PCB's el cual fue adoptado por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) Los nombres de los PCB's están clasificados según la IUPAC en tres tipos: homólogos, congéneres y mezclas. Los homólogos se refieren al nombre general de un PCB dependiendo del número de cloruros que posea; los congéneres indican la posición de cada cloruro dentro de la molécula, las mezclas se refieren a los nombres comerciales (tabla 1).

Teóricamente existe un total de 209 congéneres posibles; 130 son comerciales, de los cuales son mezclas de cincuenta o más congéneres (Lopera *et al.*, 2006).

Tabla 1. Nombres y tipos comunes de los PCB's.
(Elaborado a partir de Ruiz-Aguilar, 2005).

Nombre	Tipo
Monoclorobifenilo, diclorobifenilo, triclorobifenilo, tetraclorobifenilo, etc.	Homólogo
2,2',3,3',4,4',5,6' octaclorobifenilo	Congénere
Aroclor	Mezcla (Empresa Monsanto)

1.3.2 Características de los Bifenilos Policlorados.

- **Líquido viscoso amarillento con fuerte olor a hidrocarburos.**
- **Peso molecular:** desde 188.7 g mol^{-1} – 498 g mol^{-1}
- **Densidad:** 1.1821 - 1.566 g mL^{-1}
- **Hidrofóbicos:** solubilidad en agua entre 0.0027 y 0.42 ng L^{-1}
- **Reconocidos por la EPA (Agencia de Protección Ambiental) como sustancias peligrosas “clase A”, de muy alta toxicidad y persistencia ambiental.**
- **Alta capacidad calorífica.**
- **Inertes a todos los ácidos y las bases conocidas.**
- **Punto de inflamación** $> 300^\circ\text{C}$.
- **Naturaleza no polar:** alta constante dieléctrica.
- **Altamente solubles en lípidos.**
- **Recalcitrantes:** la alta electronegatividad del cloro neutraliza la alta reactividad del carbono, lo que los hace de muy difícil degradación física, química y biológica.

1.3.3 Distribución de los Bifenilos Policlorados en el ambiente.

La principal fuente de exposición de los PCB's en el ambiente en general, parece ser la redistribución, derivado de su volatilización del suelo y el agua para pasar a la atmósfera, con el posterior transporte por aire y su eliminación de la atmósfera mediante la deposición húmeda o seca, para volatilizarse nuevamente. Dado que los ritmos de volatilización y degradación de los PCB's varían según los compuestos, esta redistribución produce una alteración en la composición de las mezclas de PCB's presentes en el ambiente. Los PCB's en agua se absorben en los sedimentos y en la materia orgánica, las concentraciones en los sedimentos y en la materia en suspensión son más elevadas que en las masas de agua correspondientes. Una fuerte adsorción,

en el sedimento, especialmente en el caso de los PCB's con un grado elevado de cloración, disminuye la tasa de volatilización, por lo que pueden actuar como sumideros del medio ambiente y como depósito de estos compuestos para los organismos. La baja solubilidad y la fuerte absorción de los PCB's en las partículas del suelo limitan la lixiviación (figura 2). Los compuestos con menor grado de cloración tienen una tendencia mayor a la lixiviación que los más clorados; es decir, que los bifenilos más clorados tienden a acumularse en mayor grado que los que tienen una concentración menor en cloro (IPCS, 1995).



Figura 2. Mecanismo por el cual los PCB's se introducen en el ambiente.
(Taller regional: Manejo y destrucción ambientalmente adecuados de Bifenilos Policlorados, SEMARNAT 2011).

1.3.4 Toxicidad los Bifenilos Policlorados.

La toxicidad de una sustancia se define como la capacidad de causar daño a un organismo vivo, y se define en función de la cantidad de productos químicos que han sido administrados o absorbidos, la vía de exposición y su distribución en el tiempo, el tipo y la severidad de la lesión, el tiempo requerido para producirla, la naturaleza del organismo (Programa Internacional de Seguridad Química: Principios básicos de toxicología aplicada, 1997). La Organización Mundial de la Salud (OMS o WHO, por sus siglas en inglés) ha publicado su lista más reciente en 2005 sobre el TEF (Toxic Equivalency Factor/Factor de equivalencia tóxica) de algunos COP, como lo son los PCB's (tabla 2). El TEF expresa la toxicidad de las dioxinas, furanos y PCB en los términos de la forma más tóxica de las dioxinas, la 2,3,7,8-TCDD. Un factor de toxicidad de 0,5 por ejemplo, nos indica que para un determinado compuesto el efecto tóxico producido por 10 ng

es el mismo que el producido por 5 ng de 2, 3, 7,8-TCDD (Organización Mundial de la Salud, 2005).

Tabla 2. TEF (Factor de Equivalencia Tóxica) de los PCB's. OMS, 2005.

Compuesto	WHO TEF 2005	Compuesto	WHO TEF 2005
Non-ortho-substitutedPCBs		Mono-ortho-substitutedPCBs	
3,3',4,4'-tetra CB (PCB 77)	0.0001	2,3,3',4,4'-pentaCB (PCB 105)	0.00003
3,4,4',5-tetraCB (PCB 81)	0.0003	2,3,4,4',5 panta CB(PCB 114)	0.00003
3,3',4,4',5-pentaCB (PCB 126)	0.1	2,3',4,4',5-pentaCB (PCB118)	0.00003
3,3',4,4',5,5'-hexaCB(PCB 169)	0.03	2',3,4,4',5-hexaCB (PCB 123)	0.00003
		2,3,3',4,4',5-hexaCB (PCB 156)	0.00003
		2,3,3',4,4',5-hexaCB (PCB 157)	0.00003
		2,3',4,4',5,5'-hexaCB(PCB 167)	0.00003
		2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB(PCB 189)	0.00003

Los efectos de las mezclas de los PCB's son muy variables y mientras que en algunas especies presentan efectos adversos con concentraciones de 0.1 mg L⁻¹, otras no se ven afectadas por concentraciones de 100 mg L⁻¹; Para el caso específico del agua la EPA estableció un límite de 0.0005 mg de PBC por litro de agua para beber, mientras que La Food and Droug Administration (FDA) obliga a que ciertos alimentos de consumo diario contenga no más de 0.2-3 ppm de PCB's (Tabla 3). Para el caso específico de nuestro país se ha considerado el límite que está estableciendo la EPA.

Tabla 3. Contenido límite permitido de PCB's en los alimentos. (Tomado de Miller-Pérez *et al.*, 2009).

Alimento	Leche	Aves para consumo	Huevo de gallina	Alimento para animales	Peces y mariscos	Alimento para infantes y lactantes	Agua para consumo humano
Límite de PCB (ppm*)	1.5	3.0	0.3	2.0	2.0	0.2	0.0005

*(1ppm= 1ug g⁻¹, 1mg kg⁻¹, 1mg l⁻¹)

CAPÍTULO II. Situación de los Bifenilos policlorados en México. Normativa Nacional e Internacional.

México ha tenido una participación activa en foros y convenios relacionados con la protección de la salud, el ambiente y la gestión ecológicamente racional de los productos químicos tóxicos y sus desechos peligrosos. En la tabla 4 se presentan los convenios que nuestro país ha ratificado relacionados con las sustancias peligrosas y los COP (Romero *et al.*, 2009).

Tabla 4. Normativa Internacional. Convenios.

Basilea. ¹ vigencia a partir de 5 mayo 1992	Estocolmo ² . vigencia a partir de 17 mayo 2004	Rotterdam ³ . vigencia a partir de 24 febrero 2004
<ul style="list-style-type: none"> • Proteger la salud de las personas y el ambiente de residuos peligrosos. • Disminución de generación de desechos peligrosos, restricción de movimientos fronterizos de desechos peligrosos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Acuerdo internacional que regula el tratamiento de las sustancias toxicas promovido por el PNUMA. • Enlista los 21 COP's. 	<ul style="list-style-type: none"> • Establecer un mecanismo de autorización para la importación y exportación de sustancias químicas peligrosas y plaguicidas comerciales.

¹<http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/text/BaselConventionText-s.pdf>

²<http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/mctl/ViewDetails/EventModID/871/EventID/230/xmid/6921/Default.aspx>

³<http://www.pic.int/ElConvenio/Generalidades/TextodelConvenio/tabid/1980/language/es-O/Default.aspx>

2.1 Normativa Nacional.

Con la finalidad de instrumentar los derechos constitucionales de los ciudadanos, la federación ha creado numerosas leyes, reglamentos, Normas Mexicanas (NMX) y Oficiales Mexicanas (NOM) que en su conjunto prácticamente regulan cada paso del ciclo de vida de las sustancias químicas peligrosas y toxicas, hasta su disposición final como residuos peligrosos. Las leyes con una atribución directa en la regulación de estas sustancias son: Ley General de Salud (LGS), Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) y la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR), Ley Federal del Trabajo (LFT) y la Ley Federal de Sanidad Vegetal (Tabla 5.); así como por sus respectivos reglamentos y NOM que de ellos derivan (Romero *et al.*, 2009).

Tabla 5. Leyes y reglamentos relevantes al control de sustancias químicas peligrosas (mencionan también COP's) (Tomado de Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo, situación de los contaminantes orgánicos persistentes en México 2007).

Ley	Reglamento	Sector a cargo	Aspectos relacionados a la gestión de COP
Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente(DOF 1988, última reforma 2007)	R. de Impacto Ambiental. R. de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera. R. del Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes	SEMARNAT	Regulación y control de la evaluación del impacto ambiental, calidad del aire, así como de la generación, importación, exportación y manejo integral de materiales y residuos peligrosos.
Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos.(DOF 2003; última reforma 2007).	R. de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos.	SEMARNAT	Manejo y control de los residuos con el objeto de minimizar su generación.
Ley de Aguas Nacionales (DOF 1992, última reforma 2012)	R. de la Ley de Aguas Nacionales R. Para Prevenir y Controlar la Contaminación del Mar con Vertimientos de Desechos y otras Materias.	SEMARNAT	Regular la explotación, uso o aprovechamiento de dichas aguas, su distribución y control, así como la preservación de su cantidad y calidad para lograr su desarrollo integral sustentable.
Ley General de Salud (DOF 1984, última reforma 2006).	R. de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios.	SSA	Regulación y control sanitarios de la importación, proceso y uso de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas y de los establecimientos en los que se manejan; así como de las condiciones sanitarias del agua y del manejo de los residuos sólidos.
Ley Federal de Sanidad Vegetal (DOF 1994, última reforma 2007).		SAGARPA	Uso de agroquímicos en agricultura
Ley de Caminos, Puentes y Autotransporte Federal (DOF 1993; última reforma 2005)	R. de Transporte Terrestre de Materiales y Residuos Peligrosos	SCT	Regulación y control del transporte de sustancias, materiales y residuos peligrosos.

2.2 Bifenilos Policlorados en México.

La LGEEPA y su Reglamento en Materia de residuos peligrosos, publicado en 1988, constituyeron los primeros ordenamientos en los cuales se basó la regulación y el control de los PBC's en México hasta la entrada en vigor de la LGPGIR. Publicada el 10 de Diciembre de 2001 la NOM-133-SEMARNAT-2000 (Protección Ambiental-Bifenilos Policlorados- Especificaciones de Manejo) que establece las especificaciones de protección ambiental para el manejo de equipos eléctricos, equipos contaminados y residuos peligrosos que contengan PCB's, los plazos para su eliminación, descontaminación o destrucción (PNI, 2007). La Norma establece los Límites Máximos Permisibles (LMP) de emisiones de PCB's al medio ambiente específico para procesos industriales de tratamientos (térmicos, químicos y biológicos) para equipos que contengan residuos de PCB's así como también las disposiciones de limpieza de sitios contaminados (Romero *et al.*, 2009).

En 2002 México ratificó el Convenio de Estocolmo, hecho que condujo al establecimiento de los objetivos de desempeño de México conforme al Convenio sobre COP, según se define en su Programa Nacional de Medio Ambiente, el cual estipula que los PCB's tienen que ser eliminados a más tardar en 2012. En 2009 México inició un proyecto de cuatro años, apoyado por el Fondo para el Medio Ambiente Mundial (GEF) y el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), llamado "Manejo y Destrucción Ambientalmente Adecuados de los PCB'S en México". Este proyecto se ha dedicado a evaluar la capacidad del Gobierno para la destrucción y gestión racional de PCB's, actualizar el inventario nacional de PCB's, definir los sitios para el almacenamiento, crear un sistema nacional coordinado entre los Estados para la gestión de los PCB's y trazar estrategias de comunicación de riesgos (Limón *et al.*, 2010).

CAPÍTULO III. Calidad del agua.

La calidad del agua es un atributo definido socialmente en función del uso que se le piense dar al líquido; cada uso requiere un determinado estándar de calidad (CONAGUA, 2011). Cerca del 40 por ciento de la humanidad no tiene acceso adecuado a agua segura. Se estima que las enfermedades hídricas provocan la muerte de 25 000 personas diariamente (Mackenzie y Masten, 2004). Las directrices de la OMS para el agua de consumo son quizá los estándares más importantes relativos a la calidad del agua. Se usan universalmente y son la base para legislación de algunos organismos como la EPA y la comunidad Europea (CE). Las directrices originales se publicaron en dos volúmenes en 1984. Incluyen parámetros microbiológicos, químicos y radiológicos. Los parámetros químicos incluyen 17 inorgánicos, 27 orgánicos, 33 pesticidas y 17 desinfectantes y subproductos asociados (Gray, 1996). En el mundo desarrollado hay preocupación por los posibles riesgos para la salud que puede surgir a largo plazo por la presencia de pequeñas concentraciones de impurezas en el agua para beber, en especial de compuestos potencialmente carcinógenos (Tebutt, 1995).

3.1 Monitoreo de la Calidad del Agua en México.

La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), tiene entre otras atribuciones en materia de administración del agua, el planear, regular y controlar la explotación, uso y aprovechamiento de las aguas nacionales, así como el de normar y realizar los estudios y trabajos de vigilancia de calidad del agua y los inventarios de su disponibilidad y uso, también es responsable de normar, revisar y aprobar la ejecución de proyectos hidráulicos, públicos o privados, que afecten la cantidad o calidad del recurso agua. Para preservar la calidad de las aguas Nacionales, la CONAGUA a través de la Subdirección General Técnica encomienda a la Gerencia de Calidad del Agua, su vigilancia a través del monitoreo sistemático y de la evaluación de los laboratorios públicos y privados que realizan análisis de calidad del agua. De acuerdo a Estadísticas del agua publicadas por la CONAGUA en 2011, en el año 2009, la Red Nacional de Monitoreo contaba con 1,510 sitios, distribuidos en todo el país, donde sólo se analizaban parámetros fisicoquímicos y microbiológicos por la Red Nacional de Laboratorios, la cual está constituida por 13 laboratorios ubicados en los Organismos de Cuenca y 15 en las Direcciones Locales. En 2012, se realizó un contrato para el monitoreo de 5000 sitios y se amplían los parámetros a evaluar, donde se establecen el monitoreo de algunos compuestos orgánicos en diferentes sitios al menos una vez

al año atendiendo lo que respecta al reglamento interno de la CONAGUA Artículo 56, de las atribuciones de la Gerencia de la Calidad del Agua, párrafo I:

a) Prevención y control de la contaminación del agua y sus bienes públicos inherentes; estudios de calidad del agua y proyectos de clasificación de los cuerpos de agua, así como de impacto ambiental de las obras hidráulicas;

e) Monitoreo sistemático y permanente de la calidad de las aguas nacionales, y

f) Clasificación y cuantificación de humedales;

II. Integrar, validar y proporcionar la información básica relativa a la prevención y control de la contaminación y la calidad de las aguas nacionales, necesaria para la Programación Hídrica;

III. Llevar el monitoreo sistemático y permanente de la calidad de las aguas nacionales continentales y costeras a nivel Nacional, su preservación, rehabilitación y control, conforme a la información con la que cuente la gerencia y a los informes que al respecto le proporcionen los Organismos;

IV. Elaborar y proponer estudios de calidad del agua, de clasificación de cuerpos de aguas nacionales sanitarias ambientales y de costo-beneficio o de costo-efectividad;

c) Realizar estudios de calidad del agua y proyectos de clasificación de los cuerpos de agua nacionales.

3.2 Antecedentes del marco regulatorio de la Calidad del Agua.

Durante la colonia, los pobladores españoles que arribaron a México demandaron agua para desarrollar la agricultura, la minería y el establecimiento de villas y ciudades. En principio los distintos usos del agua fueron regulados con base en la legislación castellana, la cual ordenaba que el agua fuera propiedad eminente y directa de los reyes. En el derecho castellano el uso del agua se dividía entre público y privado. El acceso público consideraba al agua como un bien común de los habitantes de una ciudad o villa y por ello podía obtenerse de manera gratuita en las fuentes públicas. Así mismo establecía el gravamen de las aguas públicas con el fin de garantizar la limpieza y reparación de las cañerías. Los usos privados de las aguas fueron otorgados a distintos grupos (pueblos de indios, órdenes religiosas e instituciones civiles) o particulares mediante concesión Real. Con la independencia de México y los diferentes movimientos sociales, políticos y culturales, la regulación de la gestión del agua evolucionó, así para el 13 de diciembre de 1910, cuando se desarrollaba una de las primeras revoluciones sociales del mundo, fue publicada una

Ley que declaraba que eran de Jurisdicción Federal: los mares territoriales, las de los esteros, lagos y lagunas que comunican con el mar; las de los ríos, lagos y cauces en general y otras corrientes cuyos lechos en su totalidad o en parte sirvan de límites entre los estados o territorios o países vecinos, y cuando se extiendan o pasen de un estado a otro; las de los afluentes directos o indirectos de estas corrientes; las de los lagos y lagunas que comunique con los ríos y lagos ya mencionados; las de los ríos, lagunas y cauces en general situados en el Distrito y territorios Federales (ANEAS,2008). Desde entonces, el manejo del agua se dio a partir de los diferentes sectores que representaban los usos; así a finales de los ochentas como producto de diversas reformas estructurales, el 16 de enero de 1989 se crea la Comisión Nacional del Agua como un Organismo Federal desconcentrado de la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos. Una de las primeras tareas de la CONAGUA fue establecer un nuevo marco jurídico en materia de agua, por lo que el 1° de diciembre de 1992, se publica la Ley de Aguas Nacionales. Actualmente, la misión de la Comisión Nacional del Agua consiste en administrar y preservar las aguas nacionales, con la participación de la sociedad, para lograr el uso sustentable del recurso.

3.3 Marco Jurídico de Calidad del Agua.

El Comité de Derechos Económicos, Sociales y Culturales (CDESC) Observación general Nº 15,¹ el punto 2 establece que el derecho humano al agua es el derecho de todos a disponer de agua suficiente, salubre, aceptable, accesible y asequible para el uso personal y doméstico. Mientras que el punto 12 inciso b, nos dice que la calidad del agua necesaria para cada uso personal o doméstico debe ser salubre, y por lo tanto, no ha de contener microorganismos o sustancias químicas o radiactivas que puedan constituir una amenaza para la salud de las personas. Cabe mencionar que existen otras organizaciones internacionales que buscan el mismo propósito, entre los que cabe destacar a el Protocolo sobre Agua y Salud del Convenio sobre la Protección y Utilización de los Cursos de Agua Transfronterizos y de los Lagos Internacionales², el cual adoptado bajo los auspicios de la Comisión Económica para Europa, persigue proteger la salud y el bienestar asegurando un suministro adecuado de agua potable segura y un saneamiento adecuado para todas las personas. La Carta Árabe de Derechos Humanos³ llama a los Estados a proporcionar a todas las personas agua potable segura y sistemas de saneamiento adecuados.

Y para nuestro país específicamente, en la CONSTITUCIÓN POLÍTICA DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS,⁴ en el Capítulo I De los Derechos Humanos y sus Garantías, se establece en Artículo 1o. En los Estados Unidos Mexicanos todas las personas gozarán de los derechos humanos

reconocidos en esta Constitución y en los tratados internacionales de los que el Estado Mexicano sea parte, así como de las garantías para su protección, cuyo ejercicio no podrá restringirse ni suspenderse, salvo en los casos y bajo las condiciones que esta Constitución establece. En el 2012 se reforma el artículo cuarto, en el reconoce el derecho de los ciudadanos a agua limpia y segura, es el Estado quien debe garantizar este derecho. Ley de Aguas Nacionales⁵ es reglamentaria del Artículo 27 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos en materia de aguas nacionales, (artículo que ha tenido importantes reformas, entre ellas la de 1960 y 1987 en las que se establece que la Nación tienen el dominio y administración de los recursos y que debe preservar el equilibrio ecológico); y tiene por objeto regular la explotación, uso o aprovechamiento de dichas aguas, su distribución y control, así como la preservación de su cantidad y calidad para lograr su desarrollo integral sustentable, y establece en su Título Séptimo: Prevención y control de la contaminación de las aguas y responsabilidad por daño ambiental; en el Artículo 86: “La Autoridad del Agua” tendrá a su cargo, en términos de Ley:

I.- Promover y, en su caso, ejecutar y operar la infraestructura federal, los sistemas de monitoreo y los servicios necesarios para la preservación, conservación y mejoramiento de la calidad del agua en las cuencas hidrológicas y acuíferos, de acuerdo con las Normas Oficiales Mexicanas respectivas y las condiciones particulares de descarga;

II. Formular y realizar estudios para evaluar la calidad de los cuerpos de agua nacionales;

X. Instrumentar en el ámbito de su competencia un mecanismo de respuesta rápido, oportuno y eficiente, ante una emergencia hidroecológica o una contingencia ambiental, que se presente en los cuerpos de agua o bienes nacionales a su cargo;

XIII. Realizar:

a. El monitoreo sistemático y permanente de la calidad del agua, y mantener actualizado el Sistema de Información de la Calidad del Agua a nivel nacional, coordinado con el Sistema Nacional de Información sobre cantidad, calidad, usos y conservación del Agua en términos de esta Ley; Además de la Ley y con objeto de regular los usos diversos, se generan Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de cumplimiento obligatorio con objeto de gravar las descargas, en los cuerpos de agua nacional que se convierten en cuerpos receptores, en la Tabla 6 se enlistan las principales NOM en materia de Calidad del Agua.

Tabla 6. Normas Oficiales Mexicanas con respecto a la Calidad del Agua en nuestro País (CONAGUA. Subdirección General de Programación. 2010).

NORMA OFICIAL MEXICANA	DESCRIPCION
NOM-001-SEMARNAT-1996	Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
NOM-002-SEMARNAT-1996	Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
NOM-003-SEMARNAT-1997	Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público
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.
NOM-179-SSA1-1998	Vigilancia y evaluación del control de calidad del agua potable en redes

¹El Comité de Derechos Económicos, Sociales y Culturales, 2002.

http://www.solidaritat.ub.edu/observatori/general/docugral/ONU_comentariogeneralagua.pdf

²Comisión Económica para Europa, Protocolo sobre Agua y Salud del Convenio sobre la Protección y Utilización de los Cursos de Agua Transfronterizos y de los Lagos Internacionales, 1999.

http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/documents/brochure_water_convention_spanish.pdf

³Carta Árabe de Derechos Humanos, Artículo 39 ,2004.

<http://ocw.um.es/cc.-juridicas/derecho-internacional-publico-1/ejercicios-proyectos-y-casos-1/capitulo8/documento-18-carta-arabe-de-derechos-humanos-de-2004.pdf>

⁴CONSTITUCION POLÍTICA DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS, TEXTO VIGENTE Última reforma publicada DOF 26-02-2012.

⁵ Ley de aguas nacionales TEXTO VIGENTE Última reforma publicada DOF 11-08-2014.

Sin embargo en ninguna de estas normas se regulan compuestos orgánicos ni PCB's en agua; además de estos instrumentos solo se aplican a las descargas industriales, se le fijan Condiciones Particulares de Descarga (CPDs) y en pocas se consideran los compuestos orgánicos.

El 13 de diciembre del 1989, se publicaron en el Diario Oficial de la Federación ACUERDO por el que se establecen los Criterios Ecológicos de Calidad del Aguas CE-CCA-001/89, cuyo objetivo era que la autoridad competente calificara la aptitud de los cuerpos de agua. La Tabla 7 expresa los valores en mg/ L para PCB's.

Tabla 7. Criterios ecológicos de la calidad del agua para Bifenilos policlorados DOF 13/12/1989.

PARÁMETROS mg/L	FUENTE DE ABASTECIMIENTO PARA USO PUBLICO URBANO	RECREATIVO CONTACTO PRIMARIO	RIEGO AGRÍCOLA	PECUARIO	PROTECCIÓN ALA VIDA ACUÁTICA	
					AGUA DULCE	AGUAS COSTERAS Y ESTUARIOS
Bifenilos Policlorados	0.0000008 (III)	N/P	N/P	N/P	0.00001	0.00003

(III) el nivel ha sido extrapolado mediante el empleo de modelo matemático, por lo que en revisiones posteriores podrá ser modificado a valores específicos.

N/P NO ESTIPULADO

Parámetro (y otros COP) que también se encuentra en la Ley Federal de Derechos, disposiciones aplicables en materia de aguas nacionales 2014, en su artículo 223, tabla de lineamientos de la calidad del agua, con un límite de 0.0005 mg L^{-1} como para fuente de abastecimiento para uso público y protección a la vida acuática.

En el marco de la Ley de Aguas Nacionales en su última reforma de del DOF 11/08/2014 señala lo siguiente:

TÍTULO SÉPTIMO Prevención y Control de la Contaminación de las Aguas y Responsabilidad por Daño Ambiental Prevención y Control de la Contaminación del Agua

ARTÍCULO 85: Es fundamental que la Federación, los Estados, el Distrito Federal y los Municipios, a través de las instancias correspondientes, los usuarios del agua y las organizaciones de la sociedad, preserven las condiciones ecológicas del régimen hidrológico, a través de la promoción y ejecución de las medidas y acciones necesarias para proteger y conservar la calidad del agua, en los términos de Ley [...]

a. Realizar las medidas necesarias para prevenir su contaminación y, en su caso, para reintegrar las

Aguas referidas en condiciones adecuadas, a fin de permitir su explotación, uso o aprovechamiento posterior, y

b. Mantener el equilibrio de los ecosistemas vitales.

ARTÍCULO 86. "La Autoridad del Agua" tendrá a su cargo, en términos de Ley:

I. Promover y, en su caso, ejecutar y operar la infraestructura federal, los sistemas de monitoreo y los servicios necesarios para la preservación, conservación y mejoramiento de la calidad del agua en las cuencas hidrológicas y acuíferos, de acuerdo con las Normas Oficiales Mexicanas respectivas.

Por lo que en términos de la legislación es necesario sentar y complementar las Normas Mexicanas de análisis en función del monitoreo de la calidad del agua en nuestro país.

CAPÍTULO IV. Revisión de métodos analíticos.

4.1 Fundamentos de cromatografía.

La cromatografía es uno de los métodos físico-químicos de separación de más amplia utilización, ya que cubre casi todos los campos de análisis de la ciencia. Según la IUPAC: “La cromatografía es un método, usado principalmente para la separación de los componentes de una muestra, en la que los componentes se distribuyen en dos fases, una de las cuales es estacionaria, mientras la otra es móvil. La fase estacionaria puede ser un sólido, un líquido retenido sobre un sólido o un gel. La fase estacionaria puede estar extendida o distribuida como una película. La fase móvil puede ser líquida o gaseosa (figura 3.) (Pérez *et al.*, 2003). Se puede decir entonces que la cromatografía se usa para la separación de sustancias complejas en sus componentes.

Fases		Estacionaria	
		Sólida	Líquida
Móvil	Gaseosa	Cromatografía Gas-sólido (CGS)	Cromatografía Gas-líquido (CGL)
	Líquida	Cromatografía de adsorción en columna y cromatografía en capa fina (TLC)	Cromatografía líquido-líquido o de partición

Figura 3. Tipos de separaciones cromatográficas (Pérez *et al.*, 2003).

4.2. Principio de análisis por Cromatografía de Gases.

La condición indispensable que tiene que cumplir una sustancia para poder ser analizada por Cromatografía de Gases (CG), es que debe ser volátil, sin descomponerse a las temperaturas de trabajo del sistema, que pueden alcanzar hasta los 400°C (Pérez *et al.*, 2003). En cromatografía de gases la muestra, que puede ser un gas o un líquido, se inyecta a un flujo de gas inerte, la fase móvil (a menudo llamado el gas portador). La muestra se lleva a través de una columna capilar donde los componentes de la muestra se separan en base a su capacidad para distribuirse entre las fases móvil y estacionaria. Un diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases típico se muestra en la figura 4.

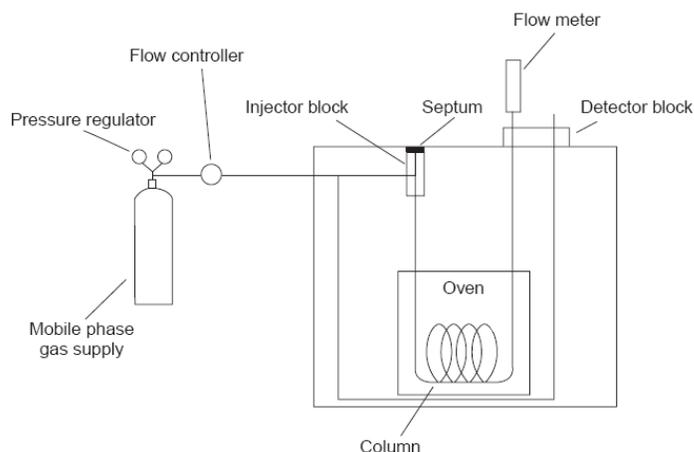


Figura 4. Esquema general de un cromatógrafo de gases (Harvey, 2000).

4.3 Fase móvil.

Las fases móviles más comunes para la Cromatografía de gases son: Helio (He), Argón (Ar), y Nitrógeno (N₂), que tiene la ventaja de ser químicamente inerte frente a la muestra y la fase estacionaria. La elección del gas portador a utilizar es a menudo determinado por el detector del instrumento (Skoog *et al.*, 2001).

4.4 Columnas Cromatográficas.

Una columna cromatográfica proporciona una ubicación para retener físicamente la fase estacionaria. La construcción de la columna también influye en la cantidad de muestra que puede ser manejada, la eficiencia de la separación, el número de analitos que se pueden separar fácilmente, y la cantidad de tiempo requerido para la separación. Tanto columnas empacadas y columnas capilares se utilizan en cromatografía de gases (Skoog *et al.*, 2001).

4.4.1 Columna empacada, se construyen a partir de vidrio, acero inoxidable, cobre o aluminio y es típicamente 2-6 m de longitud, con un diámetro interno de 2-4 mm. La columna se rellena con un soporte sólido en partículas, con diámetros de partículas que van desde 37 hasta 44 μm por 250 a 354 μm . El soporte en partículas más ampliamente utilizado es la tierra de diatomeas, que se compone de los esqueletos de sílice de diatomeas. Estas partículas son bastante porosas, con áreas de superficie de 0,5-7,5 m^2/g , lo que proporciona un amplio contacto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Cuando hidroliza, la superficie de una tierra de diatomeas que contiene grupos silanol (- SiOH), proporcionando sitios activos que absorben las moléculas de soluto en la cromatografía de gas-sólido (Skoog *et al.*, 2001).

4.4.2 Columnas Capilares, o columnas tubulares abiertas se construyen a partir de sílice fundida recubierta con un polímero protector. Las columnas pueden ser de hasta 100 m de longitud con un diámetro interno de aproximadamente 150-300 μm . Grandes columnas de calibre de 530 μm son llamadas columnas megaboro (Harvey, 2000).

Las columnas capilares son de dos tipos principales. Columnas tubulares abiertas revestidas de pared (WCOT) contienen una capa delgada de la fase estacionaria, típicamente 0,25 μm de espesor, revestido en la pared interior del capilar. En las columnas tubulares abiertas de apoyo recubierto (SCOT), una capa delgada de un soporte sólido, tal como una tierra de diatomeas, recubierto con una fase estacionaria de líquido está unido a la pared interior del capilar. Las columnas capilares proporcionan una mejora significativa en la eficiencia de separación. La presión necesaria para mover la fase móvil a través de una columna de relleno limita su longitud. La ausencia de material de embalaje permite a una columna capilar ser más larga que una columna de relleno (Skoog *et al.*, 2001).

4.5 Fase Estacionaria. La selectividad en cromatografía de gases está influenciada por la elección de la fase estacionaria. El orden de elución en CG se determina principalmente por el punto de ebullición del soluto y, en menor grado, por la interacción del soluto con la fase estacionaria. Los solutos con significativamente diferentes en puntos de ebullición se separan fácilmente. Por otro lado, dos solutos con puntos de ebullición similares se pueden separar sólo si la fase estacionaria interactúa selectivamente con uno de los solutos. En general, los solutos no polares se separan más fácilmente con una fase estacionaria no polar, y solutos polares son más fáciles de separar utilizando una fase estacionaria polar. Los principales criterios de selección de una fase estacionaria son que debe ser químicamente inerte, térmicamente estable, de baja volatilidad y de una polaridad apropiada para los solutos que se están separados (Pérez *et al.*, 2003).

4.6 Detectores para cromatografía de gases. La parte final de un cromatógrafo de gases es el detector. El detector ideal tiene varias características deseables, incluyendo bajos límites de detección, una respuesta lineal en un amplio rango de concentraciones de soluto (lo que hace más fácil el trabajo cuantitativo), la capacidad de respuesta a todos los solutos o selectividad para una clase específica de solutos, y una falta de sensibilidad a los cambios en tasa o la temperatura de flujo (Pérez *et al.*, 2003).

4.6.1 Detector de captura electrónica (ECD). El detector de captura de electrones es un ejemplo de un detector selectivo. El detector consta de un emisor beta (una partícula beta es un electrón)

tales como ^{63}Ni . Los electrones emitidos ionizan la fase móvil, que es generalmente de N_2 , lo que resulta en la producción de electrones adicionales que dan lugar a una corriente eléctrica entre un par de electrodos. Cuando un soluto con una sección de alta cruza para la captura de electrones eluye de la columna y la corriente eléctrica disminuye. Esta disminución de la corriente eléctrica sirve como la señal. El ECD es altamente selectivo hacia solutos con grupos electronegativos funcionales, tales como halógenos, y grupos nitro y es relativamente insensible a las aminas, alcoholes e hidrocarburos. Aunque su límite de detección es excelente, su rango lineal se extiende sobre sólo aproximadamente dos órdenes de magnitud (Skoog *et al.*, 2001).

4.7 Evaluación de Cromatografía de Gases (Skoog *et al.*, 2001).

4.7.1 Exactitud: La exactitud de un método cromatográfico de gas varía sustancialmente de muestra a muestra. Para las muestras de rutina, una precisión de 1-5 % es común. Para los analitos presentes en niveles muy bajos de concentración, para muestras con matrices complejas, o para muestras que requieren un procesamiento significativo antes del análisis, la precisión puede ser sustancialmente más pobre.

4.7.2 Precisión: La precisión de un análisis cromatográfico de gases incluye contribuciones de toma de muestras, preparación de muestras, y el instrumento. La desviación estándar relativa debido a la porción cromatográfica de gases del análisis es típicamente 1-5 %, aunque puede ser significativamente mayor. Las principales limitaciones a la precisión son ruido del detector y la reproducibilidad de los volúmenes de inyección.

4.7.3 Sensibilidad: La sensibilidad (la pendiente de una curva de calibración) se determina por las características del detector. De mayor interés para el trabajo cuantitativo es rango lineal del detector, es decir, el intervalo de concentraciones sobre la cual una curva de calibración es lineal

4.7.4 Selectividad: Ya que combina la separación con el análisis, la cromatografía de gases proporciona una excelente selectividad. Mediante el ajuste de las condiciones que por lo general es posible diseñar una separación tal que los analitos se eluyen por sí mismos. Selectividad adicional puede ser proporcionada mediante el uso de un detector, como el detector de captura de electrones, que no responde a todos los compuestos.

CAPÍTULO V. Justificación y problemática.

5.1 Problemática.

En nuestro país la calidad del agua se ha convertido en un tema prioritario por la relación que tiene con la salud y con el ambiente. El agua es sumidero de desechos líquidos y sólidos tóxicos con potencial carcinógeno, razón por la cual es importante monitorear su calidad y establecer límites permisibles así como las normas que establezcan los parámetros y métodos para la medición de los desechos tóxicos. Ante la problemática de la calidad del agua y la normatividad vigente (elaborada en los años 90's), que solamente incluye el monitoreo de descargas industriales en cuerpos de agua receptores, y que solo se centra en 18 parámetros fisicoquímicos (Demanda bioquímica de oxígeno, fosfatos, coliformes totales, nitratos, nitritos, grasas y aceites, pH etc.) Y 10 metales (Mercurio, arsénico, zinc, plomo etc.); los cuales son insuficientes para reflejar el estado real de la calidad del agua. Cabe destacar que en los Criterios Ecológicos de la Calidad del Agua se encuentran los límites máximos permisibles para los COP (CE-CCA-001/89 DOF 14 de Diciembre 1989), para los Bifenilos Policlorados el límite máximo $0.0000008 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que en la Ley Federal de Derechos disposiciones aplicables en materia de aguas nacionales (2009) el límite es de 0.0005 mg L^{-1} en fuentes de abastecimiento para uso público, así como para riego agrícola y protección a la vida acuática; sin embargo no existe una Norma Mexicana que establezca el método de análisis de los Bifenilos Policlorados en el agua, por lo cual es importante establecer la estandarización de un método confiable que permita la medición de este contaminante.

5.2 Justificación.

En México existen normas como es el la NOM-133-SEMARNAT-2000 PROTECCION AMBIENTAL-BIFENILOS POLICLORADOS (BPC's)-ESPECIFICACIONES DE MANEJO, y los criterios ecológicos de la calidad del agua CE-CCA-001/89 (DOF 14 de diciembre de 1989) en los que se mencionan los límites máximos permisibles de diversos contaminantes, entre ellos los PCB's; sin embargo no hay normas mexicanas de análisis en agua.

El diseño experimental que plantea en este trabajo es con la intención de proponer un método validado para medir concentraciones a nivel traza de contaminantes orgánicos persistentes, particularmente para los PCB's y proponer el método a través de la Gerencia de la Calidad del Agua para la elaboración del anteproyecto de Norma Mexicana en análisis de calidad del agua.

5.3 Objetivos.

5.3.1 Objetivo general.

- Implementar un método por cromatografía de gases para la medición de Bifenilos Policlorados (congéneres) que incluya la identificación de los más tóxicos, según el factor de equivalencia toxica más reciente de la Organización Mundial de la Salud (2005) en análisis de calidad del agua (aguas naturales, residuales y residuales tratadas) y la propuesta del método a través del Laboratorio Nacional de Referencia como anteproyecto de Norma Mexicana.

5.3.2 Objetivos particulares.

- Identificar Bifenilos Policlorados (congéneres) más tóxicos, usando un sistema de cromatografía de gases acoplado a un micro detector de captura de electrones y demostrar un límite de cuantificación $\leq 0.0005 \text{ mg L}^{-1}$ establecido en la Ley Federal de Derechos. Disposiciones aplicables en materia de agua 2009 y ratificados en 2014 (CONAGUA).

5.4 Hipótesis.

Con base en la legislación actual y las necesidades a cubrir, es imprescindible desarrollar una técnica de análisis de calidad del agua para Bifenilos Policlorados por cromatografía de gases, el método deberá ser repetible y reproducible. Sí cumple con los criterios de aceptación y rechazo del Laboratorio Nacional de Referencia, podrá ser propuesto como Anteproyecto de Norma Mexicana de análisis de calidad del agua (aguas naturales, residuales y residuales tratadas) a través de la Gerencia de la Calidad del Agua.

CAPÍTULO VI. Método.

6.1 Gabinete.

Se realizó una búsqueda de métodos estandarizados internacionalmente para la medición de los PCB's, se seleccionó el protocolo más conveniente de acuerdo al equipo e instrumentos disponibles y los niveles de medición requeridos, se realizaron las pruebas de desempeño y el análisis estadístico de los datos obtenidos conforme al Control de Calidad del Laboratorio Nacional de Referencia.

6.2 Laboratorio.

Se analizaron siete muestras sintéticas proporcionadas por el Laboratorio Nacional de Referencia con los analitos de interés, mezcla de 33 congéneres de bifenilos policlorados marca Acusstandard lote 211061111, con concentración conocida de 50 µg/L. Se adicionó como surrogado el compuesto Tetracloro- m- xileno marca Ultrascientific, lote CG 1919. Se realizó una extracción Líquido-Líquido y macro-concentración Kuderna-Danish, el extracto fue secado conforme a lo descrito por el método EPA 3510C; se limpió con una columna de Florisil marca Aldrich lote 08129DQ limpia y activada, descrito por el método ISO 17858. El extracto limpio se concentró mediante un sistema de purga de Nitrógeno, hasta que se obtuvo un volumen de 0,5 mL que se aforo a 1mL. Se realizó la extracción de las siete muestras sintéticas y un blanco al que se le dio el mismo tratamiento que las muestras sintéticas para así verificar cualquier interferencia durante la extracción. Las muestras así como la curva de calibración se instrumentaron en el Cromatógrafo de Gases con micro detector de captura de electrones (GC/µEDC) marca Agilent modelo 6890, con software chem station ver. B.04.02; Columna cromatográfica que se utilizó fue una SPB-5 30m X 0.32mm X 0.25µm, marca Supelco, las condiciones de operación del equipo se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones Cromatográficas.

Gas acarreador (N₂)	20 PSI
Temperatura de programa	40°C por 2 min.; 15°C/min hasta 160°C; 5 °C/min hasta 270 y mantener 10 min.
Temperatura del inyector	225°C
Temperatura del detector	300°C
Solvente	Hexano
Tipo de detector	CAPTURA DE ELECTRONES
Tipo de inyección	splittles

La identificación de los congéneres se realizó de la siguiente manera: se inyectó una concentración conocida de estándares individuales que se encuentran en el estándar de la mezcla de 33 congéneres, se instrumentó en el cromatógrafo conforme a las condiciones antes descritas. De esta forma se obtuvo el tiempo de retención para algunos congéneres; debido a que no se contaban con los 33 congéneres individuales para identificarlos, el resto se identificó en un cromatógrafo de gases/masas (CG/MS), (un detector de trampa de iones; los iones atrapados se expulsan hacia el detector multiplicador y es posible un barrido en función de la relación masa/carga, mediante el cual se identifica el analito en base a sus iones característicos, que se encuentra en una base de datos de un software de análisis). Sin embargo esto no condiciona al método a utilizar un CG/MS, los estándares individuales se pueden comprar por separado (El LNR no conataba con los 33 congéneres individuales), ya que la intención del método es que queda ser reproducible por todos laboratorios cuenten o no con un CG/MS.

Los disolventes y reactivos utilizados durante la extracción cumplen con los requerimientos de calidad del LNR, pureza mayor o igual al 99% o grado pesticida, así como la cristalería utilizada es clase A y se encontraba verificada y/o calibrada.



Figura 5. Material de cristalería para la extracción líquido-líquido.



Figura 6. Disolventes utilizados (Hexano y Acetona Grado HPLC o pesticida) para extracción y limpieza de material respectivamente.

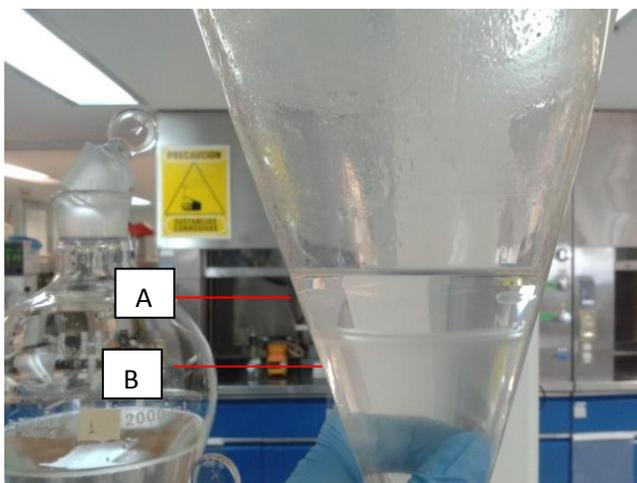


Figura 7. Separación de las fases, orgánica (A) e inorgánica (B).

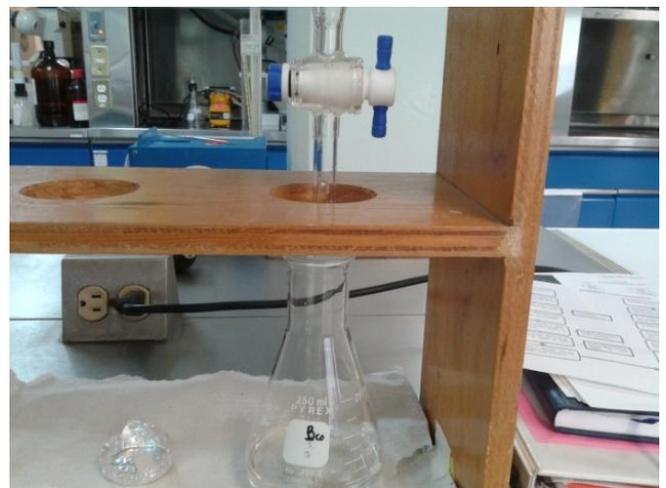


Figura 8. Fase orgánica se colecta en matraz erlenmeyer.



Figura 9. Macro-concentración con equipo Kuderna-Danish.



Figura 10. Micro-concentración mediante purga de Nitrógeno.



Figura 11. Matraces y viales utilizados para el aforo de las siete muestras control.



Figura 12. **A.** Elaboración de la Curva de Calibración, Estándar (E) y surrogado (S) **.B.** Aforo del punto de la Curva de calibración.



Figura 13.A. Cromatógrafo de gases con micro detector de captura de electrones. B. Instrumentación de las muestras sintéticas en el CG.

CAPÍTULO VII. Resultados. Evaluación del desempeño del método.

La Tabla 9 muestra los resultados de los límites de cuantificación alcanzados para cada uno de los congéneres identificados. Se inyectaron alícuotas de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 y 50 µg/L a partir del estándar de 1000 µg/L. Se ajustó para cada congenero las alícuotas de forma tal que el intervalo de trabajo arrojara la mejor sensibilidad y que el límite de cuantificación se encontrara por debajo del primer punto o alícuota de la curva de calibración o intervalo de trabajo. Para el cálculo se utilizó el formato proporcionado por control de calidad del LNR, que utiliza el método de mínimos cuadrados (ver Anexo I apartado D. Curvas de calibración)

Tabla 9. Resultados de curva de calibración (cromatogramas ver Anexo I apartado B y D).

Congéneres Detectados	RT(tiempo de retención)	Intervalo de trabajo	Limite Practico de Cuantificación µg/L	Sensibilidad r
1 4-clorobifenilo	15.794	5- 50 µg/L	0.97	0.999
2 2,2'-Diclorobifenilo	15.914	10- 50 µg/L	11.50	0.998
3 2,2',6-Triclorobifenilo	17.991	10- 50 µg/L	7.77	0.999
4 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	18.23	10- 50 µg/L	4.62	0.999
5 2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenilo	20.092	10- 50 µg/L	10.60	0.998
6 2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo	21.31	15- 50 µg/L	13.70	0.997
7 3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo	21.655	15- 50 µg/L	11.49	0.998
8 2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo	22.508	15- 50 µg/L	4.41	0.999
9 2,3',4,4',5'-Pentaclorobifenilo	22.592	15- 50 µg/L	8.27	0.999
10 3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	22.974	15- 50 µg/L	7.08	0.999
11 2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenilo	23.177	15- 50 µg/L	10.18	0.998
12 2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo	23.512	10- 50 µg/L	15.55	0.997
13 2,2',3,3',4,4',5-Heptaclorobifenilo	24.677	15- 50 µg/L	12.86	0.998
14 2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo	25.003	15- 50 µg/L	10.32	0.998
15 2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	25.396	15- 50 µg/L	8.70	0.999
16 3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	26.179	15- 50 µg/L	9.60	0.998
17 2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	26.383	15- 50 µg/L	10.36	0.998
18 2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo	26.81	15- 50 µg/L	9.43	0.999
19 2,2',3,4,5,6,6'-Heptaclorobifenilo	27.524	15- 50 µg/L	5.53	0.999
20 2,2',3,4,5,5',6-Heptaclorobifenilo	27.827	15- 50 µg/L	8.08	0.999
21 2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	28.85	15- 50 µg/L	8.45	0.999
22 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octaclorobifenilo	29.351	15- 50 µg/L	7.71	0.999
23 2,3,3',4,4',5,5',6-Octaclorobifenilo	30.284	15- 50 µg/L	4.86	0.999
24 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonaclorobifenilo	31.395	15- 50 µg/L	6.64	0.999
25 Decaclorobifenilo	32.451	15- 50 µg/L	5.47	0.999

Los resultados del **porcentaje de recuperación** que se obtuvo de las siete muestras control durante todo el proceso de extracción y concentración hasta el momento de la instrumentación se pueden observar en la Tabla 10. A las siete muestras control se les resto el resultado del blanco, en el que solo se muestra interferencia en los tiempos de retención 18.23 al 21.655, 26.383, 27.524, 27.827 y 28.85, estas interferencias fueron menores a 5 µg/L, por lo cual al restar sobre las muestras control los porcentajes de recuperación se encuentran dentro del criterio de aceptación y rechazo del LNR para análisis cromatográficos, que comprende un rango de: 60% - 142% de recuperación.

Tabla 10. Resultado de porcentajes de recuperación.

Congéneres	%R							
	RT	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6	MC7
4-clorobifenilo	15.794	86.61	84.16	84.66	84.03	85.41	85.34	87.97
2,2'-Diclorobifenilo	15.914	89.36	86.32	87.08	86.42	87.91	87.69	86.10
2,2',6-Triclorobifenilo	17.991	87.73	84.69	85.34	84.44	85.69	86.08	86.17
<u>2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo</u>	18.23	73.28	71.09	71.43	70.37	72.00	72.54	71.75
<u>2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenilo</u>	20.092	84.19	81.69	82.04	81.45	83.35	82.72	84.07
2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo	21.31	81.53	79.36	79.66	79.06	81.39	81.94	82.53
<u>3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo</u>	21.655	81.97	80.54	80.78	79.86	81.44	81.96	82.54
<u>2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo</u>	22.508	87.56	85.76	86.20	86.05	87.90	87.41	86.91
2,3',4,4',5'-Pentaclorobifenilo	22.592	89.28	87.02	86.66	86.24	87.09	88.22	89.73
<u>3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo</u>	22.974	88.25	85.99	85.96	86.03	87.14	87.58	89.49
2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenilo	23.177	89.10	86.98	87.05	86.51	87.96	88.41	86.62
2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo	23.512	87.71	85.25	85.45	85.20	86.40	87.01	84.88
2,2',3,3',4,4',5-Heptaclorobifenilo	24.677	87.63	85.53	86.40	85.57	86.70	87.55	87.07
<u>2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo</u>	25.003	89.69	87.57	87.82	87.84	88.63	89.31	89.12
<u>2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo</u>	25.396	89.94	87.56	88.16	87.74	88.83	89.30	87.48
<u>3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo</u>	26.179	88.09	85.89	85.74	86.81	88.15	88.34	87.19
2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	26.383	87.21	84.97	85.17	85.37	86.76	87.02	84.77
2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo	26.81	89.78	87.26	87.61	87.57	88.45	88.90	87.55
2,2',3,4,5,6,6'-Heptaclorobifenilo	27.524	90.68	82.97	83.19	83.02	84.06	84.36	82.88
2,2',3,4,5,5',6-Heptaclorobifenilo	27.827	85.93	83.59	83.57	83.51	84.48	84.77	86.91
<u>2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo</u>	28.85	80.78	78.44	78.57	77.93	79.07	79.38	79.31
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octaclorobifenilo	29.351	89.81	87.09	87.28	87.00	88.04	88.36	88.45
2,3,3',4,4',5,5',6-Octaclorobifenilo	30.284	89.34	86.40	86.45	85.97	87.16	87.42	89.87
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonaclorobifenilo	31.395	89.09	86.31	86.00	85.74	86.55	86.87	87.77
Decaclorobifenilo	32.451	89.24	85.73	84.43	85.40	86.17	86.51	84.13

RT Tiempo de Retención

MC Muestra Control

El **porcentaje (%) de Recuperación**: representa control de calidad de la exactitud, para obtener estos resultados, se utilizó la siguiente fórmula estipulada en control de calidad analítica del LNR.

$$\%R = \frac{C1 \times 100}{C2}$$

C1=valor obtenido

C2=valor esperado

Criterio de aceptación y rechazo: 60% - 142% conforme a lo establecido en el control de calidad analítica del LNR.

La **Repetibilidad** del método representa la precisión, en condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempos cortos (ISO 3534-1). Se aprecia el porcentaje de repetibilidad obtenido para este método en la Tabla 11. En función de lo establecido por el control de calidad analítica del LNR los resultados se encuentran en el criterio de aceptación y rechazo que corresponde a: ≤ 20 %.

Tabla 11. Repetibilidad del Método. Columna extrema derecha.

Congéneres	RT	[µg/L]							bco	media arit	S	%RSD
		MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6	MC7				
4-clorobifenilo	15.794	43.30408	42.07861	42.33013	42.0163	42.70374	42.66978	43.98603	0.00000	42.726953	0.707696	1.6563225
2,2'-Diclorobifenilo	15.914	44.67796	43.15958	43.53972	43.21107	43.95372	43.84628	43.05003	0.00000	43.634051	0.576048	1.3201807
2,2',6-Triclorobifenilo	17.991	43.86313	42.34407	42.67169	42.22218	42.84387	43.03847	43.08553	0.00000	42.866991	0.547321	1.2767890
2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	18.23	36.64161	35.54740	35.71254	35.18630	35.99945	36.27184	35.87662	7.39355	35.890823	0.477307	1.3298867
2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenilo	20.092	42.09320	40.84324	41.02196	40.72459	41.67330	41.36113	42.03493	1.54272	41.393193	0.558065	1.3482037
2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo	21.31	40.76465	39.67947	39.83077	39.52945	40.69693	40.97144	41.26674	2.56127	40.391350	0.695155	1.7210480
3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo	21.655	40.98555	40.27193	40.38810	39.92932	40.72007	40.97878	41.27035	2.50775	40.649157	0.472817	1.1631663
2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo	22.508	43.77974	42.87951	43.09937	43.02661	43.94844	43.70681	43.45613	0.00000	43.413801	0.416663	0.9597471
2,3',4,4',5'-Pentaclorobifenilo	22.592	44.6422	43.51168	43.32776	43.11753	43.54358	44.10806	44.86553	0.00000	43.873763	0.675663	1.5400166
3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	22.974	44.12333	42.99348	42.97885	43.01422	43.56863	43.78755	44.74598	0.00000	43.601720	0.673315	1.5442385
2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenilo	23.177	44.54829	43.48936	43.52476	43.25684	43.98080	44.20604	43.30940	0.00000	43.759356	0.492256	1.1249164
2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo	23.512	43.85742	42.62265	42.72508	42.60079	43.19915	43.50405	42.44205	0.00000	42.993027	0.534978	1.2443359
2,2',3,3',4,4',5-Heptaclorobifenilo	24.677	43.81331	42.7663	43.19753	42.78597	43.34949	43.77670	43.53416	0.00000	43.317637	0.429223	0.9908740
2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo	25.003	44.84419	43.78426	43.90778	43.9197	44.31607	44.65581	44.56020	0.00000	44.284001	0.419000	0.9461658
2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	25.396	44.97157	43.77783	44.07916	43.86888	44.41451	44.64885	43.73897	0.00000	44.214253	0.475464	1.0753644
3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	26.179	44.04463	42.9429	42.87057	43.40415	44.07355	44.17096	43.59463	0.00000	43.585913	0.539875	1.2386455
2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	26.383	43.60534	42.48678	42.58677	42.68323	43.37976	43.51043	42.38306	1.07442	42.947910	0.527148	1.2274129
2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo	26.81	44.88784	43.62859	43.80599	43.78735	44.22506	44.44843	43.77686	0.00000	44.080017	0.459307	1.0419852

2,2',3,4,5,6,6'-Heptaclorobifenilo	27.524	45.34006	41.48332	41.59292	41.50826	42.03078	42.17880	41.44211	2.66149	42.225179	1.403549	3.3239627
2,2',3,4,5,5',6-Heptaclorobifenilo	27.827	42.96624	41.79592	41.78594	41.75671	42.24199	42.38699	43.45534	1.28238	42.341304	0.657165	1.5520659
2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	28.85	40.39030	39.21809	39.28255	38.96255	39.53486	39.68831	39.65641	3.89460	39.533296	0.458553	1.1599155
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octaclorobifenilo	29.351	44.90637	43.54304	43.64029	43.50182	44.01953	44.17892	44.22449	0.00000	44.002066	0.498440	1.1327645
2,3,3',4,4',5,5',6-Octaclorobifenilo	30.284	44.66902	43.20073	43.22698	42.98353	43.58098	43.70927	44.93660	0.00000	43.758159	0.757749	1.7316749
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonaclorobifenilo	31.395	44.54435	43.154407	43.00097	42.86954	43.27573	43.43635	43.88416	0.00000	43.452215	0.583460	1.3427632
Decaclorobifenilo	32.451	44.62222	42.86493	42.21725	42.69849	43.0858	43.25609	42.06299	0.00000	42.972539	0.846474	1.9698015

Donde:

RT = Tiempo de retención

MC = Muestra control

S = Desviación estándar

MED ARIT = Media aritmética

% RDS = Porcentaje de recuperación

Para obtener el **porcentaje de Repetibilidad** se utilizó la siguiente fórmula conforme a lo descrito en control de calidad analítica para pruebas de desempeño iniciales.

$$\%R = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

s=desviación estándar de los 7 datos
 \bar{x} =media aritmética de los 7 datos

Criterio de aceptación y rechazo: ≤20 % conforme a lo establecido en el control de calidad analítica del LNR.

El sesgo es el error sistemático total en contraste con el error aleatorio. Puede existir uno o más componentes del error sistemático que contribuyen al sesgo. Una mayor diferencia sistemática con respecto al valor de referencia aceptado se refleja por un valor de sesgo mayor (ISO 3534-1).

Para evaluar el sesgo se utilizó el coeficiente de asimetría de Pearson, que evalúa el grado de distorsión o inclinación que adopta la distribución de los datos respecto a su valor promedio tomado como centro de gravedad.

Formula de Coeficiente de asimetría de Pearson es:

$$A_K = \frac{3(\bar{X} - M_e)}{S}$$

Donde:

\bar{X} = media aritmética

M_e = mediana

S= Desviación estándar

Tabla 12. Coeficiente de asimetría de Pearson.

Grado de asimetría	Valor del sesgo
Simetría perfecta	Cero. Promedio es igual a la mediana
Simetría positiva	Positivo. Promedio mayor a la mediana
Simetría negativa	Negativo. Promedio menor a la mediana

Los resultados del sesgo de las muestras control se aprecian en los datos de la Tabla 13.

De manera complementaria y con lo que señala las pruebas iniciales de desempeño de control de calidad analítica, se construyeron los gráficos control de exactitud, que verifican los errores sistemáticos que presentan por la interferencia de la matriz. En donde se pueden localizar los límites control (media +/- 2s) y los límites alarma (media +/-3s) (Ver Anexo I, apartado E).

Tabla 13. Resultados del Sesgo para las muestras control del método.

Congénere	RT	SESGO
4-clorobifenilo	15.794	0.24236
2,2'-Diclorobifenilo	15.914	0.49127
2,2',6-Triclorobifenilo	17.991	0.12673
2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	18.23	0.08927
2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenilo	20.092	0.17236
2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo	21.31	-1.31876
3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo	21.655	-0.44994
2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo	22.508	-0.30477
2,3',4,4',5'-Pentaclorobifenilo	22.592	1.46604
3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	22.974	0.14743
2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenilo	23.177	1.42972
2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo	23.512	1.50257
2,2',3,3',4,4',5-Heptaclorobifenilo	24.677	-0.22263
2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo	25.003	-0.22961
2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	25.396	0.85238
3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	26.179	-0.04844
2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	26.383	1.50629
2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo	26.81	1.78983
2,2',3,4,5,6,6'-Heptaclorobifenilo	27.524	1.35141
2,2',3,4,5,5',6-Heptaclorobifenilo	27.827	0.45338
2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	28.85	-0.01023
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octaclorobifenilo	29.351	-0.10511
2,3,3',4,4',5,5',6-Octaclorobifenilo	30.284	0.70147
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonaclorobifenilo	31.395	0.90744
Decaclorobifenilo	32.451	0.38138

Cumpliendo con el criterio de aceptación y rechazo del LNR, en el que el sesgo debe ser: $\leq 40\%$

El sesgo también es correcto si se reporta en % de la diferencia de la recuperación, dato que se refleja en el % de recuperación de la Tabla 10, la diferencia es menor al 40%. Se puede notar que el 48% de los datos presentan una simetría perfecta, mientras que el 52 % presentan tanto positiva como negativa, lo cual lo invalida los datos o el método, ya que comparando los resultados en los gráficos control de exactitud se aprecia que los resultados no tocan los límites alarma.

Análisis de resultados

- Los resultados estadísticos que solicita el LNR para las pruebas iniciales de desempeño de un método muestran que los porcentajes de recuperación y de repetibilidad están acordes por lo establecido en el control de calidad analítica, con lo respecta al sesgo hay datos en los que se muestra tanto un valor positivo como negativo, lo cual no implica que el método no es el adecuado, sin embargo tampoco invalida los datos o el método; ya que cada compuesto o congénere es de naturaleza o comportamiento particular interpretando de esta manera dichas variaciones, así como también pueden influir otros factores como la columna o las condiciones del equipo utilizado.
- La sensibilidad alcanzada para pruebas cromatográficas fue en su mayoría la requerida por control de calidad analítica del LNR, a excepción de dos compuestos: 2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo donde $r=0.997$ y 2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo donde $r=0.997$, en este último el límite de cuantificación práctico fue el más alto con un dato de 15.55 $\mu\text{g/L}$.
- Con este método se esperaba alcanzar un límite de cuantificación de $\leq 0.0005 \text{ mg L}^{-1}$ ($0.5 \mu\text{g L}^{-1}$), objetivo que no pudo ser alcanzado ya que como se muestra en la Tabla 8, los límites van en de 5.47 a un máximo de 15.55 $\mu\text{g L}^{-1}$, lo que representa en mg L^{-1} un rango de 0.00547 a 0.01555; lo cual no implica que el método y/o el equipo utilizado (cromatógrafo de gases con micro detector de captura de electrones) no sea el adecuado, sino que depende de la habilidad y experiencia del analista, así como de la naturaleza o comportamiento de los congéneres utilizados, son compuestos semivolátiles que deben manipularse bajo condiciones muy específicas, ya que cualquier cambio en la temperatura del ambiente o una inadecuada manipulación puede provocar variaciones en los resultados.
- De la lista de la OMS de los PCB's más tóxicos (referidos en la **Tabla 2**), los que se lograron identificar mediante este método fueron los siguientes:
 - ❖ 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo
 - ❖ 2,3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo
 - ❖ 3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo
 - ❖ 2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo
 - ❖ 3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo
 - ❖ 2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo
 - ❖ 2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo
 - ❖ 3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo
 - ❖ 2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo

- Como recomendación en relación al estándar utilizado (Mezcla de 33 congéneres de bifenilos policlorados marca Acusstandard) es que se debe mantener siempre a temperaturas bajas, ya que al alcanzar la temperatura ambiente puede haber volatilización de ciertos compuestos de la mezcla de congéneres.

Conclusiones

- El método es apto para su propuesta como anteproyecto de Norma Mexicana en análisis de calidad del agua.
- El uso de estándar interno ayuda a disminuir errores y mejora la cuantificación de los analitos; para este caso se utilizó el método de estándar externo que corresponde al uso únicamente de la curva de calibración.
- El método del estándar interno permite que varíen las condiciones de operación entre cada analito y no requiere de repetibilidad en las inyecciones. El estándar interno debe ser un compuesto que no esté presente en la muestra problema y que no produzca ningún efecto interferente. Así al añadir el estándar interno al analito de interés, antes de la instrumentación, aparecerán en el cromatograma los picos correspondientes al analito y el del estándar interno; al conocer esta relación, podrá calcularse la cantidad de analito existente en el problema, lo cual permite que pueda seguir siendo optimizado.
- El método que sugiere este trabajo se realizó considerando las condiciones de operación de los laboratorios del País, ya que plantear un método que requiere equipo más sofisticado implicaría que no se pudiera proponer como anteproyecto de norma, porque no se podría llevar a cabo en todos los laboratorios que se dedican al análisis de calidad ambiental.
- En cuanto al tema y método de anteproyecto de Norma Mexicana, el documento con la propuesta fue enviado por la Gerencia de la Calidad del Agua a la Gerencia de Normatividad, el trabajo fue publicado en el Programa Nacional de Normalización del 2014 (DOF 11 de Abril de 2014), para este 2015 no se encuentra debido a que está siendo revisado por el grupo de trabajo correspondiente en las juntas de normas; cuando el equipo considere y con las revisiones pertinentes de la COTEMARNET será sometido a consulta pública.

CAPITULO VIII. Proceso para anteproyecto de Norma.

En el caso de la CONAGUA, en el Reglamento interno se establece que en caso de Normas de Calidad del Agua, le corresponde a la Subdirección General Técnica a través de la Gerencia de Calidad del Agua coordinar la generación de anteproyectos de normas mexicanas de calidad del agua. Para lo cual convoca un grupo interinstitucional donde participan Instituciones de Educación, Dependencias de Gobierno Federal y Estatal, Laboratorio Públicos y Privados que realizan análisis de calidad del agua, Centro Nacional de Metrología, proveedores de insumos, equipos, etc. Y todo aquel que declare su interés en participar. Los Anteproyectos de Normas una vez aprobados por el Grupo de trabajo, se envían a el Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales (COTEMARNAT) para su visto bueno , una vez superado este proceso, se envía a la Dirección de General de Normas con el correspondiente formato. Después se publica en el Diario Oficial de la Federación a consulta pública por un periodo de 90 días, pasado este periodo, se revisan los comentarios por el grupo de trabajo y el comité y de no haber objeción, se publica en el DOF para su declaratoria de vigencia. Para el caso de la propuesta de este trabajo como anteproyecto de norma, el Laboratorio Nacional de Referencia envió a través de la Gerencia un documento con el título del anteproyecto para que se considere su propuesta en el Programa Nacional de Normalización.

2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano

CONAGUA
COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA

SUBDIRECCIÓN GENERAL TÉCNICA
GERENCIA DE CALIDAD DEL AGUA

MEMORÁNDUM No. B00.05.04.-0328

México, D.F., a 2 de abril del 2013.

COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA
RECIBIDO
15 ABR. 2013
17:14 Con C.D.
SUBDIRECCIÓN GENERAL DE AGUA POTABLE
DRENAJE Y SANEAMIENTO
GERENCIA DE NORMATIVIDAD

ING. JOSÉ DE JESÚS CAMACHO CAMACHO
GERENTE DE NORMATIVIDAD
SUBDIRECCIÓN GENERAL DE AGUA POTABLE
DRENAJE Y SANEAMIENTO
PRESENTE

Me refiero a los Anteproyectos de Norma Mexicana de Análisis de Calidad del Agua que fueron propuestos por esta Gerencia a mi cargo para su inclusión en el Programa Nacional de Normalización 2013.

Al respecto, envío en archivo electrónico los siete Anteproyectos de Norma Mexicana desarrollados por el Laboratorio Nacional de Referencia con objeto de actualizar y enriquecer las Normas Mexicanas de análisis de agua para proveer de procedimientos homogéneos en la medición de calidad del agua; lo que además atiende la necesidad actual del enfoque ecosistémico necesario para el desarrollo de instrumentos de política pública. A continuación se describen, con objeto de que una vez formalizado el PNN 2013 y sean puestos a disposición del Grupo de Trabajo Interinstitucional para su análisis.

- 1-. Análisis de agua - Medición de Compuestos Orgánicos en sedimentos de aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.
- 2-. Análisis de agua - Medición de Carbono Orgánico Total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.
- 3-. Análisis de agua - Medición de Bifenilos Policlorados en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.
- 4-. Análisis de agua - Medición de Nitratos y Nitritos en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, mediante Análisis por Inyección de Flujo (FIA) acoplado a UV/VIS - Método de prueba.
- 5-. Análisis de agua - Medición de Cromo Hexavalente en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, mediante Análisis por Inyección de Flujo (FIA) acoplado a UV/VIS - Método de prueba.
- 6-. Análisis de agua - Medición de Ortofosfatos en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, mediante Análisis por Inyección de Flujo (FIA) acoplado a UV/VIS - Método de prueba.

Continúa atrás

Juntos cuidamos el agua

Av. San Bernabé 549, San Jerónimo Lídice Del. Magdalena Contreras, C.P.10200 México, D.F.

CONAGUA

COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA

**SUBDIRECCIÓN GENERAL TÉCNICA
GERENCIA DE CALIDAD DEL AGUA**

MEMORÁNDUM No. B00.05.04.-0328

- 7.- Análisis de agua - Medición de Metales en sedimentos de aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.
- 8.- Análisis de agua - Cuantificación de Plancton en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba

Sin otro particular, reciba las seguridades de mi más alta y distinguida consideración.

**ATENTAMENTE
EL GERENTE**

Enrique Mejía Maravilla

ING. ENRIQUE MEJÍA MARAVILLA

Anexo: El que se indica

C.c.e.p.- DR. FELIPE I. ARRÉQUIN CORTÉS - Subdirector General Técnico - Presente.
ING. SERGIO SAMUEL VOLANTIN ROBLES - Subgerente de Normas Mexicanas - Presente.
DR. JESÚS GARCÍA CABRERA - Subgerente de la Red Nacional de Medición de la Calidad del Agua - Presente.
ING. PEDRO ANDRÉS SÁNCHEZ GUTIÉRREZ - Comunicación y Negociación en Asuntos Internacionales - Presente.
I.Q. VALIA MARITZA GOYTIA LEAL - Jefa de Proyecto Operación Laboratorio Nacional de Referencia - Presente.
Q. MARGARITA LOBATO CALLEROS - Jefa de Proyecto de la Red Nacional de Laboratorios - Presente.
Minutario
VMGL

"Juntos cuidamos el agua"

Av. San Bernabé 549, San Jerónimo Lidice Del. Magdalena Contreras, C.P.10200 México, D.F.

Figura 14. Documento en el que se inscribe el Anteproyecto en el Programa Nacional de Normalización .

COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES

PRESIDENTE: ING. CUAUHTÉMOC OCHOA FERNÁNDEZ
DIRECCIÓN: BOULEVARD ADOLFO RUIZ CORTINES, NO. 4209, QUINTO PISO, ALA "A", COL. JARDINES EN LA MONTAÑA, DELEG. TLALPAN, C.P. 14210, MÉXICO, D.F.
TELÉFONO: 56 28 06 13
FAX: 56 28 06 56
CORREO ELECTRÓNICO: cotemamat@semarnat.gob.mx

Fundamento legal: Artículos 51-A, 51-B y 66 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, 47 y 69 de su Reglamento y artículo 21 fracciones VIII y IX del Reglamento Interior de la Secretaría de Economía.

I. Temas a ser iniciados y desarrollados como normas

A. Temas nuevos

1. Requisitos y especificaciones de sustentabilidad para la selección del sitio, diseño, construcción, operación y abandono del sitio de desarrollos inmobiliarios turísticos en el Golfo de California.

Fecha estimada de inicio y terminación: enero a noviembre de 2014.

Año en que se inscribió por primera vez: Programa Nacional de Normalización del año 2013.

33. Análisis de agua - Medición de Bifenilos Policlorados en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba.

Objetivo: Establece el método para la medición de Bifenilos Policlorados en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

Justificación: Se requiere contar con una Norma Mexicana para la medición de bifenilos policlorados en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, a fin de contar con un procedimiento homogéneo, mediante el cual se determine la calidad del agua. Lo que además atiende la necesidad actual del enfoque ecosistémico necesario para el desarrollo de instrumentos de política pública.

Figura 15. Fragmento del Programa Nacional de Normalización, DOF 11 DE ABRIL DE 2014.⁶

⁶Disponible en:

<http://www.economia.gob.mx/comunidad-negocios/competitividad-normatividad/normalizacion/nacional/procesos-de-normalizacion/programa-nacional-de-normalizacion-y-suplemento>

Literatura citada:

- Asociación Nacional de empresas de agua y saneamiento, A.C. (ANEAS). 2008. El Agua potable en México: Historia reciente, Actores, Procesos y Propuestas. México, D.F. (impreso)
- Gray, N.F.1996.Calidad del agua potable. Problemas y soluciones. Acribia, S.A., España.
- CONAGUA, 2011. Estadísticas del agua en México. SEMARNAT, MEXICO, D.F
- Harvey, D.2002. Modern analytical chemistry. Mc Graw Hill, Estados Unidos.
- Limón, A.M., Ramírez, F.A 2010."Experiencia de México, un solo inventario no es suficiente". PEN magazine- PNUMA. Noviembre, pp.66-67.
- Mackenzie, L.D. y Master, S.J. 2004. Ingeniería y Ciencias Ambientales. Mc Graw Hill, España.
- Perk, Vander M. 2006. Soil and water contamination from molecular to catchment scale. Taylor and Francis, London.
- Plan nacional de implementación del convenio de Estocolmo (PNI). 2007. Secretaria del medio ambiente y recursos naturales. México. (Impreso)
- Programa internacional de seguridad de sustancias Químicas. 1997. Seguridad Química. Principios básicos de toxicología aplicada: La naturaleza de los peligros químicos. Módulo de capacitación N° 1 del IPCS, 2da ed. (Impreso)
- Romero, T., Cortinas de Nava C. y Gutiérrez Avedoy V.J. 2009. Diagnóstico Nacional de los contaminantes orgánicos persistentes en México. Secretaria del medio ambiente y recursos naturales, México.
- Skoog, D.A., Holler J.F. y Nieman T. A. 2001. Principios de análisis instrumental. Mc Graw Hill, España.
- Tebbutt, T.H.Y. 1995. Fundamentos de Control de la calidad del agua. Limusa, México.
- Taller regional: Manejo y destrucción ambientalmente adecuados de Bifenilos Policlorados, 2011, SEMARNAT.

Cibergrafía citada:

- Arbeli, Z. 2009. Biodegradación de compuestos orgánicos persistentes (COP): El caso de los Bifenilos Policlorados (PCB).Acta Biológica Colombiana 14:55-86. [En línea].Disponible en : <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/actabiol/article/.../9769/10301>
- Carta Árabe de Derechos Humanos, Artículo 39 ,2004. [En línea]. Disponible en: <http://ocw.um.es/cc.-juridicas/derecho-internacional-publico-1/ejercicios-proyectos-y-casos-1/capitulo8/documento-18-carta-arabe-de-derechos-humanos-de-2004.pdf>
- Comisión Económica para Europa, Protocolo sobre Agua y Salud del Convenio sobre la Protección y Utilización de los Cursos de Agua Transfronterizos y de los Lagos Internacionales, 1999. [En línea]. Disponible en: [http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/documents/brochure_water_convention_s](http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/documents/brochure_water_convention_spanish.pdf)
panish.pdf

- CONSTITUCION POLITICA DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS, Diario Oficial de la Federación 5 de febrero de 1917 (última reforma publicada DOF 26-02-2012). [En línea]. Disponible en :[http:// www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/1.pdf](http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/1.pdf)
- Convenio de Basilea.[En línea].Disponible en: <http://www.basel.int/Portals/4/Basel%20Convention/docs/text/BaselConventionText-s.pdf>
- Convenio de Estocolmo. [En línea]. Disponible en: <http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/mctl/ViewDetails/EventModID/871/EventID/230/xmid/6921/Default.aspx>
- Convenio de Rotterdam. [En línea]. Disponible en: <http://www.pic.int/ElConvenio/Generalidades/TextodelConvenio/tabid/1980/language/es-O/Default.aspx>
- Criterios ecológicos de la calidad del agua. Diario Oficial de la Federación 13 de Diciembre de 1989. [En Línea]. Disponible en: http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4837548&fecha=12/13/1989
- El Comité de Derechos Económicos, Sociales y Culturales, 2002. [En línea]. Disponible en:http://www.solidaritat.ub.edu/observatori/general/docugral/ONU_comentariogeneralagua.pdf
- LEY DE AGUA NACIONALES, Diario Oficial de la Federación 1 de Diciembre 1992 (última reforma publicada DOF 11-08-2014). [En línea]. Disponible en : <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/16.pdf>
- LEY FEDERAL SOBRE METROLOGÍA Y NORMALIZACIÓN, Diario Oficial de la federación 1° de Julio de 1992(última reforma publicada DOF 09-04-2012). [En Línea]. Disponible en : <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/130.pdf>
- Lopera, P. E. y Aguirre C.J. 2006. Purificación de aceites aislantes contaminados con Bifenilos Policlorados (PCB's). *Dyna* 73:75-88. [En línea]. Disponible en: <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/src/inicio/ArtPdfRed.jsp>
- Miller, P.C., Sánchez, I.E., Mucio, R.S, Mendoza, S.J., León, M.2009. Los contaminantes ambientales Bifenilos Policlorinados (PCB) y sus efectos sobre el Sistema Nervioso y la salud. *Salud Mental* 32:335-346. [En línea]. Disponible en: <http://www.scielo.org.mx/scielo>
- Programa Nacional de Normalización y Suplemento. Diario Oficial de la Federación, 11 de Abril de 2014. [En línea]. Disponible en : <http://www.economia.gob.mx/comunidad-negocios/competitividad-normatividad/normalización/nacional/procesos-de-normalizacion/programa-nacional-de-normalizacion-y-suplemento>
- Programa internacional de seguridad química en el marco del programa inter-organizacional del manejo de productos químicos. (1995). CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES. Informe de evaluación sobre: DDT, aldrina, dieldrina, endrina, clordano, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex,toxafeno, bifenilospoliclorados, dioxinas y furanos. [En línea]. Disponible en: http://www.who.int/ipcs/assessment/en/pes_95_39_2004_05_13.pdf

- Nom-133-semanart-2000. Protección Ambiental-Bifenilos Policlorados (BPCs)-Especificaciones de manejo. [En línea]. Disponible en: <http://www.semanart.gob.mx/leyes y normas/normas>
- Ruiz, A. y Graciela M. L. 2005. Biodegradación de Bifenilos Policlorados (BPC's) por Microorganismos. Acta Universitaria 15:19-28. [En línea]. Disponible en: <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=41615202>
- World Health Organization. 2005. Toxic Equivalency Factor. [En línea]. Disponible en: <http://ww.who.int/ipcspublications/cicad/en/pdf>

Literatura consultada:

- ISO 3534-1 Statistics. 2006. Vocabulary and symbols Part 1: General statistical terms and terms used in probability. International standard.
- ISO 17858. Water quality. 2007. Determination of dioxin like polychlorinated biphenyls, method using gas chromatography/mass spectrometry. International standard.
- Métodos analíticos adecuados a su propósito: Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. 1988. EURACHEM.
- Method 3510C. Separatory funnel liquid-liquid extraction. 1996. EPA 3600, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio.
- Method 8082A. Chlorinated Biphenyls by gas chromatography. 2007. EPA 8000, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio.
- Method 3665A. Sulfuric acid/permanganate cleanup. 1996. EPA3600, Environmental Protection Agency, office of research and development, Cincinnati, Ohio, December.

Anexo I.

- A. Tabla de curva de calibración software *chem station*.
 - B. Cromatogramas curvas de calibración.
 - C. Cromatogramas de muestras control.
 - D. Calculo de curva de calibración, limites de detección y cuantificación.
 - E. Gráficos control de exactitud.
-

A. Tabla de curva de Calibración.

Method C:\Chem32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M

=====
Calibration Table
=====

A1

Calib. Data Modified : 19/08/2013 10:01:33 a.m.

Rel. Reference Window : 5.000 %
Abs. Reference Window : 0.000 min
Rel. Non-ref. Window : 5.000 %
Abs. Non-ref. Window : 0.000 min
Uncalibrated Peaks : not reported
Partial Calibration : Yes, identified peaks are recalibrated
Correct All Ret. Times: No, only for identified peaks

Curve Type : Linear
Origin : Included
Weight : Equal

Recalibration Settings:
Average Response : Average all calibrations
Average Retention Time: Floating Average New 75%

Calibration Report Options :
Printout of recalibrations within a sequence:
 Calibration Table after Recalibration
 Normal Report after Recalibration
If the sequence is done with bracketing:
 Results of first cycle (ending previous bracket)

Signal 1: ECD1 A,

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [ng/ul]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
12.714	1 1	50.00000	1709.53955	2.92476e-2	1
	2	50.00000	1738.49988	2.87604e-2	
	3	50.00000	1809.36536	2.76340e-2	
	4	50.00000	1736.16724	2.87991e-2	
14.789	1 1	50.00000	2738.87671	1.82557e-2	I1
	2	50.00000	2771.58057	1.80402e-2	
	3	50.00000	2869.80615	1.74228e-2	
	4	50.00000	2745.14282	1.82140e-2	
15.794	1 1	5.00000	153.67900	3.25353e-2	1
	2	10.00000	307.35060	3.25361e-2	
	3	25.00000	762.45780	3.27887e-2	
	4	50.00000	1536.78137	3.25355e-2	
15.914	1 1	10.00000	60.43277	1.65473e-1	1
	2	15.00000	118.58626	1.26490e-1	
	3	25.00000	198.21487	1.26126e-1	
	4	50.00000	405.52826	1.23296e-1	
17.991	1 1	10.00000	123.56300	8.09304e-2	1
	2	15.00000	208.28308	7.20174e-2	
	3	25.00000	318.41495	7.85139e-2	
	4	50.00000	633.14771	7.89705e-2	
18.230	1 1	10.00000	104.67764	9.55314e-2	1
	2	15.00000	149.41118	1.00394e-1	
	3	25.00000	245.31876	1.01908e-1	

Instrument 1 19/08/2013 12:36:03 p.m. VGL

Page 1 of 3

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [ng/ul]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name	A2
20.092	1 1	50.00000	478.70917	1.04448e-1	1	
	2	10.00000	210.46190	4.75145e-2		
	3	15.00000	293.80667	5.10540e-2		
	4	25.00000	475.40219	5.25871e-2		
	4	50.00000	889.28979	5.62246e-2		
21.310	1 1	15.00000	362.82285	4.13425e-2	1	
	2	25.00000	576.89496	4.33354e-2		
	3	30.00000	637.08746	4.70893e-2		
	4	50.00000	1057.53467	4.72798e-2		
21.655	1 1	15.00000	279.24994	5.37153e-2	1	
	2	20.00000	339.18616	5.89647e-2		
	3	25.00000	445.60513	5.61035e-2		
	4	50.00000	825.49720	6.05696e-2		
22.510	1 1	15.00000	384.91785	3.89694e-2	1	
	2	20.00000	565.25031	3.53826e-2		
	3	30.00000	869.23230	3.45132e-2		
	4	50.00000	1415.17444	3.53313e-2		
22.595	1 1	15.00000	366.70313	4.09050e-2	1	
	2	20.00000	538.09717	3.71680e-2		
	3	30.00000	824.61108	3.63808e-2		
	4	50.00000	1340.57760	3.72974e-2		
22.974	1 1	15.00000	601.96472	2.49184e-2	1	
	2	20.00000	882.42938	2.26647e-2		
	3	30.00000	1334.55945	2.24793e-2		
	4	50.00000	2210.42847	2.26200e-2		
23.179	1 1	15.00000	312.54117	4.79937e-2	1	
	2	20.00000	475.79849	4.20346e-2		
	3	30.00000	728.63306	4.11730e-2		
	4	50.00000	1196.81714	4.17775e-2		
23.514	1 1	10.00000	538.63678	1.85654e-2	1	
	2	20.00000	853.20924	2.34409e-2		
	3	30.00000	1221.58020	2.45584e-2		
	4	50.00000	2023.55290	2.47090e-2		
24.679	1 1	15.00000	481.28595	3.11665e-2	1	
	2	20.00000	757.24487	2.64115e-2		
	3	30.00000	1052.64500	2.84996e-2		
	4	50.00000	1716.24231	2.91334e-2		
25.005	1 1	15.00000	825.11298	1.81793e-2	1	
	2	20.00000	1065.09326	1.87777e-2		
	3	30.00000	1605.08313	1.86906e-2		
	4	50.00000	2867.84302	1.74347e-2		
25.399	1 1	15.00000	586.77411	2.55635e-2	1	
	2	20.00000	766.11389	2.61058e-2		
	3	30.00000	1152.88599	2.60217e-2		
	4	50.00000	2037.80432	2.45362e-2		
26.181	1 1	15.00000	1052.17139	1.42562e-2	1	
	2	20.00000	1454.02112	1.37550e-2		
	3	30.00000	2030.48657	1.47748e-2		
	4	50.00000	3614.11816	1.38346e-2		
26.387	1 1	15.00000	657.62390	2.28094e-2	1	
	2	20.00000	923.27185	2.16621e-2		
	3	30.00000	1291.16809	2.32348e-2		
	4	50.00000	2311.29590	2.16329e-2		
26.814	1 1	15.00000	683.87689	2.19338e-2	1	
	2	20.00000	953.39185	2.09777e-2		
	3	30.00000	1323.24463	2.26715e-2		
	4	50.00000	2342.10669	2.13483e-2		

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [ng/ul]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
27.527	1 1	15.00000	647.40039	2.31696e-2	1
	2	20.00000	830.95508	2.40687e-2	
	3	30.00000	1234.84814	2.42945e-2	
	4	50.00000	2128.94336	2.34858e-2	
27.831	1 1	15.00000	654.29517	2.29254e-2	1
	2	20.00000	843.73956	2.37040e-2	
	3	30.00000	1383.55087	2.16833e-2	
	4	50.00000	2263.54297	2.20893e-2	
28.851	1 1	15.00000	782.88824	1.91598e-2	1
	2	20.00000	1076.36951	1.85810e-2	
	3	30.00000	1484.36877	2.02106e-2	
	4	50.00000	2572.55322	1.94359e-2	
29.355	1 1	15.00000	653.94958	2.29375e-2	1
	2	20.00000	833.57660	2.39930e-2	
	3	30.00000	1244.19556	2.41120e-2	
	4	50.00000	2179.53320	2.29407e-2	
30.285	1 1	15.00000	712.44263	2.10543e-2	1
	2	20.00000	897.93011	2.22734e-2	
	3	30.00000	1343.07031	2.23369e-2	
	4	50.00000	2276.57446	2.19628e-2	
31.399	1 1	15.00000	769.65759	1.94892e-2	1
	2	20.00000	969.95215	2.06196e-2	
	3	30.00000	1417.84106	2.11589e-2	
	4	50.00000	2432.53345	2.05547e-2	
32.456	1 1	15.00000	668.07330	2.24526e-2	1
	2	20.00000	844.73220	2.36761e-2	
	3	30.00000	1241.05774	2.41729e-2	
	4	50.00000	2098.00854	2.38321e-2	

A3

=====
 Peak Sum Table
 =====
 No Entries in table
 =====

Figura 16. A1-A3. Tabla de curva de calibración, software de equipo chem station.

B.CROMATOGRAMAS DE CURVA DE CALIBRACIÓN

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\102F0201.D
 Sample Name: BCO

```
=====
Acq. Operator   : VGL                      Seq. Line :    2
Acq. Instrument : Instrument 1             Location  : Vial 102
Injection Date  : 14/08/2013 01:24:55 p.m. Inj       :    1
                                                Inj Volume: 2 µl
Method         : C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\BIFENILOS
                SEP2013.M (Sequence Method)
Last changed   : 14/08/2013 12:22:39 p.m. by VGL
Method Info    : pcbs septiembre 2013
=====
```

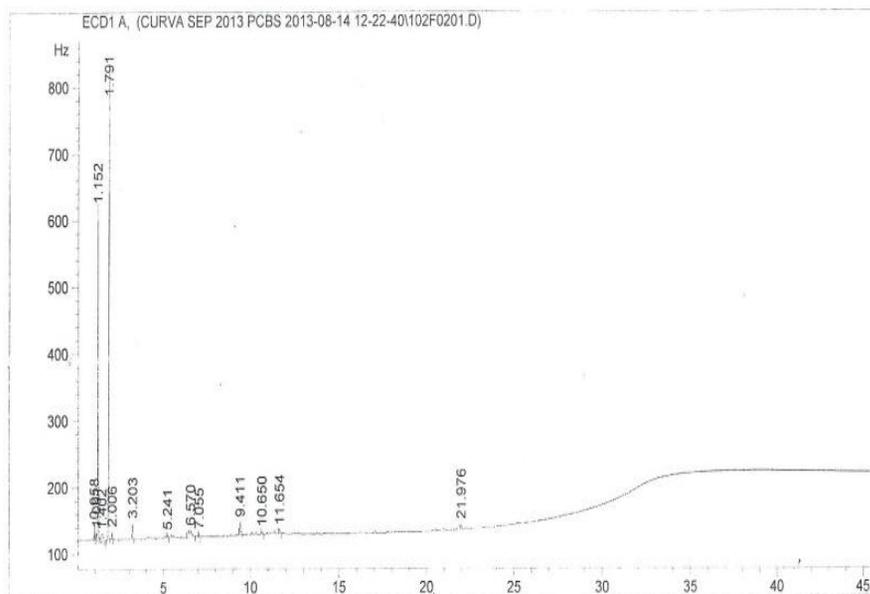


Figura 17. Blanco de curva de calibración

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\106F0601.D
 Sample Name: 10 ppb

```
=====
Acq. Operator   : VGL                      Seq. Line :    6
Acq. Instrument : Instrument 1             Location  : Vial 106
Injection Date  : 14/08/2013 05:29:37 p.m. Inj       :    1
                                                Inj Volume: 2 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\BIFENILOS
                SEP2013.M
Last changed   : 14/08/2013 12:22:39 p.m. by VGL
Analysis Method: C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed   : 15/08/2013 04:19:09 p.m. by VGL
                (modified after loading)
Method Info    : pcbs septiembre 2013
=====
```

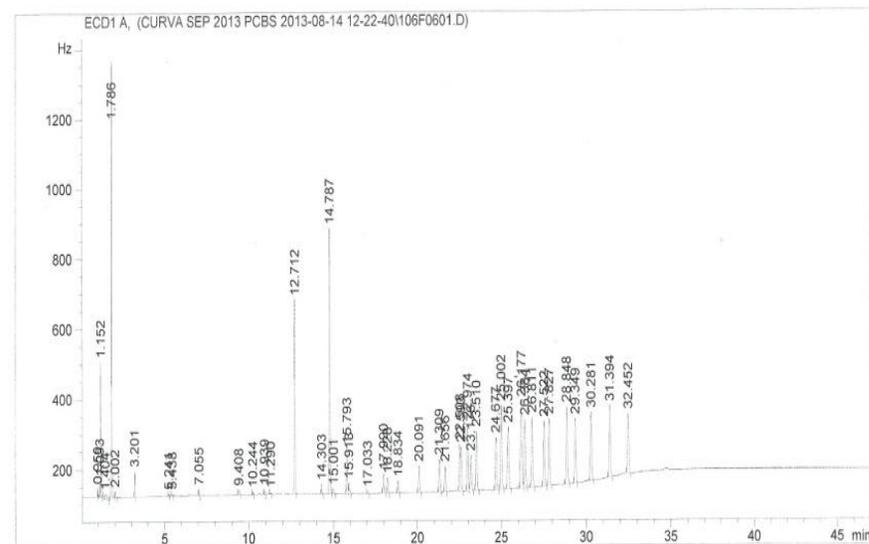


Figura 18. Cromatograma inyección de 10 ppb

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\107F0701.D
 Sample Name: 15 ppb

```
=====
Acq. Operator   : VGL                               Seq. Line :    7
Acq. Instrument : Instrument 1                       Location  : Vial 107
Injection Date  : 14/08/2013 06:30:39 p.m.         Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 2 µl
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\BIFENILOS
                : SEP2013.M
Last changed    : 14/08/2013 12:22:39 p.m. by VGL
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed    : 15/08/2013 04:19:09 p.m. by VGL
                : (modified after loading)
Method Info     : pcbs septiembre 2013
=====
```

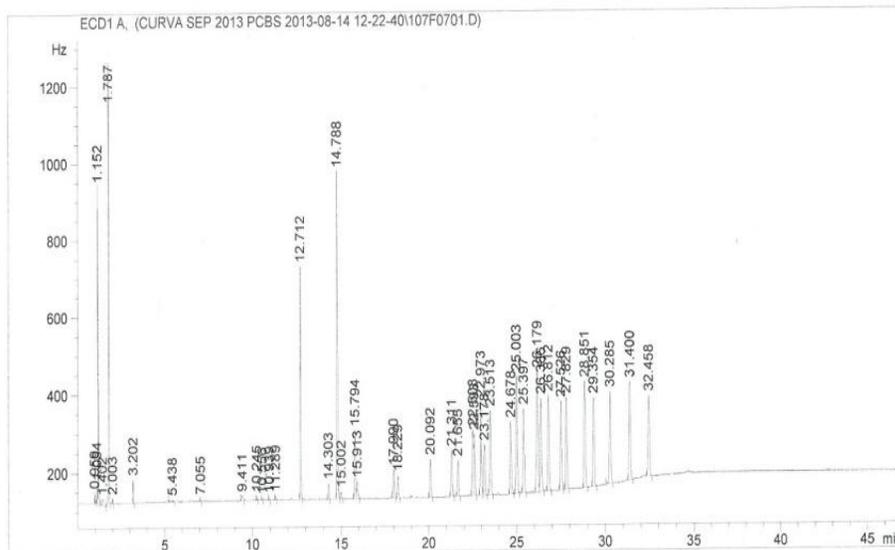


Figura 19. Cromatograma inyección de 15 ppb

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\108F0801.D
 Sample Name: 20 ppb

```
=====
Acq. Operator   : VGL                               Seq. Line :    8
Acq. Instrument : Instrument 1                       Location  : Vial 108
Injection Date  : 14/08/2013 07:31:32 p.m.         Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 2 µl
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\BIFENILOS
                : SEP2013.M
Last changed    : 14/08/2013 12:22:39 p.m. by VGL
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed    : 15/08/2013 04:19:09 p.m. by VGL
                : (modified after loading)
Method Info     : pcbs septiembre 2013
=====
```

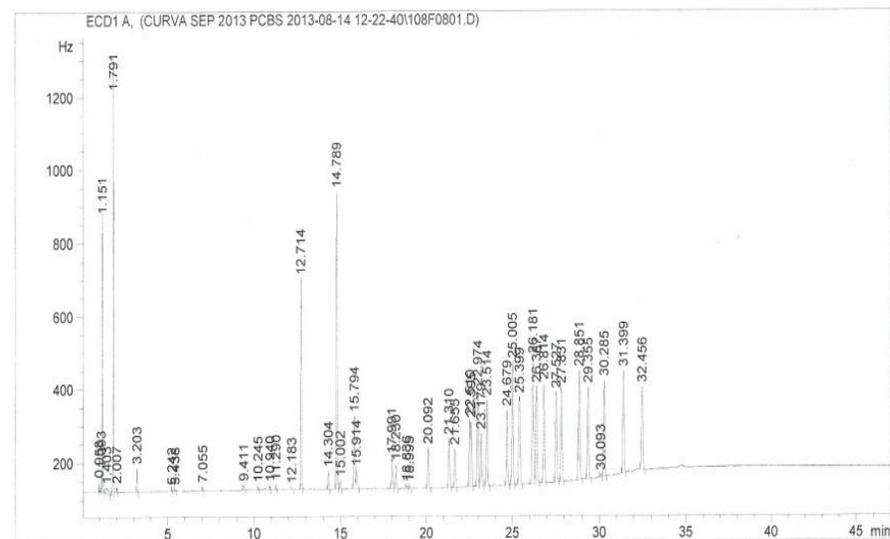


Figura 20. Cromatograma de inyección 20 ppb

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\101F0901.D
 Sample Name: 25 ppb

```
=====
Acq. Operator   : VGL                      Seq. Line :    9
Acq. Instrument : Instrument 1              Location  : Vial 101
Injection Date  : 14/08/2013 08:32:27 p.m. Inj       :    1
                                           Inj Volume: 2 µl
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\BIFENILOS
                  SEP2013.M
Last changed    : 14/08/2013 12:22:39 p.m. by VGL
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed    : 15/08/2013 04:19:09 p.m. by VGL
                  (modified after loading)
Method Info     : pcbs septiembre 2013
=====
```

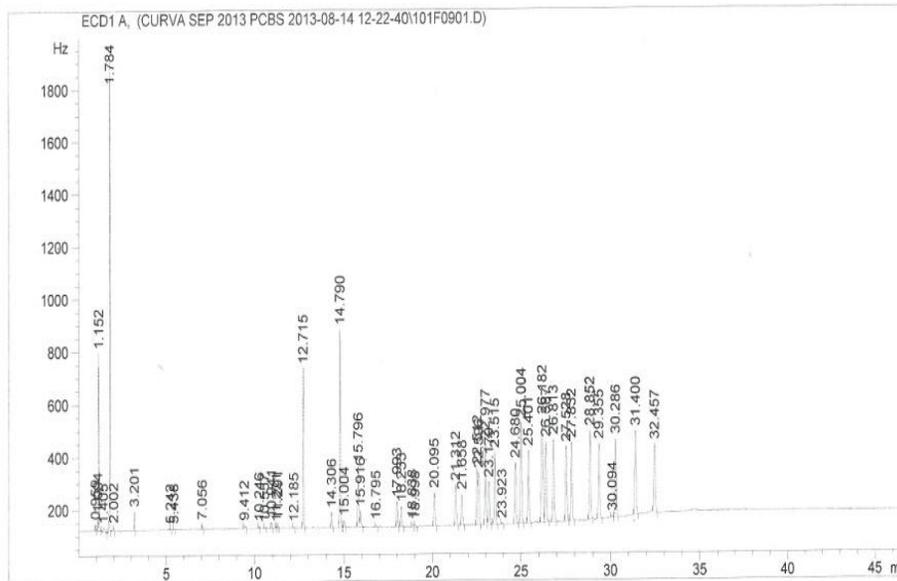


Figura 21. Cromatograma de inyección de 25 ppb

Data File C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\102F1001.D
 Sample Name: 30 ppb

```
=====
Acq. Operator   : VGL                      Seq. Line :   10
Acq. Instrument : Instrument 1              Location  : Vial 102
Injection Date  : 14/08/2013 09:33:02 p.m. Inj       :    1
                                           Inj Volume: 2 µl
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\CURVA SEP 2013 PCBS 2013-08-14 12-22-40\BIFENILOS
                  SEP2013.M
Last changed    : 14/08/2013 12:22:39 p.m. by VGL
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed    : 15/08/2013 04:19:09 p.m. by VGL
                  (modified after loading)
Method Info     : pcbs septiembre 2013
=====
```

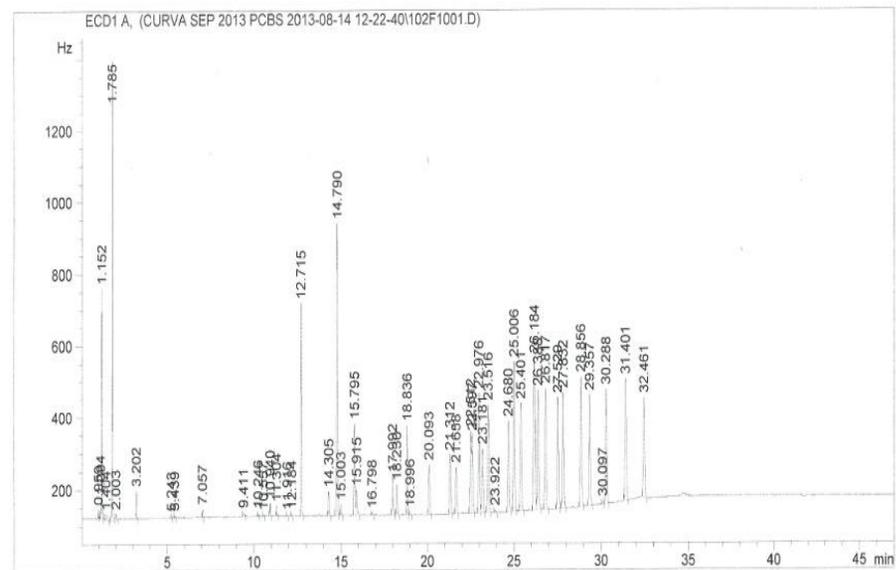


Figura 22. Cromatograma de inyección de 30 ppb

C. Cromatogramas de Muestras Control

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSCBTESIS 2013-08-15 17-26-37\101F0101.D
 Sample Name: MC 1

```
=====
Acq. Operator   : VGL                               Seq. Line :    2
Acq. Instrument : Instrument 1                       Location  : Vial 102
Injection Date  : 15/08/2013 05:27:49 p.m.         Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 2 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\MCPSCBTESIS 2013-08-15 17-26-37\BIFENILOS.M
Last changed   : 15/08/2013 04:32:46 p.m. by VGL
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed   : 19/08/2013 12:56:38 p.m. by VGL
                (modified after loading)
Method Info    : pcbs septiembre 2013
```

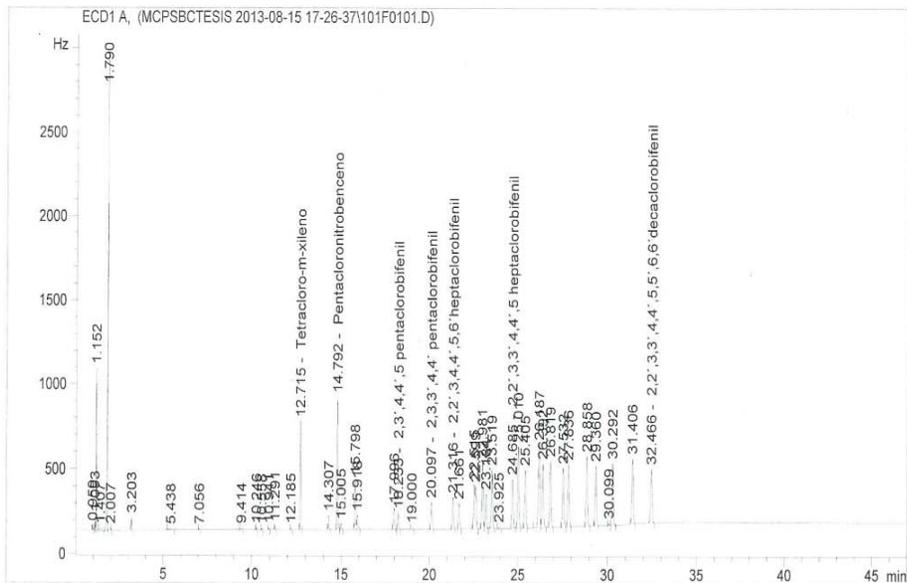


Figura 24. Cromatograma de Muestra Control 1.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSCBTESIS 2013-08-15 17-26-37\101F0102.D
 Sample Name: MC 2

```
=====
Acq. Operator   : VGL                               Seq. Line :    3
Acq. Instrument : Instrument 1                       Location  : Vial 103
Injection Date  : 15/08/2013 06:28:25 p.m.         Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 2 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\MCPSCBTESIS 2013-08-15 17-26-37\BIFENILOS.M
Last changed   : 15/08/2013 04:32:46 p.m. by VGL
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed   : 19/08/2013 12:56:38 p.m. by VGL
                (modified after loading)
Method Info    : pcbs septiembre 2013
```

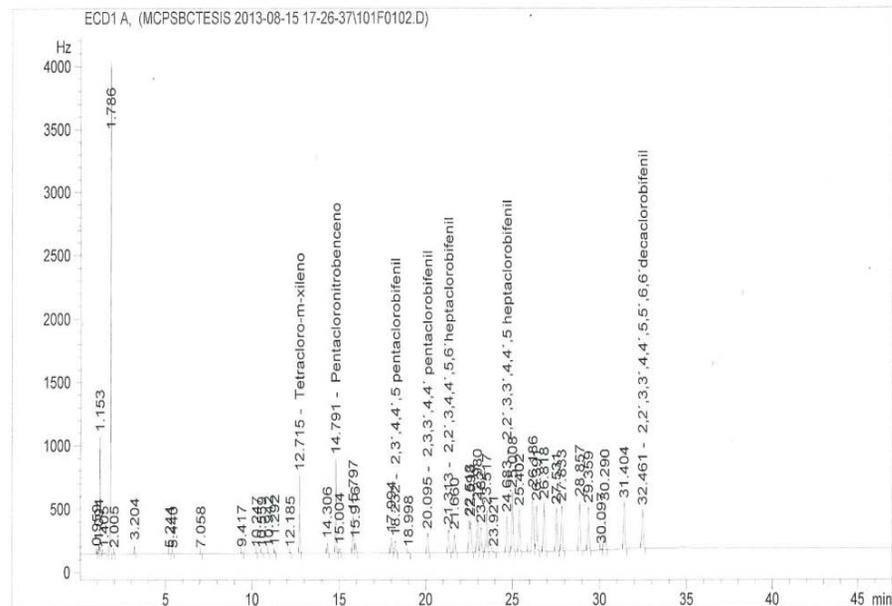


Figura 25. Cromatograma de Muestra control 2.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSPCTESIS 2013-08-15 17-26-37\101F0103.D
 Sample Name: MC 3

```
=====
Acq. Operator   : VGL                               Seq. Line : 4
Acq. Instrument : Instrument 1                       Location  : Vial 104
Injection Date  : 15/08/2013 07:28:47 p.m.         Inj       : 1
                                                    Inj Volume: 2 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\MCPSPCTESIS 2013-08-15 17-26-37\BIFENILOS.M
Last changed   : 15/08/2013 04:32:46 p.m. by VGL
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed   : 19/08/2013 12:56:38 p.m. by VGL
                (modified after loading)
Method Info    : pcbs septiembre 2013
```

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSPCTESIS 2013-08-15 17-26-37\101F0104.D
 Sample Name: MC4

```
=====
Acq. Operator   : VGL                               Seq. Line : 5
Acq. Instrument : Instrument 1                       Location  : Vial 105
Injection Date  : 15/08/2013 08:29:03 p.m.         Inj       : 1
                                                    Inj Volume: 2 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\MCPSPCTESIS 2013-08-15 17-26-37\BIFENILOS.M
Last changed   : 15/08/2013 04:32:46 p.m. by VGL
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed   : 19/08/2013 12:56:38 p.m. by VGL
                (modified after loading)
Method Info    : pcbs septiembre 2013
```

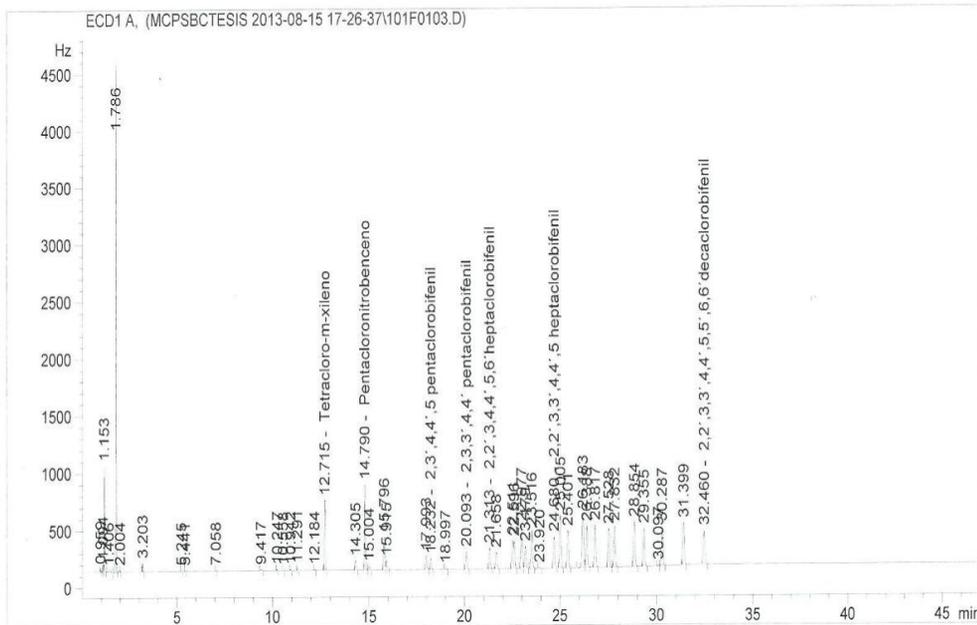


Figura 26. Cromatograma de Muestra control 3.

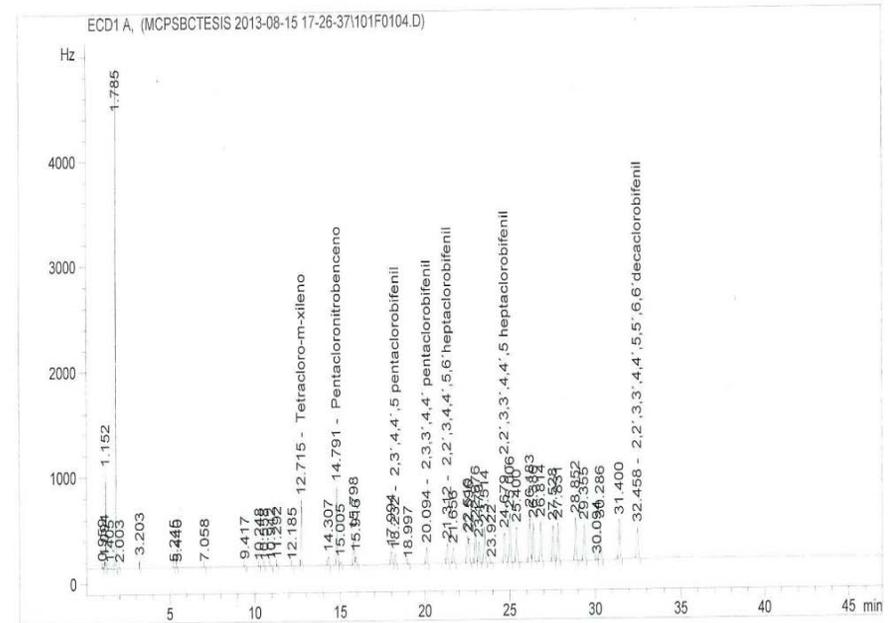


Figura 27. Cromatograma de Muestra Control 4.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSCBTESIS 2013-08-15 17-26-37\101F0105.D
 Sample Name: MC5

```
=====
Acq. Operator   : VGL                      Seq. Line   :    6
Acq. Instrument : Instrument 1              Location    : Vial 106
Injection Date  : 15/08/2013 09:29:12 p.m. Inj         :    1
                                           Inj Volume  : 2 µl

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\MCPSCBTESIS 2013-08-15 17-26-37\BIFENILOS.M
Last changed   : 15/08/2013 04:32:46 p.m. by VGL
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed   : 19/08/2013 12:56:38 p.m. by VGL
                                           (modified after loading)
Method Info    : pcbs septiembre 2013
```

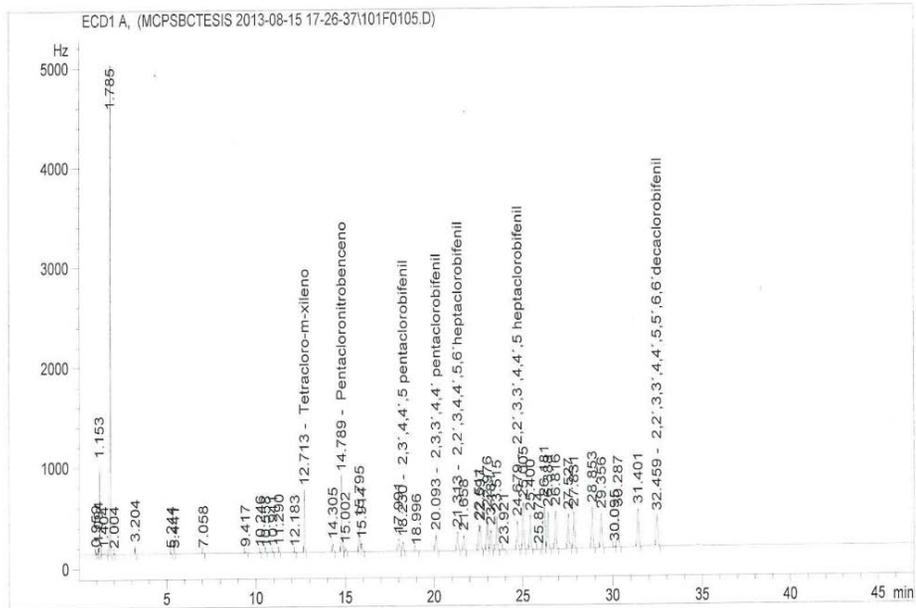


Figura 28. Cromatograma de Muestra Control 5.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPSCBTESIS 2013-08-15 17-26-37\101F0106.D
 Sample Name: MC6

```
=====
Acq. Operator   : VGL                      Seq. Line   :    7
Acq. Instrument : Instrument 1              Location    : Vial 107
Injection Date  : 15/08/2013 10:29:08 p.m. Inj         :    1
                                           Inj Volume  : 2 µl

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\MCPSCBTESIS 2013-08-15 17-26-37\BIFENILOS.M
Last changed   : 15/08/2013 04:32:46 p.m. by VGL
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed   : 19/08/2013 12:56:38 p.m. by VGL
                                           (modified after loading)
Method Info    : pcbs septiembre 2013
```

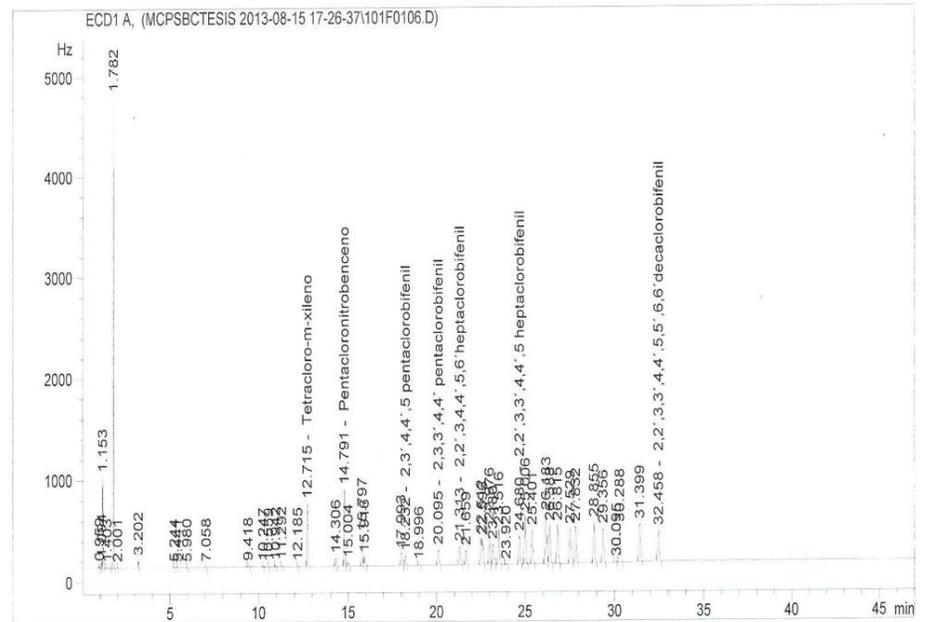


Figura 29. Cromatograma de Muestra Control 6.

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MCPBC 2013-08-15 16-32-46\101F0101.D
 Sample Name: MC7

```
=====
Acq. Operator   : VGL                               Seq. Line :    8
Acq. Instrument : Instrument 1                       Location  : Vial 108
Injection Date  : 15/08/2013 04:34:29 p.m.         Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 2 µl

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\MCPBC 2013-08-15 16-32-46\BIFENILOS.M
Last changed   : 15/08/2013 04:32:46 p.m. by VGL
Analysis Method: C:\CHEM32\1\METHODS\BIFENILOS SEP2013.M
Last changed   : 19/08/2013 01:02:56 p.m. by VGL
Method Info    : pcbs septiembre 2013
=====
```

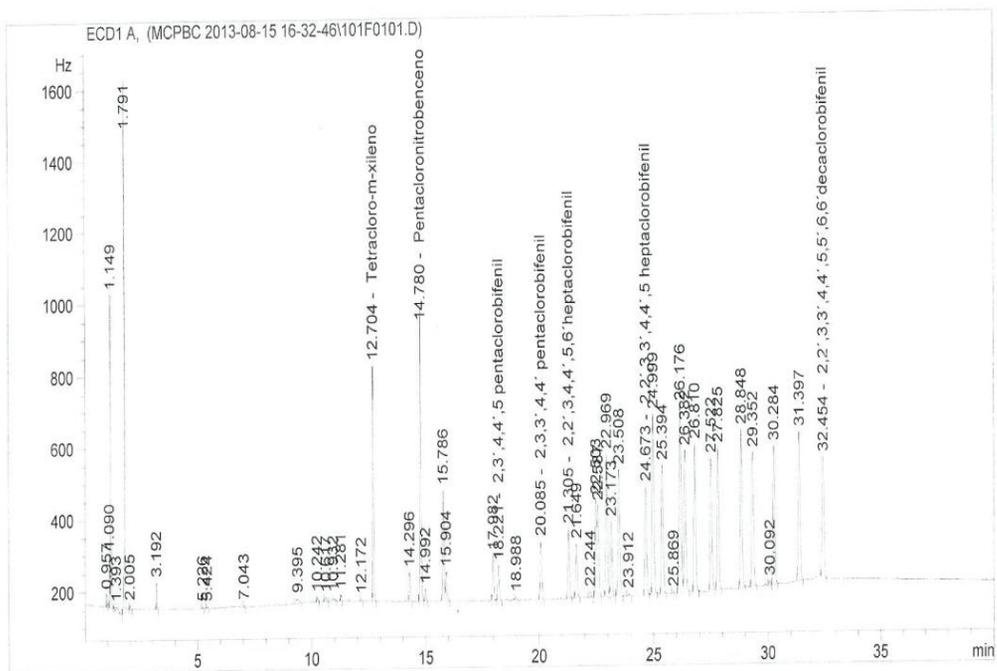


Figura 30. Cromatograma de Muestra Control 7.

D. Cálculo de curvas de calibración, límites de detección y cuantificación.

Tabla 14. Curva de calibración para 4- clorobifenilo. Tiempo de Retención: 15.794

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
18.00000000 Conc.	552.05374000 Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Y _m)	(Y _i -Y _m) ²	(X _i -X _m)	(X _i -X _m) ²	(Y _i -Y _m)(X _i -X _m)	X ²	S _{xy}	(Y _i -Y _g) ²
0.00000000	0.00000000	-0.72929018	-552.05374000	304763.33184799	-18.00000000	324.00000000	9936.96732000	0.00000000	0.11570812	0.53186417
5.00000000	153.67900000	152.82155153	-398.37474000	158702.43347007	-13.00000000	169.00000000	5178.87162000	25.00000000	0.11170771	0.73521787
10.00000000	307.35060000	306.37239325	-244.70314000	59879.62672586	-8.00000000	64.00000000	1957.62512000	100.00000000	0.10891778	0.95688844
25.00000000	762.45780000	767.02491840	210.40406000	44269.86846448	7.00000000	49.00000000	1472.82842000	625.00000000	0.10847053	20.85857052
50.00000000	1536.78130000	1534.77912699	984.72756000	969688.36742355	32.00000000	1024.00000000	31511.28192000	2500.00000000	0.13240064	4.00869675
90.00000000	2760.26870000	2760.26870000	0.00000000	1537303.62793195	0.00000000	1630.00000000	50057.57440000	3250.00000000		27.09123776
a	-0.72929018		S_{yx}	3.00506449		n	5.00000000		L.D.	0.29355728
b	30.71016834		S_b	0.07443205		1/n	0.20000000		b2	943.11443969
r	0.99999119		S_a	1.89765244		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	0.09785243
									L.C.	0.97852426

Tabla 15. Curva de calibración para 2,2'-Diclorobifenilo. Tiempo de retención: 15.914

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
20.00000000 Conc.	156.55243200 Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Y _m)	(Y _i -Y _m) ²	(X _i -X _m)	(X _i -X _m) ²	(Y _i -Y _m)(X _i -X _m)	X ²	S _{xy}	(Y _i -Y _g) ²
0.00000000	0.00000000	-8.40843903	-156.55243200	24508.86396511	-20.00000000	400.00000000	3131.04864000	0.00000000	1.38423271	70.70184700
10.00000000	60.43277000	74.07199848	-96.11966200	9238.98942299	-10.00000000	100.00000000	961.19662000	100.00000000	1.30817704	186.02849905
15.00000000	118.58626000	115.31221424	-37.96617200	1441.43021633	-5.00000000	25.00000000	189.83086000	225.00000000	1.26757978	10.71937563
25.00000000	198.21487000	197.79264976	41.66243800	1735.75874010	5.00000000	25.00000000	208.31219000	625.00000000	1.26913576	0.17826993
50.00000000	405.52826000	403.99373855	248.97582800	61988.96292829	30.00000000	900.00000000	7469.27484000	2500.00000000	1.55522585	2.35475608
100.00000000	782.76216000	782.76216000	0.00000000	98913.80527283	0.00000000	1450.00000000	11959.66315000	3450.00000000		269.98274768
a	-8.40843903		S_{yx}	9.48652988		n	5.00000000		L.D.	3.45046549
b	8.24804355		S_b	0.24912848		1/n	0.20000000		b2	68.03022243
r	0.99863433		S_a	6.54406981		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	1.15015516
									L.C.	11.50155164

Tabla 16. Curva de calibración para 2,2',6-Triclorobifenilo. Tiempo de retención: 17.991

OMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
20.00000000	256.68174800									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	4.13746317	-256.68174800	65885.51975634	-20.00000000	400.00000000	5133.63496000	0.00000000	0.94666985	17.11860150
10.00000000	123.56300000	130.40960559	-133.11874800	17720.60106909	-10.00000000	100.00000000	1331.18748000	100.00000000	0.87775716	46.87600805
15.00000000	208.28308000	193.54567679	-48.39866800	2342.43106417	-5.00000000	25.00000000	241.99334000	225.00000000	0.85458504	217.19105328
25.00000000	318.41495000	319.81781921	61.73320200	3810.98822917	5.00000000	25.00000000	308.66601000	625.00000000	0.85682496	1.96804201
50.00000000	633.14771000	635.49817524	376.46596200	141726.62054459	30.00000000	900.00000000	11293.97886000	2500.00000000	1.04601808	5.52468685
100.00000000	1283.40874000	1283.40874000	0.00000000	231486.16066336	0.00000000	1450.00000000	18309.46065000	3450.00000000		288.67839170
a	4.13746317		S_{YIX}	9.80949186		n	5.00000000		L.D.	2.33055962
b	12.62721424		S_b	0.25760988		1/n	0.20000000		b2	159.44653950
r	0.99937627		S_a	6.76685788		1+1/n	1.20000000		S_{YIX}/b	0.77685321
									L.C.	7.76853206

Tabla 17. Curva de calibración para 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo. Tiempo de retención : 18.230

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
20.00000000	195.62335000									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	5.36077621	-195.62335000	38268.49506522	-20.00000000	400.00000000	3912.46700000	0.00000000	0.56426039	28.73792154
10.00000000	104.67764000	100.49206310	-90.94571000	8271.12216740	-10.00000000	100.00000000	909.45710000	100.00000000	0.51922602	17.51905396
15.00000000	149.41118000	148.05770655	-46.21217000	2135.56465611	-5.00000000	25.00000000	231.06085000	225.00000000	0.50952476	1.83189038
25.00000000	245.31876000	243.18899345	49.69541000	2469.63377507	5.00000000	25.00000000	248.47705000	625.00000000	0.51005772	4.53590556
50.00000000	478.70917000	481.01721069	283.08582000	80137.58148507	30.00000000	900.00000000	8492.57460000	2500.00000000	0.62168869	5.32705183
100.00000000	978.11675000	978.11675000	0.00000000	131282.39714888	0.00000000	1450.00000000	13794.03660000	3450.00000000		57.95182326
a	5.36077621		S_{YIX}	4.39514214		n	5.00000000		L.D.	1.38602418
b	9.51312869		S_b	0.11542209		1/n	0.20000000		b2	90.49961747
r	0.99977926		S_a	3.03189020		1+1/n	1.20000000		S_{YIX}/b	0.46200806
									L.C.	4.62008061

Tabla 18. Curva de calibración para 2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenilo.Tiempo de retención : 20.092

COMISION NACIONAL DEL AGUA SERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA										
PARAMETRO:										
FECHA:										
ANALISTA:										
Xm	Ym									
20.00000000	373.79211000									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Y _m)	(Y _i -Y _m) ²	(X _i -X _m)	(X _i -X _m) ²	(Y _i -Y _m)(X _i -X _m)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Y _g) ²
0.00000000	0.00000000	22.31552655	-373.79211000	139720.54149825	-20.00000000	400.00000000	7475.84220000	0.00000000	1.30289136	497.98272528
10.00000000	210.46190000	198.05381828	-163.33021000	26676.75749864	-10.00000000	100.00000000	1633.30210000	100.00000000	1.18916761	153.96049207
15.00000000	293.80667000	285.92296414	-79.98544000	6397.67061199	-5.00000000	25.00000000	399.92720000	225.00000000	1.16759537	62.15281812
25.00000000	475.40219000	461.66125586	101.61008000	10324.60835761	5.00000000	25.00000000	508.05040000	625.00000000	1.17180372	188.81327098
50.00000000	889.28979000	901.00698517	515.49768000	265737.85808538	30.00000000	900.00000000	15464.93040000	2500.00000000	1.41896353	137.29266271
100.00000000	1868.96055000	1868.96055000	0.00000000	448857.43605188	0.00000000	1450.00000000	25482.05230000	3450.00000000		1040.20196916
a	22.31552655		S_{vix}	18.62079455		n	5.00000000		L.D.	3.17872577
b	17.57382917		S_b	0.48900602		1/n	0.20000000		b2	308.83947178
r	0.99884061		S_a	12.84513736		1+1/n	1.20000000		S_{vix}/b	1.05957526
									L.C.	10.59575256

Tabla 19. Curva de calibración para 2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo.Tiempo de retención de: 21.310

COMISION NACIONAL DEL AGUA SERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA										
PARAMETRO:										
FECHA:										
ANALISTA:										
Xm	Ym									
24.00000000	526.86798800									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Y _m)	(Y _i -Y _m) ²	(X _i -X _m)	(X _i -X _m) ²	(Y _i -Y _m)(X _i -X _m)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Y _g) ²
0.00000000	0.00000000	25.32202321	-526.86798800	277589.87677917	-24.00000000	576.00000000	12644.83171200	0.00000000	1.76688654	641.20485953
15.00000000	362.82285000	338.78825120	-164.04513800	26910.80730144	-9.00000000	81.00000000	1476.40624200	225.00000000	1.52833196	577.66193927
25.00000000	576.89496000	547.76573653	50.02697200	2502.69792749	1.00000000	1.00000000	50.02697200	625.00000000	1.50308305	848.51165980
30.00000000	637.08746000	652.25447920	110.21947200	12148.33200796	6.00000000	36.00000000	661.31683200	900.00000000	1.51311130	230.03847132
50.00000000	1057.53467000	1070.20944985	530.66668200	281607.12738489	26.00000000	676.00000000	13797.33373200	2500.00000000	1.77044782	160.65004435
120.00000000	2634.33994000	2634.33994000	0.00000000	600758.84140094	0.00000000	1370.00000000	28629.91549000	4250.00000000		2458.06697427
a	25.32202321		S_{vix}	28.62438922		n	5.00000000		L.D.	4.10920667
b	20.89774853		S_b	0.77334974		1/n	0.20000000		b2	436.71589374
r	0.99795210		S_a	22.54682572		1+1/n	1.20000000		S_{vix}/b	1.36973556
									L.C.	13.69735657

Tabla 20. Curva de calibración para 3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo.tiempo de retención : 21.655

COMISION NACIONAL DEL AGUA
 SERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA
 LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA
 PARAMETRO:
 FECHA:
 ANALISTA:

Xm	Ym									
22.00000000	377.90768600									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xe}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	17.01480481	-377.90768600	142814.21913788	-22.00000000	484.00000000	8313.96909200	0.00000000	1.45257024	289.50358279
15.00000000	279.24994000	263.07813289	-98.65774600	9733.35084580	-7.00000000	49.00000000	690.60422200	225.00000000	1.27252220	261.52734505
20.00000000	339.18616000	345.09924226	-38.72152600	1499.35657577	-2.00000000	4.00000000	77.44305200	400.00000000	1.26053772	34.98454176
25.00000000	445.60513000	427.12035162	67.69744400	4582.94392413	3.00000000	9.00000000	203.09233200	625.00000000	1.26503914	341.68703189
50.00000000	825.49720000	837.22589842	447.58951400	200336.37304276	28.00000000	784.00000000	12532.50639200	2500.00000000	1.52382255	137.56236665
110.00000000	1889.53843000	1889.53843000	0.00000000	358966.24352633	0.00000000	1330.00000000	21817.61509000	3750.00000000		1065.24486814
a	17.01480481		S_{yx}	18.84360960		n	5.00000000		L.D.	3.44611462
b	16.40422187		S_b	0.51669978		1/n	0.20000000		b2	269.09849523
r	0.99851513		S_a	14.15040628		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	1.14870487
									L.C.	11.48704873

Tabla 21. Curva de calibración para 2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo. Tiempo de retención: 22.510

COMISION NACIONAL DEL AGUA
 SERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA
 LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA
 PARAMETRO:
 FECHA:
 ANALISTA:

Xm	Ym									
23.00000000	646.91497200									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xe}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	-11.73904750	-646.91497200	418498.98099776	-23.00000000	529.00000000	14879.04435600	0.00000000	1.05380373	137.80523621
15.00000000	384.91785000	417.81792174	-261.99712200	68642.48193628	-8.00000000	64.00000000	2095.97697600	225.00000000	0.94435800	1082.41472044
20.00000000	565.25031000	561.00357815	-81.66466200	6669.11701957	-3.00000000	9.00000000	244.99398600	400.00000000	0.92361971	18.03473139
30.00000000	869.23230000	847.37489098	222.31732800	49424.98432906	7.00000000	49.00000000	1556.22129600	900.00000000	0.93797625	477.74632914
50.00000000	1415.17440000	1420.11751663	768.25942800	590222.54871089	27.00000000	729.00000000	20743.00455600	2500.00000000	1.10355980	24.43440202
115.00000000	3234.57486000	3234.57486000	0.00000000	1133458.43299356	0.00000000	1380.00000000	39519.24117000	4025.00000000		1740.43541920
a	-11.73904750		S_{yx}	24.08620227		n	5.00000000		L.D.	2.52324879
b	28.63713128		S_b	0.64837877		1/n	0.20000000		b2	820.08528810
r	0.99923195		S_a	18.39644085		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	0.84108293
									L.C.	8.41082929

Tabla 22. Curva de calibración para 2,3',4,4',5'-Pentaclorobifenilo. Tiempo de retención: 22.595

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000	613.99779600									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	-9.66814083	-613.99779600	376993.29349286	-23.00000000	529.00000000	14121.94930800	0.00000000	1.03681142	93.47294717
15.00000000	366.70313000	397.07051362	-247.29466600	61154.65183205	-8.00000000	64.00000000	1978.35732800	225.00000000	0.92847198	922.17798812
20.00000000	538.09717000	532.65006511	-75.90062600	5760.90502719	-3.00000000	9.00000000	227.70187800	400.00000000	0.90813952	29.67095170
30.00000000	824.61108000	803.80916808	210.61328400	44357.95539726	7.00000000	49.00000000	1474.29298800	900.00000000	0.92235405	432.71953954
50.00000000	1340.57760000	1346.12737402	726.57980400	527918.21158068	27.00000000	729.00000000	19617.65470800	2500.00000000	1.08476799	30.79999169
115.00000000	3069.98898000	3069.98898000	0.00000000	1016185.01733004	0.00000000	1380.00000000	37419.95621000	4025.00000000		1508.84141822
a	-9.66814083		S_{vix}	22.42648299		n	5.00000000		L.D.	2.48117980
b	27.11591030		S_b	0.60370063		1/n	0.20000000		b2	735.27259124
r	0.99925732		S_a	17.12850931		1+1/n	1.20000000		S_{vix}/b	0.82705993
									L.C.	8.27059934

Tabla 23. Curva de calibración para 3,3',4,4',5'-Pentaclorobifenilotiempo de retención : 22.974

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000	1005.87652800									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	-20.13142333	-1005.87652800	1011787.58958133	-23.00000000	529.00000000	23135.16014400	0.00000000	0.88710420	405.27420543
15.00000000	601.96472000	649.00419710	-403.91180800	163144.74864183	-8.00000000	64.00000000	3231.29446400	225.00000000	0.79492151	2212.71240598
20.00000000	882.43000000	872.04940391	-123.44652800	15239.04527525	-3.00000000	9.00000000	370.33958400	400.00000000	0.77773819	107.75677512
30.00000000	1334.55945000	1318.13981754	328.68292200	108032.46321446	7.00000000	49.00000000	2300.78045400	900.00000000	0.78856247	269.60433025
50.00000000	2210.42847000	2210.32064478	1204.55194200	1450945.38097597	27.00000000	729.00000000	32522.90243400	2500.00000000	0.93123112	0.01162628
115.00000000	5029.38264000	5029.38264000	0.00000000	2749149.22768885	0.00000000	1380.00000000	61560.47708000	4025.00000000		2995.35934305
a	-20.13142333		S_{vix}	31.59830873		n	5.00000000		L.D.	2.12501599
b	44.60904136		S_b	0.85059788		1/n	0.20000000		b2	1989.96657127
r	0.99945507		S_a	24.13360693		1+1/n	1.20000000		S_{vix}/b	0.70833866
									L.C.	7.08338663

Tabla 24. Curva de calibración para 2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenilo. Tiempo de retención: 23.179

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000 Conc.	542.75773800 Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Y _m)	(Y _i -Y _m) ²	(X _i -X _m)	(X _i -X _m) ²	(Y _i -Y _m)(X _i -X _m)	X ²	S _{xx}	(Y _i - Y _g) ²
0.00000000	0.00000000	-15.35524083	-542.75773800	294585.96215888	-23.00000000	529.00000000	12483.42797400	0.00000000	1.27235048	235.78342105
15.00000000	312.54000000	348.63148449	-230.21773800	53000.20688984	-8.00000000	64.00000000	1841.74190400	225.00000000	1.14492305	1302.59525289
20.00000000	475.79849000	469.96039293	-66.95924800	4483.54089273	-3.00000000	9.00000000	200.87774400	400.00000000	1.11758177	34.08337734
30.00000000	728.63306000	712.61820982	185.87532200	34549.63532860	7.00000000	49.00000000	1301.12725400	900.00000000	1.13460298	256.47542632
50.00000000	1196.81714000	1197.93384359	654.05940200	427793.70134460	27.00000000	729.00000000	17659.60385400	2500.00000000	1.33742978	1.24702690
115.00000000	2713.78869000	2713.78869000	0.00000000	814413.04661464	0.00000000	1380.00000000	33486.77873000	4025.00000000		1830.18450451
a	-15.35524083		S_{yx}	24.89942310		n	5.00000000		L.D.	3.05361147
b	24.26578169		S_b	0.66488612		1/n	0.20000000		b2	588.82816095
r	0.99887575		S_a	18.86449600		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	1.01787049
									L.C.	10.17870490

Tabla 25. Curva de calibración para 2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo. Tiempo de retención: 23.514

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
22.00000000 Conc.	927.39580360 Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Y _m)	(Y _i -Y _m) ²	(X _i -X _m)	(X _i -X _m) ²	(Y _i -Y _m)(X _i -X _m)	X ²	S _{xx}	(Y _i - Y _g) ²
0.00000000	0.00000000	61.33809276	-927.39580360	860062.97653489	-22.00000000	484.00000000	20402.70767920	0.00000000	1.95184379	3762.36162304
10.00000000	538.63667800	455.00068859	-388.75912560	151133.65773728	-12.00000000	144.00000000	4665.10950720	100.00000000	1.74986644	6994.97872382
20.00000000	853.20924000	848.66328443	-74.18656360	5503.64621878	-2.00000000	4.00000000	148.37312720	400.00000000	1.70541668	20.66571202
30.00000000	1221.58020000	1242.32588027	294.18439640	86544.45908523	8.00000000	64.00000000	2353.47517120	900.00000000	1.73029319	430.38324988
50.00000000	2023.55290000	2029.65107195	1096.15709640	1201560.37998808	28.00000000	784.00000000	30692.39869920	2500.00000000	2.04202089	37.18770108
110.00000000	4636.97901800	4636.97901800	0.00000000	2304805.11956425	0.00000000	1480.00000000	58262.06418400	3900.00000000		11245.57700984
a	61.33809276		S_{yx}	61.22520453		n	5.00000000		L.D.	4.66581320
b	39.36625958		S_b	1.59147341		1/n	0.20000000		b2	1549.70239362
r	0.99755742		S_a	44.44743344		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	1.55527107
									L.C.	15.55271067

Tabla 26. Curva de calibración para 2,2',3,3',4,4',5-Heptaclorobifenilo. Tiempo de retención: 24.679

COMISION NACIONAL DEL AGUA
 GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA
 LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA
 PARAMETRO:
 FECHA:
 ANALISTA:

Xm	Ym									
23.00000000	801.48363000									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xx}	(Y _i - Y _j) ²
0.00000000	0.00000000	8.39970833	-801.48363000	642376.00915798	-23.00000000	529.00000000	18434.12349000	0.00000000	1.62277742	70.55510009
15.00000000	481.28595000	525.62835290	-320.19768000	102526.55427738	-8.00000000	64.00000000	2561.58144000	225.00000000	1.44533737	1966.24869482
20.00000000	757.24487000	698.03790109	-44.23876000	1957.06788634	-3.00000000	9.00000000	132.71628000	400.00000000	1.40981619	3505.46516787
30.00000000	1052.64502000	1042.85699746	251.16139000	63082.04382673	7.00000000	49.00000000	1758.12973000	900.00000000	1.43151061	95.80538517
50.00000000	1716.24231000	1732.49519022	914.75868000	836783.44263534	27.00000000	729.00000000	24698.48436000	2500.00000000	1.68209839	264.15611536
115.00000000	4007.41815000	4007.41815000	0.00000000	1646725.11778377	0.00000000	1380.00000000	47585.03530000	4025.00000000		5902.23046330
a	8.39970833		S_{yx}	44.35549745		n	5.00000000		L.D.	3.85902329
b	34.48190964		S_b	1.19400985		1/n	0.20000000		b2	1189.00209226
r	0.99820628		S_a	33.87707076		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	1.28634110
									L.C.	12.86341097

Tabla 27. Curva de calibración de 2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo. Tiempo de retención: 25.005

COMISION NACIONAL DEL AGUA
 GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA
 LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA
 PARAMETRO:
 FECHA:
 ANALISTA:

Xm	Ym									
23.00000000	801.48363000									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xx}	(Y _i - Y _j) ²
0.00000000	0.00000000	8.39970833	-801.48363000	642376.00915798	-23.00000000	529.00000000	18434.12349000	0.00000000	1.62277742	70.55510009
15.00000000	481.28595000	525.62835290	-320.19768000	102526.55427738	-8.00000000	64.00000000	2561.58144000	225.00000000	1.44533737	1966.24869482
20.00000000	757.24487000	698.03790109	-44.23876000	1957.06788634	-3.00000000	9.00000000	132.71628000	400.00000000	1.40981619	3505.46516787
30.00000000	1052.64502000	1042.85699746	251.16139000	63082.04382673	7.00000000	49.00000000	1758.12973000	900.00000000	1.43151061	95.80538517
50.00000000	1716.24231000	1732.49519022	914.75868000	836783.44263534	27.00000000	729.00000000	24698.48436000	2500.00000000	1.68209839	264.15611536
115.00000000	4007.41815000	4007.41815000	0.00000000	1646725.11778377	0.00000000	1380.00000000	47585.03530000	4025.00000000		5902.23046330
a	8.39970833		S_{yx}	44.35549745		n	5.00000000		L.D.	3.85902329
b	34.48190964		S_b	1.19400985		1/n	0.20000000		b2	1189.00209226
r	0.99820628		S_a	33.87707076		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	1.28634110
									L.C.	12.86341097

Tabla 28. Curva de calibración para 2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo. Tiempo de retención: 25.399

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA										
PARAMETRO:										
FECHA:										
ANALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000	908.71566200									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	-26.25740500	-908.71566200	825764.15436410	-23.00000000	529.00000000	20900.46022600	0.00000000	1.08710401	689.45131733
15.00000000	586.77411000	583.50763870	-321.94155200	103646.36290417	-8.00000000	64.00000000	2575.53241600	225.00000000	0.97068680	10.66983478
20.00000000	766.11389000	786.76265326	-142.60177200	20335.26537754	-3.00000000	9.00000000	427.80531600	400.00000000	0.95634431	426.37142420
30.00000000	1152.88599000	1193.27268239	244.17032800	59619.14907563	7.00000000	49.00000000	1709.19229600	900.00000000	0.96313387	1631.08492231
50.00000000	2037.80432000	2006.29274065	1129.08865800	1274841.19762424	27.00000000	729.00000000	30485.39376600	2500.00000000	1.15359276	992.97963299
115.00000000	4543.57831000	4543.57831000	0.00000000	2284206.12934568	0.00000000	1380.00000000	56098.38402000	4025.00000000		3750.55713162
a	-26.25740500		S_{y/x}	35.35796531		n	5.00000000		L.D.	2.60937956
b	40.65100291		S_b	0.95180443		1/n	0.20000000		b2	1652.50403784
r	0.99917869		S_a	27.00509207		1+1/n	1.20000000		S_{y/x}/b	0.86979319
									L.C.	8.69793185

Tabla 29. Curva de calibración para 3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo. Tiempo de retención: 26.181

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA										
PARAMETRO:										
FECHA:										
ANALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000	1629.77213600									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	-20.60910917	-1629.77213600	2656157.21528200	-23.00000000	529.00000000	37484.75912800	0.00000000	1.21009041	424.73538064
15.00000000	1052.17139000	1055.72648551	-577.60074600	333622.62177976	-8.00000000	64.00000000	4620.80596800	225.00000000	1.07712330	12.63870407
20.00000000	1452.02112000	1414.50501707	-177.75101600	31595.42368903	-3.00000000	9.00000000	533.25304800	400.00000000	1.05860553	1407.45797941
30.00000000	2030.48657000	2132.06208018	400.71443400	160572.05761594	7.00000000	49.00000000	2805.00103800	900.00000000	1.06655263	10317.58426856
50.00000000	3614.18160000	3567.17620641	1984.40946400	3937880.92081277	27.00000000	729.00000000	53579.05552800	2500.00000000	1.27755785	2209.50702626
115.00000000	8148.86068000	8148.86068000	0.00000000	7119828.23917950	0.00000000	1380.00000000	99022.87471000	4025.00000000		14371.92335895
a	-20.60910917		S_{y/x}	69.21445745		n	5.00000000		L.D.	2.89375414
b	71.75570631		S_b	1.86319056		1/n	0.20000000		b2	5148.88138828
r	0.99899020		S_a	52.86341507		1+1/n	1.20000000		S_{y/x}/b	0.96458471
									L.C.	9.64584714

Tabla 30. Curva de calibración para 2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo. Tiempo de retención: 26.387

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000 Conc.	1036.79194800 Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Y _m)	(Y _i -Y _m) ²	(X _i -X _m)	(X _i -X _m) ²	(Y _i -Y _m)(X _i -X _m)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Y _g) ²
0.00000000	0.00000000	-20.05070500	-1036.79194800	1074937.54343763	-23.00000000	529.00000000	23846.21480400	0.00000000	1.30062702	402.03077100
15.00000000	657.62390000	669.19450348	-379.16804800	143768.40862413	-8.00000000	64.00000000	3033.34438400	225.00000000	1.16062596	133.87886485
20.00000000	923.87185000	898.94290630	-112.92009800	12750.94853233	-3.00000000	9.00000000	338.76029400	400.00000000	1.13954805	621.45223378
30.00000000	1291.16809000	1358.43971196	254.37614200	64707.22161880	7.00000000	49.00000000	1780.63299400	900.00000000	1.14795301	4525.47112066
50.00000000	2311.29590000	2277.43332326	1274.50395200	1624360.32366362	27.00000000	729.00000000	34411.60670400	2500.00000000	1.37656962	1146.67410341
115.00000000	5183.95974000	5183.95974000	0.00000000	2920524.44587652	0.00000000	1380.00000000	63410.55918000	4025.00000000		6829.50709370
a	-20.05070500		S_{yx}	47.71270653		n	5.00000000		L.D.	3.11510587
b	45.94968057		S_b	1.28438288		1/n	0.20000000		b²	2111.37314405
r	0.99883009		S_a	36.44118155		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	1.03836862
									L.C.	10.38368623

Tabla 31. Curva de calibración para 2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo. Tiempo de retención: 26.814

OMISION NACIONAL DEL AGUA ERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA ARAMETRO: ECHA: NALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000 Conc.	1060.52401200 Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Y _m)	(Y _i -Y _m) ²	(X _i -X _m)	(X _i -X _m) ²	(Y _i -Y _m)(X _i -X _m)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Y _g) ²
0.00000000	0.00000000	-8.94936083	-1060.52401200	1124711.18002858	-23.00000000	529.00000000	24392.05227600	0.00000000	1.18452957	80.09105933
15.00000000	683.87689000	688.53327362	-376.64712200	141863.05451088	-8.00000000	64.00000000	3013.17697600	225.00000000	1.05357584	21.68190845
20.00000000	953.39185000	921.02748511	-107.13216200	11477.30013479	-3.00000000	9.00000000	321.39648600	400.00000000	1.03495924	1047.45211482
30.00000000	1323.24463000	1386.01590808	262.72061800	69022.12312230	7.00000000	49.00000000	1839.04432600	900.00000000	1.04321650	3940.23335176
50.00000000	2342.10669000	2315.99275402	1281.58267800	1642454.16054965	27.00000000	729.00000000	34602.73230600	2500.00000000	1.24799952	681.93765228
115.00000000	5302.62006000	5302.62006000	0.00000000	2989527.81834621	0.00000000	1380.00000000	64168.40237000	4025.00000000		5771.39608663
a	-8.94936083		S_{yx}	43.88112967		n	5.00000000		L.D.	2.82982075
b	46.49884230		S_b	1.18070192		1/n	0.20000000		b²	2162.14233497
r	0.99903426		S_a	33.49949113		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	0.94327358
									L.C.	9.43273685

Tabla 32. Curva de calibración para 2,2',3,4,5,6,6'-Heptaclorobifenilo. Tiempo de retención: 27.527

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000 Conc.	968.42939400 Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	-5.79292833	-968.42939400	937855.49116321	-23.00000000	529.00000000	22273.87606200	0.00000000	0.69548396	33.55801868
15.00000000	647.40039000	629.56945580	-321.02900400	103059.62140923	-8.00000000	64.00000000	2568.23203200	225.00000000	0.61676586	317.94221455
20.00000000	830.95508000	841.35691717	-137.47431400	18899.18700977	-3.00000000	9.00000000	412.42294200	400.00000000	0.60826483	108.19821659
30.00000000	1234.84814000	1264.93183993	266.41874600	70978.94822021	7.00000000	49.00000000	1864.93122200	900.00000000	0.61353929	905.02900133
50.00000000	2128.94336000	2112.08168543	1160.51396600	1346792.66528105	27.00000000	729.00000000	31333.87708200	2500.00000000	0.73095821	284.31606914
115.00000000	4842.14697000	4842.14697000	0.00000000	2477585.91308347	0.00000000	1380.00000000	58453.33934000	4025.00000000		1649.04352029
a	-5.79292833		S_{y/x}	23.44528041		n	5.00000000		L.D.	1.66052893
b	42.35749228		S_b	0.63112573		1/n	0.20000000		b2	1794.15715186
r	0.99966715		S_a	17.90662869		1+1/n	1.20000000		S_{y/x}/b	0.55350964
									L.C.	5.53509643

Tabla 33. Curva de calibración para 2,2',3,4,5,5',6-Heptaclorobifenilo. Tiempo de retención: 27.831

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000 Conc.	1029.02571400 Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	-21.55655667	-1029.02571400	1058893.92007321	-23.00000000	529.00000000	23667.59142200	0.00000000	1.01227629	464.68513532
15.00000000	654.29517000	663.60579377	-374.73054400	140422.98060654	-8.00000000	64.00000000	2997.84435200	225.00000000	0.90344147	86.68771495
20.00000000	843.73956000	891.99324391	-185.28615400	34330.95886411	-3.00000000	9.00000000	555.85846200	400.00000000	0.89001301	2328.41801118
30.00000000	1383.55087000	1348.76814420	354.52515600	125688.08623682	7.00000000	49.00000000	2481.67609200	900.00000000	0.90158838	1209.83801388
50.00000000	2263.54297000	2262.31794478	1234.51725600	1524032.85536177	27.00000000	729.00000000	33331.96591200	2500.00000000	1.06315182	1.50068678
115.00000000	5145.12857000	5145.12857000	0.00000000	2883368.80114245	0.00000000	1380.00000000	63034.93624000	4025.00000000		4091.12956211
a	-21.55655667		S_{y/x}	36.92844235		n	5.00000000		L.D.	2.42538123
b	45.67749003		S_b	0.99408025		1/n	0.20000000		b2	2086.43309535
r	0.99929031		S_a	28.20456372		1+1/n	1.20000000		S_{y/x}/b	0.80846041
									L.C.	8.08460411

Tabla 34. Curva de calibración para 2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo. Tiempo de retención: 28.851

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA										
PARAMETRO:										
FECHA:										
ANALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000	1183.23592800									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	10.61419167	-1183.23592800	1400047.26131002	-23.00000000	529.00000000	27214.42634400	0.00000000	1.06523966	112.66106474
15.00000000	782.88824000	775.36749797	-400.34768800	160278.27128695	-8.00000000	64.00000000	3202.78150400	225.00000000	0.94240256	56.56156067
20.00000000	1076.36941000	1030.28526674	-106.86651800	11420.45266944	-3.00000000	9.00000000	320.59955400	400.00000000	0.92655923	2123.74826009
30.00000000	1484.36877000	1540.12080428	301.13284200	90680.98853100	7.00000000	49.00000000	2107.92989400	900.00000000	0.93502855	3108.28932584
50.00000000	2572.55322000	2559.79187935	1389.31729200	1930202.53785021	27.00000000	729.00000000	37511.56688400	2500.00000000	1.11363962	162.85181524
115.00000000	5916.17964000	5916.17964000	0.00000000	3592629.51164762	0.00000000	1380.00000000	70357.30418000	4025.00000000		5564.11202657
a	10.61419167		S_{yx}	43.06627461		n	5.00000000		L.D.	2.53412747
b	50.98355375		S_b	1.15930514		1/n	0.20000000		b2	2599.32275335
r	0.99922532		S_a	32.89241055		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	0.84470916
									L.C.	8.44709155

Tabla 35. Curva de calibración para 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octaclorobifenilo. Tiempo de Retención: 29.355

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA										
PARAMETRO:										
FECHA:										
ANALISTA:										
Xm	Ym									
23.00000000	982.25098800									
Conc.	Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²
0.00000000	0.00000000	-14.82299333	-982.25098800	964817.00342698	-23.00000000	529.00000000	22591.77272400	0.00000000	0.96658374	219.72113136
15.00000000	653.94958000	635.44264667	-328.30140800	107781.81449478	-8.00000000	64.00000000	2626.41126400	225.00000000	0.85900188	342.50658140
20.00000000	833.57860000	852.19786000	-148.67438800	22104.07364717	-3.00000000	9.00000000	446.02316400	400.00000000	0.84749640	346.75132399
30.00000000	1244.19556000	1285.70828667	261.94457200	68614.95880026	7.00000000	49.00000000	1833.61200400	900.00000000	0.85376148	1723.30647530
50.00000000	2179.53320000	2152.72914000	1197.28221200	1433484.69517161	27.00000000	729.00000000	32326.61972400	2500.00000000	1.02062968	718.45763248
115.00000000	4911.25494000	4911.25494000	0.00000000	2596802.54554081	0.00000000	1380.00000000	59824.43888000	4025.00000000		3350.74314454
a	-14.82299333		S_{yx}	33.42026902		n	5.00000000		L.D.	2.31276576
b	43.35104267		S_b	0.89964340		1/n	0.20000000		b2	1879.31290029
r	0.99935462		S_a	25.52515209		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	0.77092192
									L.C.	7.70921919

Tabla 36. Curva de calibración para 2,3,3',4,4',5,5',6-Octaclorobifenilo. Tiempo de retención: 30.285

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:											
Xm 23.00000000 Conc.	Ym 982.25098800 Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²	
0.00000000	0.00000000	-14.82299333	-982.25098800	964817.00342698	-23.00000000	529.00000000	22591.77272400	0.00000000	0.96658374	219.72113136	
15.00000000	653.94958000	635.44264667	-328.30140800	107781.81449478	-8.00000000	64.00000000	2626.41126400	225.00000000	0.85900188	342.50658140	
20.00000000	833.57660000	852.19786000	-148.67438800	22104.07364717	-3.00000000	9.00000000	446.02316400	400.00000000	0.84749640	346.75132399	
30.00000000	1244.19556000	1285.70828667	261.94457200	68614.95880026	7.00000000	49.00000000	1833.61200400	900.00000000	0.85376148	1723.30647530	
50.00000000	2179.53320000	2152.72914000	1197.28221200	1433484.69517161	27.00000000	729.00000000	32326.61972400	2500.00000000	1.02062968	718.45763248	
115.00000000	4911.25494000	4911.25494000	0.00000000	2596802.54554081	0.00000000	1380.00000000	59824.43888000	4025.00000000		3350.74314454	
a	-14.82299333		S_{yx}	33.42026902		n	5.00000000		L.D.	2.31276576	
b	43.35104267		S_b	0.89964340		1/n	0.20000000		b2	1879.31290029	
r	0.99935462		S_a	25.52515209		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	0.77092192	
									L.C.	7.70921919	

Tabla 37. Curva de calibración para 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonaclorobifenilo. Tiempo de retención: 31.399

COMISION NACIONAL DEL AGUA GERENCIA DE SANEAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA LABORATORIO NACIONAL DE REFERENCIA PARAMETRO: FECHA: ANALISTA:											
Xm 23.00000000 Conc.	Ym 982.25098800 Respuesta	Resp. corr	(Y _i -Ym)	(Y _i -Ym) ²	(X _i -Xm)	(X _i -Xm) ²	(Y _i -Ym)(X _i -Xm)	X ²	S _{xo}	(Y _i - Yg) ²	
0.00000000	0.00000000	-14.82299333	-982.25098800	964817.00342698	-23.00000000	529.00000000	22591.77272400	0.00000000	0.96658374	219.72113136	
15.00000000	653.94958000	635.44264667	-328.30140800	107781.81449478	-8.00000000	64.00000000	2626.41126400	225.00000000	0.85900188	342.50658140	
20.00000000	833.57660000	852.19786000	-148.67438800	22104.07364717	-3.00000000	9.00000000	446.02316400	400.00000000	0.84749640	346.75132399	
30.00000000	1244.19556000	1285.70828667	261.94457200	68614.95880026	7.00000000	49.00000000	1833.61200400	900.00000000	0.85376148	1723.30647530	
50.00000000	2179.53320000	2152.72914000	1197.28221200	1433484.69517161	27.00000000	729.00000000	32326.61972400	2500.00000000	1.02062968	718.45763248	
115.00000000	4911.25494000	4911.25494000	0.00000000	2596802.54554081	0.00000000	1380.00000000	59824.43888000	4025.00000000		3350.74314454	
a	-14.82299333		S_{yx}	33.42026902		n	5.00000000		L.D.	2.31276576	
b	43.35104267		S_b	0.89964340		1/n	0.20000000		b2	1879.31290029	
r	0.99935462		S_a	25.52515209		1+1/n	1.20000000		S_{yx}/b	0.77092192	
									L.C.	7.70921919	

E. Gráficos control de exactitud.

GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 4-clorobifenilo

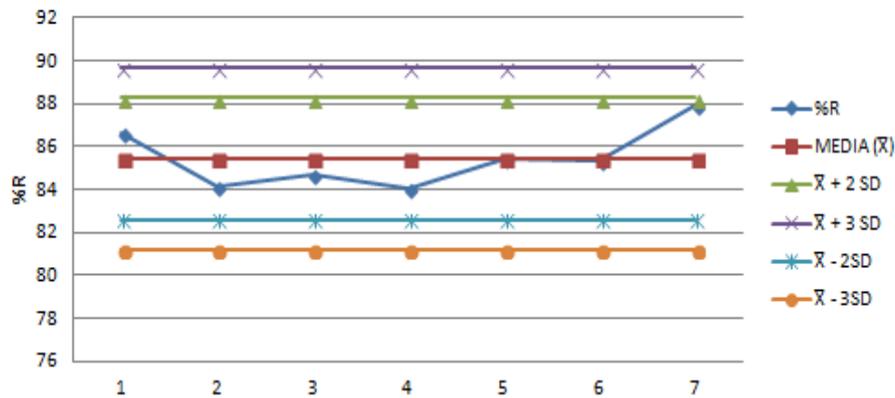


GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,2'-Diclorobifenilo

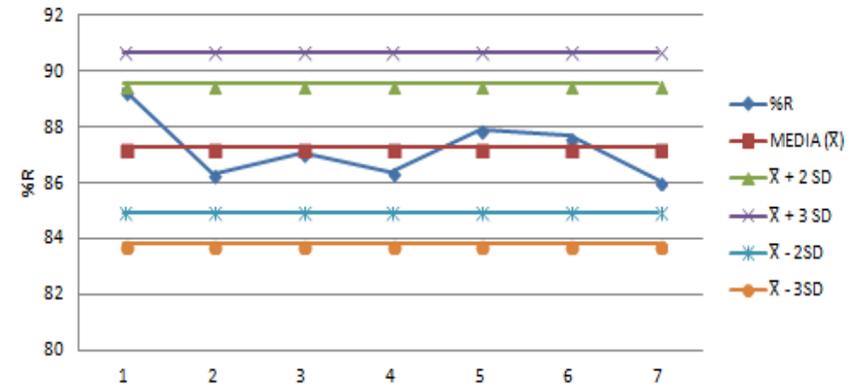


GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,2',6-Triclorobifenilo

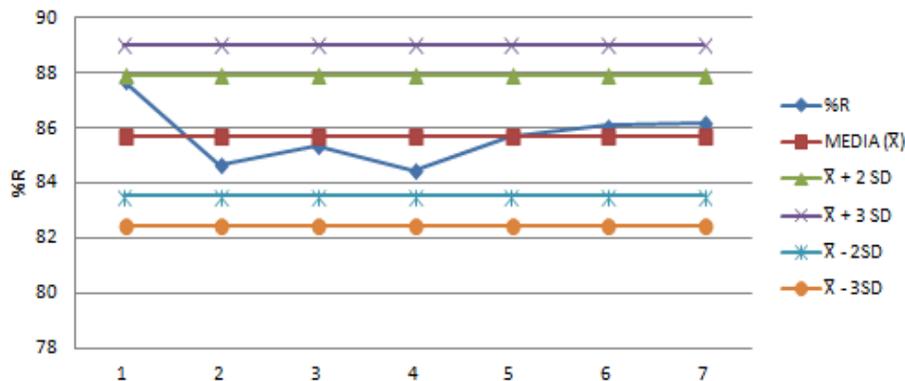
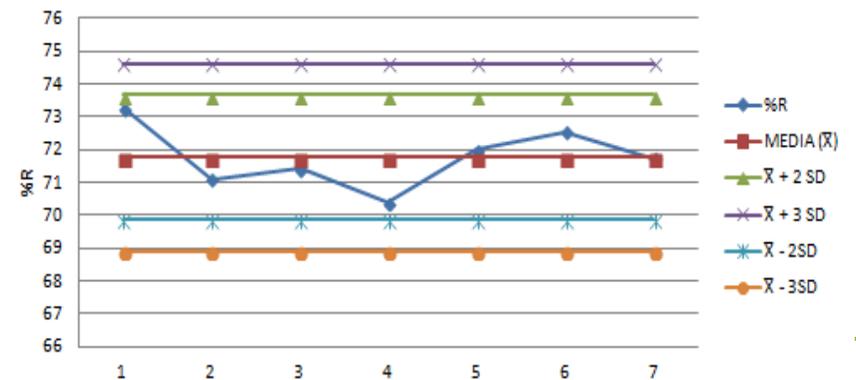
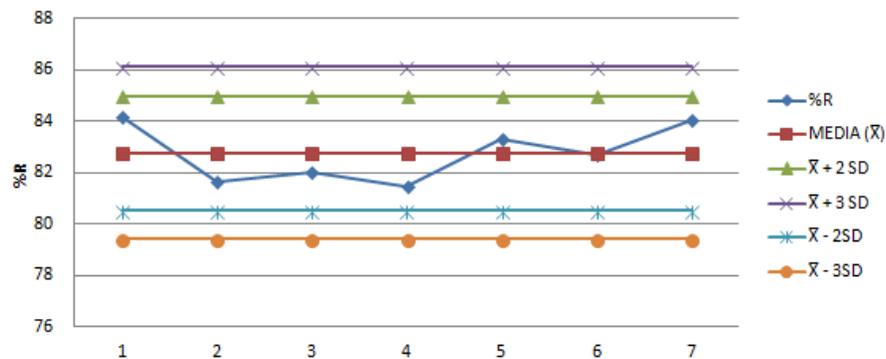


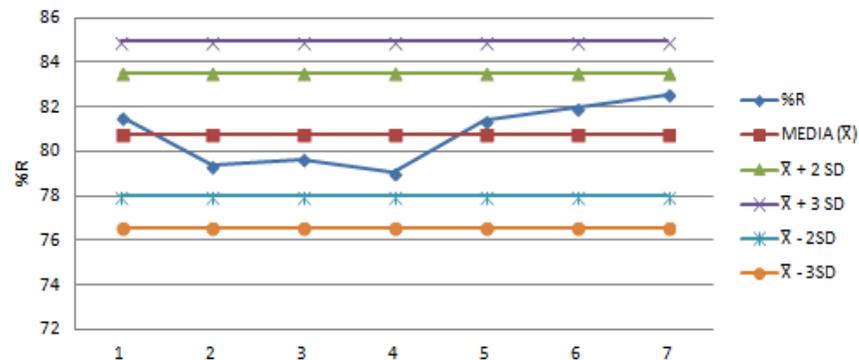
GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo



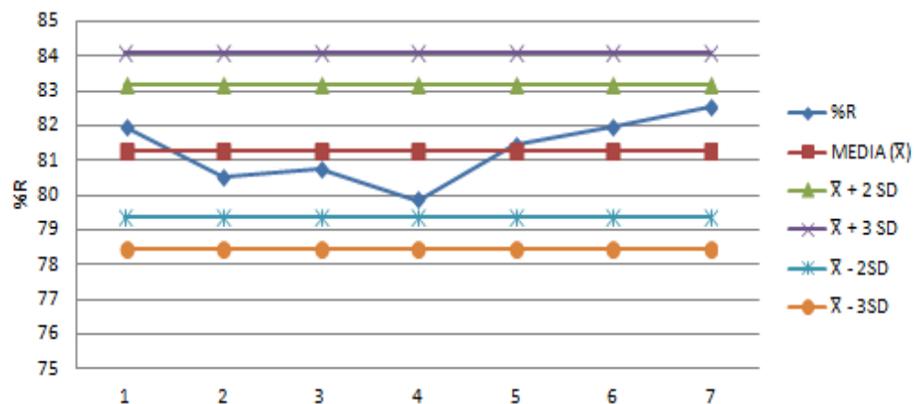
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3,3',4,4'-
Pentaclorobifenilo**



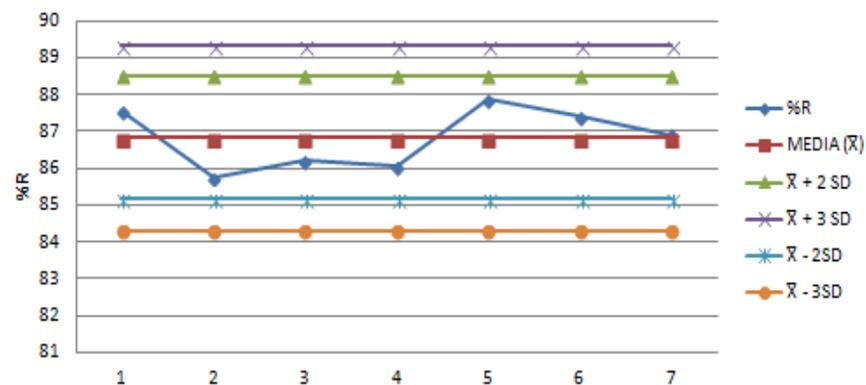
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo**



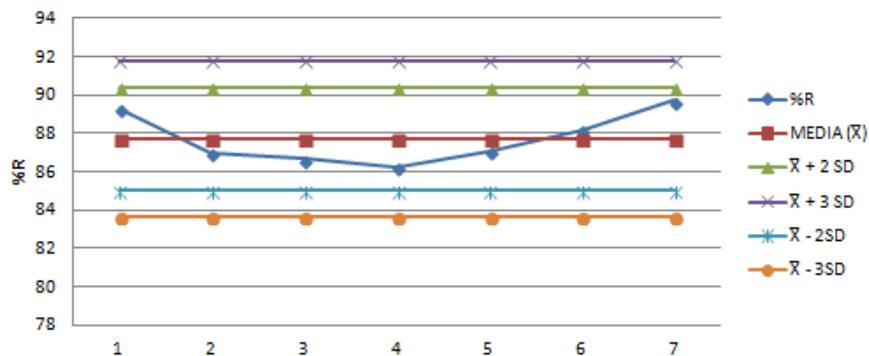
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 3,3',4,4'-
Tetraclorobifenilo**



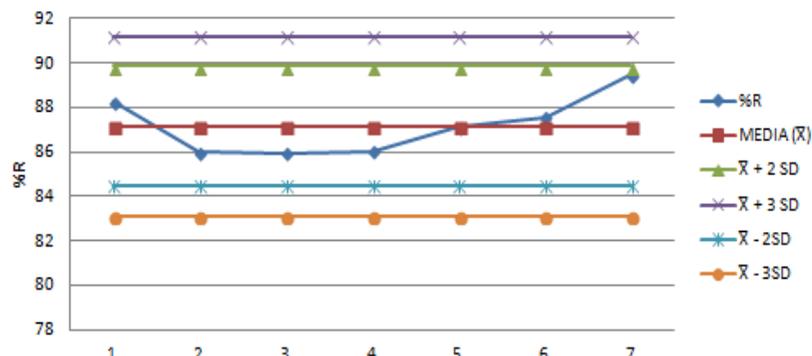
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3,4,4',5-
Pentaclorobifenilo**



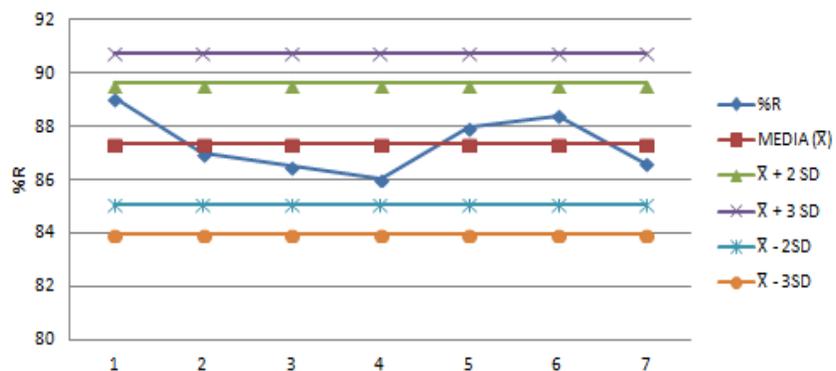
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3',4,4',5'-
Pentaclorobifenilo**



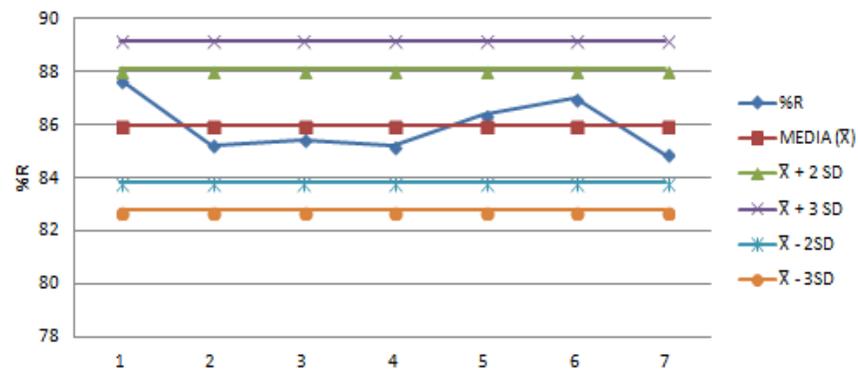
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 3,3',4,4',5'-
Pentaclorobifenilo**



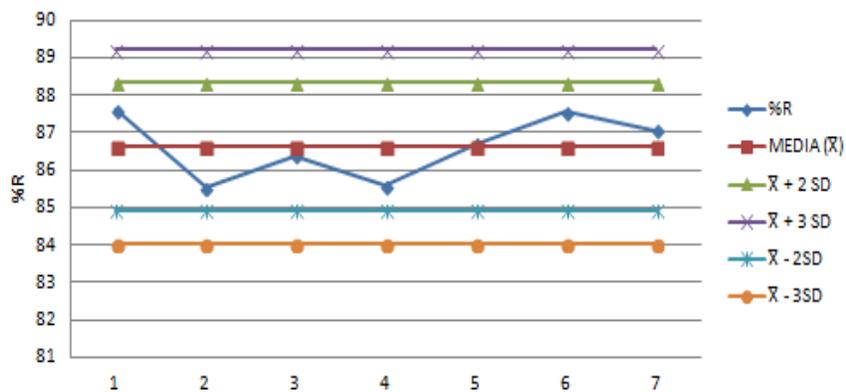
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenilo**



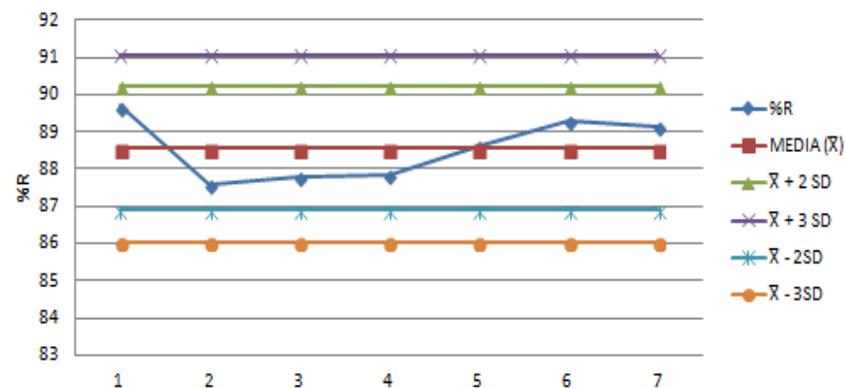
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3,3',4,4',5'-
Hexaclorobifenilo**



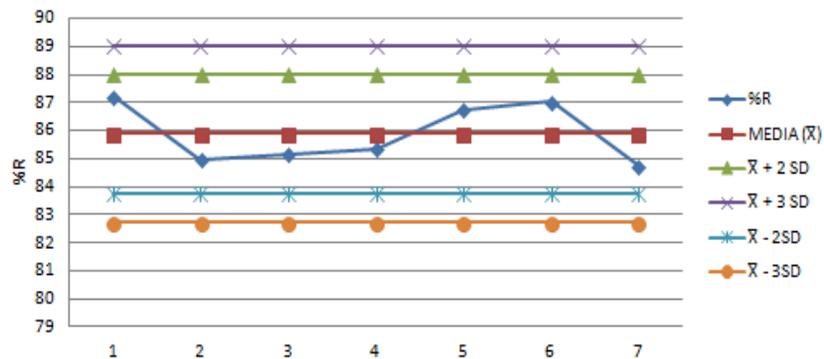
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,3',4,4',5-Heptaclorobifenilo**



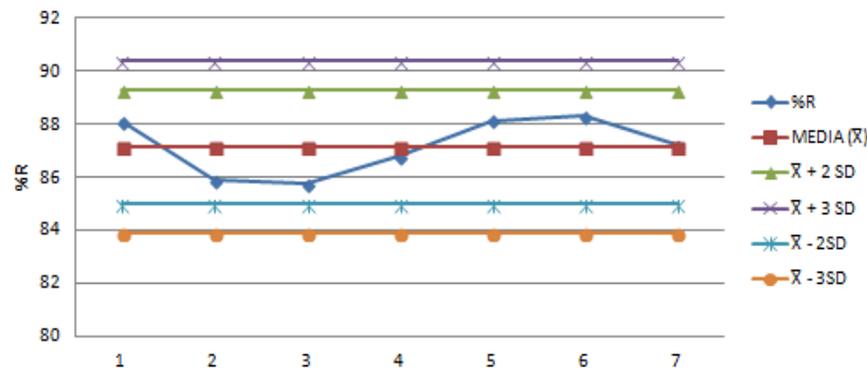
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 2,3,3',4,4',5'-
Hexaclorobifenilo**



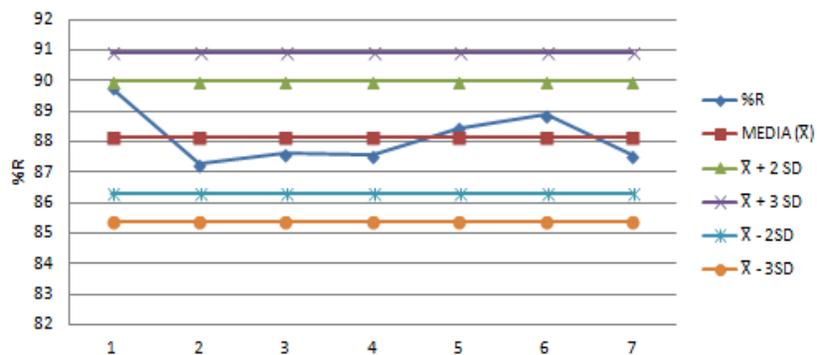
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo**



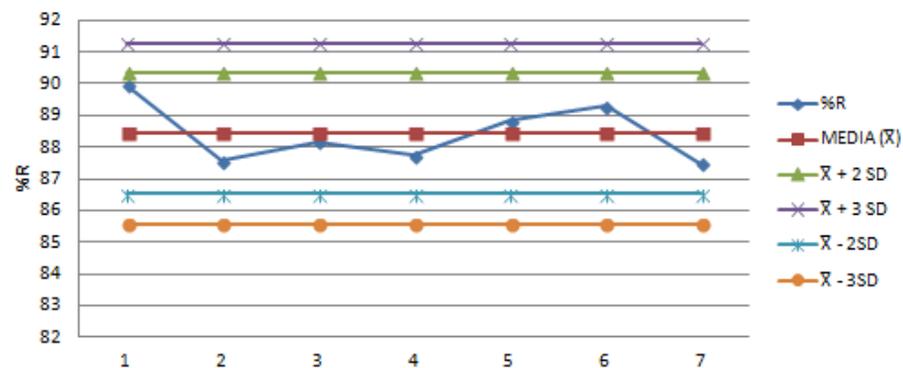
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE 3,3',4,4',5,5'-
Hexaclorobifenilo**



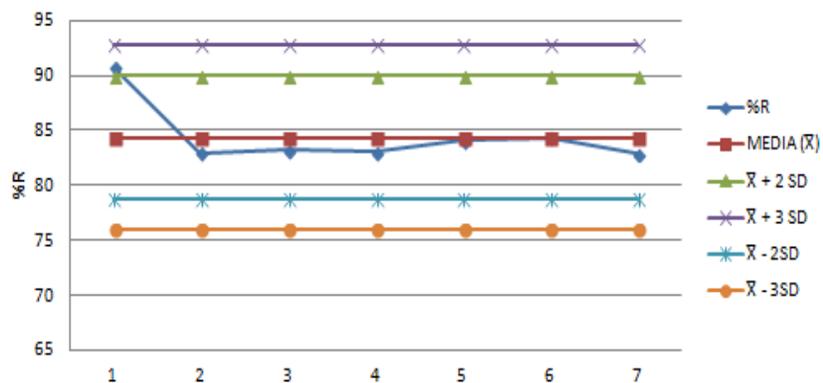
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenilo**



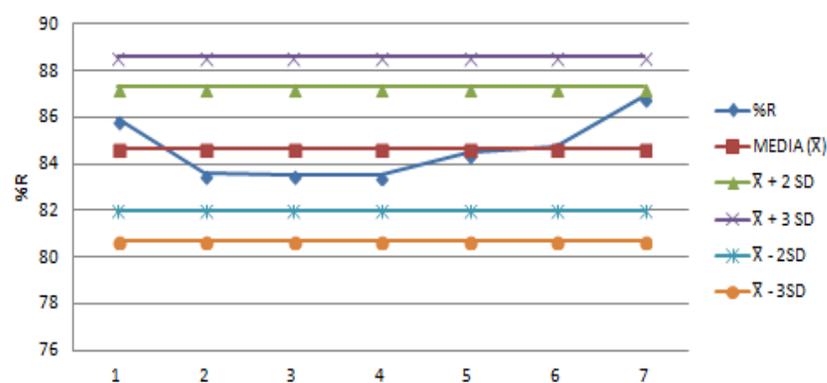
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo**



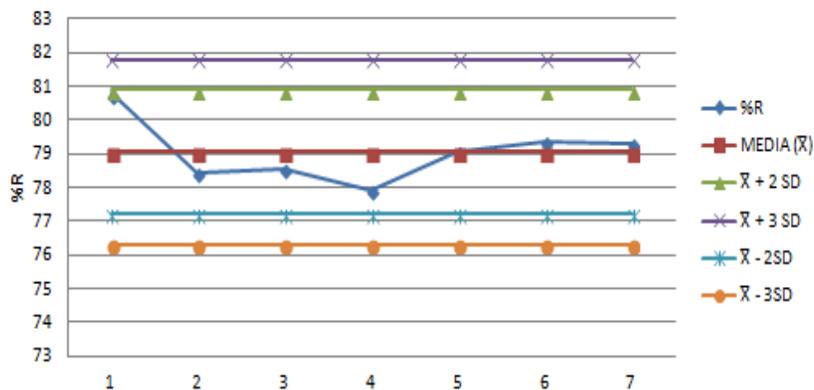
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,4,5,6,6'-Heptaclorobifenilo**



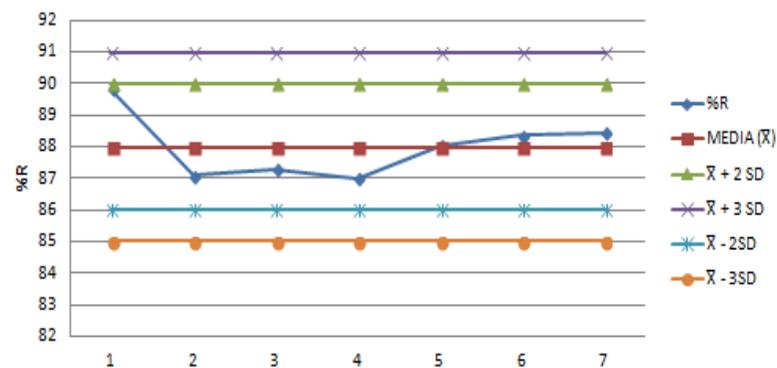
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,4,5,5',6-Heptaclorobifenilo**



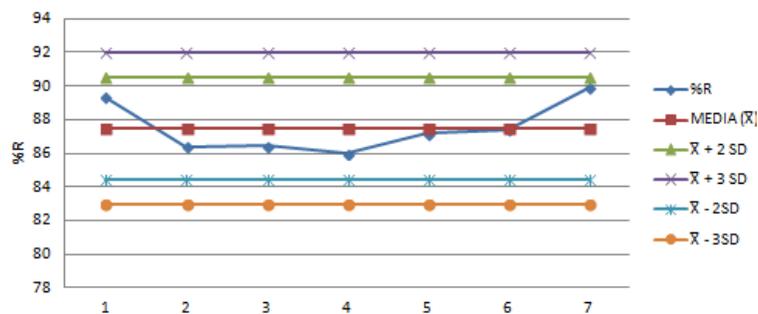
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo**



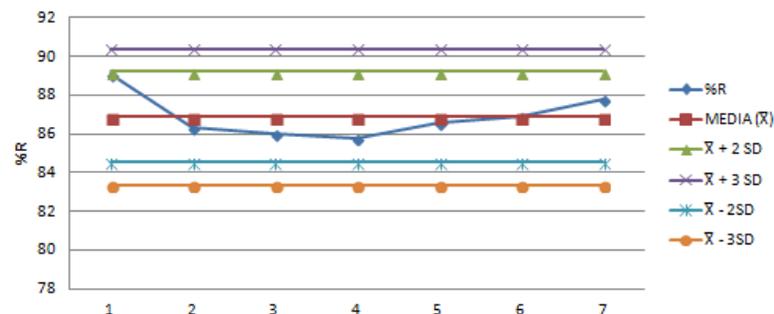
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octaclorobifenilo**



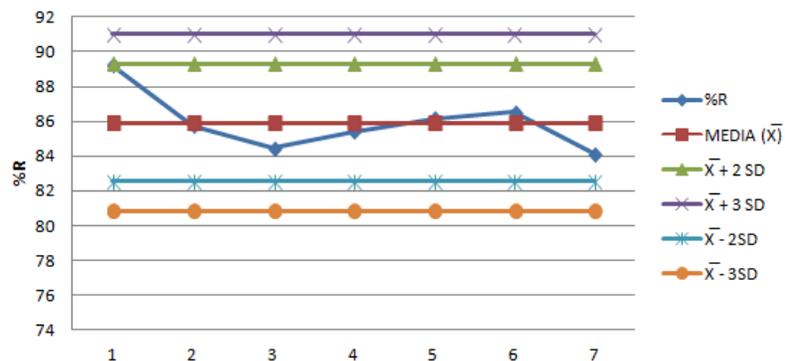
**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,3,3',4,4',5,5',6-Octaclorobifenilo**



**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonaclorobifenilo**



**GRAFICO CONTROL DE EXACTITUD DE
Decaclorobifenilo**



ANEXO II.

PROYECTO DE NORMA MEXICANA



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

PROY-NMX-AA-XXX-SCFI-2013

ANTEPROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-XXX-SCFI-2013

ANÁLISIS DE AGUA.-MEDICIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs) EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS-. MÉTODO DE EXTRACCION LÍQUIDO/LÍQUIDO, CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES (GC/EDC)

WATER ANALYSIS.- DETERMINATION POLYCHLORINATED
BIOPHENYLS (PCBs) -.METHOD LIQUID-LIQUID EXTRACTION,
GAS CHROMATOGRAPHY/ ELECTRON CAPTURE DETECTOR
(ECD) BY GAS CHROMATOGRAPHY



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

PROY-NMX-AA-XXX-SCFI-2013

P R E F A C I O



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

PROY-NMX-AA-XXX-SCFI-2013

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo		página
0	INTRODUCCIÓN	5
1	OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN	5
2	RESUMEN DEL MÉTODO	6
3	REFERENCIAS	7
4	DEFINICIONES	7
5	INTERFERENCIAS	11
6	SEGURIDAD	12
7	EQUIPOS Y MATERIALES	12
8	REACTIVOS Y PATRONES	14
9	RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	17
10	CONTROL DE CALIDAD	18
11	PROCEDIMIENTO	20
12	LIMPIEZA	21
13	CÁLCULOS	23
14	DESEMPEÑO DEL MÉTODO	24
15	MANEJO DE RESIDUOS	24
	APÉNDICE NORMATIVO A	25
16	VIGENCIA	25
17	BIBLIOGRAFÍA	25
18	CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES	26
	APÉNDICE INFORMATIVO B	27



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

PROY-NMX-AA-XXX-SCFI-2013

ANTEPROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-XXX -2013

ANÁLISIS DE AGUA.-MEDICIÓN DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs) EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS-. METODO DE EXTRACCION LÍQUIDO/LÍQUIDO, CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES (GC/EDC)

WATER ANALYSIS.- DETERMINATION POLYCHLORINATED
BIOPHENYLS (PCBs) -.METHOD LIQUID-LIQUID EXTRACTION,
GAS CHROMATOGRAPHY/ ELECTRON CAPTURE DETECTOR
(ECD) BY GAS CHROMATOGRAPHY



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

0 INTRODUCCIÓN

Estudios epidemiológicos y de laboratorio indican que la mayoría de los carcinógenos conocidos en el ambiente son productos químicos orgánicos sintéticos cuya producción comercial se ha incrementado enormemente en los últimos 30 años. Cada año miles de nuevas sustancias son adicionadas a la lista de compuestos sintéticos. Varios de los compuestos orgánicos sintéticos son fabricados porque es necesario usarlo. La mayoría de las sustancias orgánicas son contaminantes potenciales al entrar en aguas subterráneas o superficiales, algunos compuestos orgánicos son directamente tóxicos y pueden ocasionar efectos nocivos directos sobre organismos vivos y ecosistemas.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

1.1 Objetivo

Este método se utiliza para la medición de la concentración de bifenilos policlorados (véase tabla 1). Éste es un método por cromatografía de gases con detector de captura de electrones (CG/EDC). Es de aplicación nacional.

1.2 Analitos

Los parámetros que pueden determinarse por este método se presentan al final del capítulo 1 y en la Tabla 1.

1.3 Matrices

Este método es aplicable para el análisis de Bifenilo Policlorados en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, dentro de estas últimas, debido a la gran variedad de formas en los que pueden existir, es muy importante el criterio del químico analista para aplicar los métodos de limpieza adecuados según sea el caso.

1.4 Limitaciones

El procedimiento debe ser aplicado por personal con experiencia en métodos cromatográficos.



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

1.4.1

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 la habilidad para generar resultados aceptables con este método usando los procedimientos establecidos en la NMX-A-115-SCFI-2001.

En la tabla 1 se mencionan los Límites Máximos Permisibles para cada plaguicida, señalados en la normatividad mexicana.

TABLA 1 Límites máximos permisibles para Bifenilos policlorados

PLAGUICIDA	USO 1 (mg/L)	USO 2 (mg/L)	USO 3 (mg/L)	USO 4 (mg/L)	Cas No.
Bifenilos policlorados	0.0005-	-	0,0005	0,0005	

Uso 1* Fuente de abastecimiento para uso público urbano

Uso 2* Riego agrícola

Uso 3* Protección a la vida acuática: Agua dulce, incluye humedales.

Uso 4* Protección a la vida acuática: Aguas costeras y estuarios.

*1, 2, 3, 4 Pertenecen a los límites de la Ley Federal de Derechos (IV).

2 PRINCIPIO Y RESUMEN DEL MÉTODO

2.1 Principio

El principio de este método se basa en la separación y medición de los Bifenilos Policlorados presentes en un extracto orgánico limpio de la muestra, inyectando una alícuota en el cromatógrafo de gases equipado con columna capilar y un detector de captura de electrones. La identificación de los analitos de la muestra se realiza por la comparación de sus tiempos de retención por medio del método de estándar interno y/o externo.

Se extrae de aproximadamente un litro de muestra con cloruro de metileno y/o hexano, mediante extracción líquido-líquido. El extracto del disolvente se evapora; en caso de que el disolvente de extracción sea cualquier otro disolvente señalado en el punto 8.1.1.2 se intercambia por hexano para ser inyectado al Cromatógrafo de gases

3 REFERENCIAS



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

Para la correcta aplicación de este proyecto de norma mexicana, se deben consultar las siguientes normas vigentes o las que la sustituyan:

NMX-AA-003-1980	Aguas residuales.- Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.
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 3 de marzo de 2011.
NMX-AA-089/2-1992	Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 2. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 24 de marzo de 1992.
NMX-AA-115-SCFI-2001	Análisis de agua – Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.

4 DEFINICIONES

Para los propósitos de este proyecto norma mexicana, aplican los términos y definiciones contenidos en las normas mexicanas NMX-AA-089/1-SCFI-2010, NMX-AA-089/2-1992 y NMX-AA-115-SCFI-2001, vigentes y se establecen las siguientes:

4.1 Aguas residuales:

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarios, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

4.2 Blanco de campo:

Alícuota de agua reactivo que es colocada en un envase para muestra en el laboratorio, empacada para el muestreo, y tratada como una muestra en todos los aspectos, incluyendo el contacto con los equipos de campo y expuesta a las



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

condiciones del sitio de muestreo, almacenaje, preservación y todos los procedimientos analíticos, los cuales pueden incluir filtración. El propósito del blanco de campo es determinar cuál procedimiento de campo o transporte de muestra y ambiente ha contaminado la muestra.

4.3 Blanco de analítico o de reactivos:

Agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

4.4 Calibración:

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

4.5 Desviación estándar:

Para una serie de n mediciones del mismo mensurando, es la magnitud s que caracteriza la dispersión de los resultados, dado por la siguiente fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

En donde X_i es el resultado de i -ésima medición y \bar{X} es la media aritmética de los n resultados considerados

4.6 Disolución estándar:

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

4.7 Disolución estándar de calibración:

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



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

4.8 Estándar subrogado:

Compuesto orgánico el cual es similar en composición química y comportamiento en el proceso analítico al de los analitos medidos, que normalmente no está presente en las muestras a analizar y que es utilizado para monitorear el método en cada muestra.

4.9 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, éste no debe estar presente en las muestras.

4.10 Estándar de verificación de la calibración:

Punto medio del estándar de calibración que es utilizado para verificar la calibración inicial en el tiempo.

4.11 Exactitud:

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

4.12 Intervalo lineal:

Intervalo de la concentración sobre el cual la respuesta del instrumento para el analito es proporcional.

4.13 Límite de detección del método (LDM):

Es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

4.14 Límite práctico de cuantificación (LPC):

Concentración mínima del analito que puede determinarse con un nivel de confianza predeterminado en condiciones rutinarias de operación. Este límite puede establecerse entre 5 a 10 veces el LDM.

4.15 Muestras fortificadas (MF) y muestras fortificadas duplicadas (MFD):



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

Alícuota de una muestra ambiental para la cual cantidades conocidas de los analitos del método son añadidas en el laboratorio. Las MF y MFD son analizadas exactamente como una muestra. Su propósito es la cuantificación del sesgo y la precisión causada por la matriz de la muestra. Las concentraciones base de los analitos en la matriz de la muestra debe determinarse en una alícuota separada y los valores medidos en las MF y MFD corregidas con las concentraciones base.

4.16 Muestra de control de calidad (MCC):

Muestra sintética que contiene todos o un subgrupo de los analitos del método a una concentración conocida. La MCC se obtiene de una fuente externa al laboratorio o es preparada de una fuente diferente de los estándares de la fuente de los estándares de calibración. Se usa para revisar el desempeño del laboratorio con materiales de prueba preparados externamente a los procesos normales de preparación.

4.17 Patrón primario:

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

4.18 Patrón de referencia:

Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

4.19 Precisión:

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre.

4.20 Verificación de la calibración:

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

5 INTERFERENCIAS



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

- 5.1** Las interferencias introducidas por las muestras son contaminantes que son co-extraídos de ella. La cantidad de interferencias de ésta variará dependiendo del tipo de agua y de la naturaleza de la muestra. El procedimiento de limpieza, puede utilizarse para superar muchas de estas interferencias.
- 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 líneas base elevada en los cromatogramas. Todos estos materiales deben estar libres de interferencias, el análisis de blancos de reactivos verifica la presencia de éstas interferencias.
- 5.2.1** El material de vidrio calibrado debe limpiarse perfectamente.
- 5.2.2** Limpiar todo el material de vidrio que no sea calibrado tan pronto como sea posible después de usarse, enjuagándolo con el último disolvente que se empleó. Seguido de un lavado con detergente, enjuagar con agua de la llave y agua destilada. El material de vidrio debe enjuagarse con metanol o acetona y secar en un horno a 130 °C. Almacenarlo en forma invertida o tapada con papel aluminio.
- 5.2.3** Los problemas de interferencia pueden disminuirse con la ayuda del uso de reactivos y disolventes de alta pureza.
- 5.3** Cuando se utiliza el detector de captura de electrones, las interferencias de los ésteres del ácido ftálico pueden representar un problema mayor en los análisis. 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. Estos 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

6 SEGURIDAD



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

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; de todas maneras, 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 de cada reactivo a los que pueda estar expuesto el analista y que dichos resultados estén disponibles para los analistas.

6.3 Aspectos específicos del método

Los siguientes compuestos determinados por este método han sido clasificados tentativamente como conocidos o sospechosos cancerígenos para humanos o mamíferos: 2,3',4,4',5 pentaclorobifenil. 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.

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.

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



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

7.1 Equipo

7.1.1 Equipo de medición

7.1.1.1 Cromatógrafo de gases – Sistema analítico completo de cromatografía de gases con inyección, con y sin división de muestra (split-splitless), con detector de captura de electrones (ECD), con sistema de integración y registro.

7.1.2 Baño de agua – Con calentamiento capaz de controlar la temperatura en ± 5 °C, o parrilla de calentamiento con controlador de temperatura.

NOTA 1: El baño de agua debe estar dentro de la campana de extracción.

7.1.3 Balanza analítica.- con precisión de 0,0001 g

7.2 Materiales

7.2.1 Material de medición

NOTA 2: Los datos incluidos en esta norma fueron obtenidos utilizando la columna 1, sin embargo se puede utilizar cualquiera de las cinco columnas listadas a continuación o sus equivalentes.

7.2.1.1 Columna 1 - Columna Capilar de sílica fundida 30 m X 0,32 mm X 0.25 μm (SPB-5 o equivalente)

7.2.1.2 Columna 2 – Columna capilar de sílica fundida con fase estacionaria de 35 % de fenil metilpolixiloxano de 30 m X 0,25 o 0,32 mm X 1 μm (SPB-608, DB-8 o equivalente)

7.2.2 Material para preparación de muestras

7.2.2.1 Matraces volumétricos de 1 mL, 5 mL y 10 ml para preparación de estándares, clase A o verificado.

7.2.2.2 Embudo de separación de 2 L con llave de teflón.

7.2.2.3 Columna para secado de extractos de diclorometano de aproximadamente 40 cm de largo por 1,9 mm de diámetro interior o dispositivo equivalente. Columna similar pero con llave de teflón para empacarla con Florisil o sistema equivalente.



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

- 7.2.2.4** Aparato Kuderna Danish (K-D)
- Tubo concentrador, Kuderna-Danish – Tubo graduado de 10 mL (Kontes K-570050-1025 o equivalente) con tapón esmerilado.
 - Matraz de evaporación, Kuderna-Danish – Matraz de 500 mL (Kontes K-570001-0500 ó equivalente), que una al tubo concentrador con todos los aditamentos necesarios.
 - Columna Snyder, Kuderna-Danish – Macro columna de tres bolas (Kontes K-503000-0121 o equivalente).
 - Columna Snyder, Kuderna-Danish – Micro columna de dos bolas (Kontes K-569001-0219 o equivalente).

Se recomienda incluir un accesorio recuperador del diclorometano evaporado.

7.2.2.5 Viales de 2 mL a 15 mL, de vidrio ámbar de tapa con sello de teflón.

7.2.2.6 Perlas para ebullición (esferas de vidrio). Aproximadamente de malla 10/40.

8 REACTIVOS Y PATRONES

8.1 Reactivos y disoluciones

Los reactivos que requiere el método deben ser grado reactivo, HPLC o pesticida y deben cumplir con las especificaciones del Committee on Analytical Reagents of The American Chemical Society ACS, a menos que otra cosa se indique.

8.1.1 Reactivos

8.1.1.1 Agua reactivo – A menos que otra forma se indique, 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 ((CH₃)₂CO, grado pesticida o equivalente;



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

- b) hexano (C_6H_{14}), grado pesticida o equivalente;
- c) tolueno ($C_6H_5CH_3$), grado pesticida o equivalente;
- d) iso-octano (C_8H_{18}), grado pesticida o equivalente;
- e) cloruro de metileno (CH_2Cl_2), grado pesticida o equivalente;
- f) éter etílico ($CH_3CH_2)_2O$, grado pesticida (destilar si es necesario);
- g) acetato de etilo ($CH_3COOC_2H_5$) grado plaguicida o equivalente;
- h) éter de petróleo grado plaguicida o equivalente, y
- i) heptano (C_7H_{16}) grado plaguicida o equivalente.

Sin embargo, el hexano e iso-octano pueden requerirse en este método. La acetona o tolueno pueden requerirse para la preparación de algunas disoluciones patrón.

Todos los disolventes utilizados probarse que estén libres de ésteres del ácido ftálico.

8.1.1.3 Florisil para cromatografía en columna, malla 60/100.

8.1.1.4 Sulfato de sodio anhidro en polvo (Na_2SO_4) y/o granular grado analítico.

8.2 Patrones y disoluciones patrón

8.2.1 Patrones

Los patrones pueden ser estándares puros o adquirirse como disoluciones certificadas (patrones de referencia).

8.2.2 Disoluciones patrón

8.2.2.1 Disoluciones patrón 1000 $\mu g/L$

- a) Los patrones preparados comercialmente pueden utilizarse a cualquier concentración si son certificados por el fabricante o por una fuente independiente;



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

- b) vaciar las disoluciones patrón en viales con contratapa de teflón sin dejar espacio de aire. Almacenar a 4 °C y proteger de la luz. 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
- c) remplazar las disoluciones patrón después de seis meses o antes, si la comparación con los patrones de verificación indica algún problema.

8.2.2.2 Blancos

- a) Preparar blanco de reactivos, y
- b) preparar blancos de cada disolvente para demostrar que éstos no están contribuyendo a la contaminación de las muestras.

8.2.2.4 Disoluciones de calibración

- a) Preparar 5 niveles de diferente concentración de las disoluciones patrón para cada analito de interés en matraces volumétricos, adicionar volúmenes de uno o más estándares internos según se requiera.
- b) Para cada disolución patrón de calibración, adicionar una cantidad conocida de los compuestos a analizar, aforar con hexano o iso-octano. El punto de concentración más bajo de la curva de calibración debe ser 5 a 10 veces mayor que el valor del LDM. Las otras concentraciones corresponden al intervalo esperado de las concentraciones encontradas en las muestras reales o bien estarán definidas por el intervalo lineal del detector.

8.2.2.5 Preparar muestras fortificadas

- a) La concentración añadida a éstas debe estar alrededor de la concentración media del intervalo de trabajo a partir de las disoluciones patrón de calibración.

8.2.2.6 Disolución de estándares internos (opcional)

Se sugiere el decaclorobifenilo éste puede utilizarse siempre y cuando no esté considerado como un analito a medir.



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

- a) Preparar una disolución patrón de aproximadamente 1000 $\mu\text{g/L}$ de cualquiera de los estándares mencionados.
- b) adicionar 50 μL con microjeringa de esta disolución a cada 1 mL de extracto de la muestra, para obtener una concentración de 50 $\mu\text{g/L}$.

8.2.2.7 Disolución de estándares surrogados

Los estándares subrogados son adicionados a todas las muestras, blancos, muestras adicionadas y patrones de calibración, el subrogados recomendado es: tetracloro-m-xileno. Se recomienda preparar una disolución patrón de $\approx 1000 \mu\text{g/L}$, adicionar un volumen de 50 μL de ésta a 1 L de muestra para obtener una concentración aproximada de 50 $\mu\text{g/L}$.

Todas las disoluciones deben almacenarse a 4 °C en viales sellados sin dejar espacio de aire y protegidos de la luz. Todas las disoluciones deben ser reemplazadas después de seis meses o antes si las pruebas de control de calidad demuestran lo contrario.

9 RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

Las muestras (aproximadamente 1 L de muestra) deben colectarse en frascos de vidrio color ámbar con tapa de boca angosta 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.

NOTA 3: Considere los volúmenes suficientes requeridos para realizar duplicados.

Deben seguirse las prácticas convencionales de muestreo indicadas en la NMX-AA-003-1980, véase también B.1, B.2 y B.3 y B4 en el apéndice informativo B.

Las muestras deben mantenerse almacenadas a 4 °C desde el momento del muestreo hasta el de extracción.

Si las muestras no se van a extraer dentro de las 72 horas siguientes a su colección, se debe ajustar su pH dentro del intervalo de 5 a 9, con disolución de hidróxido de sodio o con la de ácido sulfúrico. Registrar el volumen de ácido o base utilizado.



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

Si la muestra presume la presencia de cloro libre residual, adicionar tiosulfato de sodio.

Todas las muestras deben extraerse dentro de los 7 días posteriores a su colección siempre y cuando estén preservadas y analizarse completamente dentro de los 40 días posteriores a la extracción.

10 CONTROL DE CALIDAD

10.1 Siempre que la cuantificación se realiza utilizando un patrón interno, los estándares internos deben ser evaluados para su aceptación. El área medida del estándar interno debe ser no más de 50 por ciento diferente de la zona media calculada durante la calibración inicial. Cuando el área de pico del patrón interno se encuentra fuera del límite, todas las muestras que quedan fuera de los criterios de control de calidad y se debe volver a analizar. Los tiempos de retención de los estándares internos también deben ser evaluados. Un cambio de tiempo de retención de > 30 segundos requiere nuevo análisis de la muestra afectada.

10.1.1 Se sugiere además de verificar con un punto medio de la curva, que los analistas utilicen diferentes niveles de concentración de estándares para la verificación de la calibración durante el análisis; son muy recomendables para asegurar que la respuesta del detector se mantiene estable para todos los analitos en el rango de calibración.

Si el promedio de las respuestas para todos los analitos es del $\pm 15 \%$, entonces la calibración ha sido verificada. Si la calibración no cumple con los límites del $\pm 15 \%$, revisar el instrumento e inyectar otro estándar de verificación de la calibración y si aun la respuesta no está dentro de la tolerancia de $\pm 15 \%$, entonces una nueva calibración se deberá inyectar.

10.1.2 Si cumple con los criterios antes mencionados prosiga con la siguiente sección, en caso de no cumplir verifique lo siguiente:

10.1.3 Verificar que el sistema cromatográfico específicamente el inyector, no esté contaminado con materiales de alto punto de ebullición, en caso de ser así reemplace el septum, inserto de



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

vidrio y/o en caso necesario corte una porción de columna 0,5 cm – 1 cm del extremo correspondiente al puerto de inyección.

10.2 Verificación de los blancos

10.2.1 Los blancos de reactivos no deben presentar 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 y 8.1.1.2.

10.2.2 Si los resultados de los blancos indican contaminación con plaguicidas, ésta contaminación debe ser menor a 5 % de los límites de regulación asociada al plaguicida.

10.2.3 Si los resultados de los blancos de reactivos no cumplen con los criterios mencionados, localizar la fuente de contaminación y extraer y analizar nuevamente las muestras asociadas al blanco contaminado.

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

10.3 Verificación de estándares subrogados.

Evaluar los datos de recobro de los subrogados de las muestras y comparar las especificaciones de acuerdo a su programa de control de calidad.

10.3.1 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.

10.4 Verificación de estándares internos

10.4.1 Comparar las áreas o respuestas de los estándares internos de las muestras con el área promedio de los estándares internos obtenidos de los puntos de calibración, el valor obtenido en él o los estándares internos de la muestra no debe ser menor a 50 % ni mayor a 200 % del valor promedio obtenido en la curva de calibración para cada estándar interno.



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

10.4.2 Si los valores no cumplen con las especificaciones (véase 10.4.1), el sistema analítico está fuera de control, determinar las causas y corregir el problema, documentar las incidencias y acciones correctivas.

10.5 Composición del lote analítico (para cada 20 muestras) o lo que mencione el programa de control de calidad de su laboratorio. Por ejemplo:

1	Muestra de verificación del instrumento
2	Muestra de control de calidad 1 (MCC)
3	Blanco de reactivos
4	Muestra real No. 1
5	Muestra real No. 2
6 a 25	Muestras reales
26	Muestra fortificada
27	Blanco de reactivos

Para lotes mayores, analice al menos un 10 % de muestras control de calidad (MCC) y 10 % de muestras reales duplicadas.

11 PROCEDIMIENTO

11.1 Extracción de la muestra

11.1.1 Extracción Líquido-Líquido

11.1.1.1 Manteniendo el recipiente de la muestra en una superficie horizontal firme, marcar en la parte exterior del recipiente donde se encuentra el menisco del agua, para después determinar su volumen (aproximadamente 1 L).

11.1.1.2 Transferirla muestra al embudo de separación de 2 L.

11.1.1.3 Adicionar de 30 mL a 60 mL de cloruro de metileno o hexano o éter de petróleo al recipiente de la muestra, cerrarlo herméticamente y agitar liberando la presión frecuentemente, para enjuagar su superficie interna.

11.1.1.4 Transferir el disolvente al embudo de separación e iniciar la extracción de la muestra agitando el embudo durante 5 minutos liberando la presión frecuentemente. Dejar en reposo el embudo hasta la separación de las fases durante al menos 10 minutos. En caso de que la emulsión en la interface sea mayor de un tercio (20



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

mL aproximadamente) del volumen del disolvente utilizado, el analista deberá utilizar técnicas mecánicas para completar la separación. La técnica mecánica óptima depende del tipo de muestra. Puede utilizarse agitación circular, filtración de la emulsión a través de lana de vidrio, centrifugación u otro método físico. Colectar el extracto del disolvente utilizado en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

- 11.1.1.5** Adicionar un segundo volumen de 30 mL a 60 mL de disolvente utilizado al embudo de separación y repetir el procedimiento de extracción, combinando los extractos en el matraz Erlenmeyer. Realizar una tercera extracción siguiendo el mismo procedimiento.
- 11.1.1.6** Ensamblar el equipo de concentración Kuderna-Danish, uniendo el tubo concentrador de 10 mL al matraz de evaporación de 500 mL. Puede utilizarse otro método de concentración.
- 11.1.1.7** Verter los extractos orgánicos combinados a través de la columna de secado (véase 7.2.2.3) con aproximadamente 2 cm de sulfato de sodio anhidro y que se ha enjuagado previamente con acetona y diclorometano. Colectar el extracto en el equipo concentrador. Para lograr una transferencia cuantitativa, enjuagar el matraz Erlenmeyer y la columna de secado con 20 - 30 mL del solvente utilizado.
- 11.1.1.8** 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 que contiene tres esferas para evitar la evaporación de los extractos. 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 a que el tubo concentrador este 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 15 min a 20 min. Cuando el volumen del extracto alcanza cerca de 1 mL, retire el equipo y permita que se enfríe durante al menos 10 min.
- 11.1.9** El procedimiento de limpieza es necesario para todas las muestras, de esta forma se eliminan interferencias y se recogen los analitos de interés. Además, también elimina las interferencias polares, previo al análisis cromatográfico (12.1.). Para el cambio



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

del disolvente (en caso de haber realizado la extracción con un solvente diferente al hexano), después de que se haya realizado la limpieza, incrementar la temperatura del baño de agua aproximadamente a 80 °C. Retirar momentáneamente el sistema K-D y adicionar 5 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, a excepción que, en la parte superior de la columna Snyder se adiciona aprox. 1 mL de hexano para humedecer previamente las esferas. El tiempo que tarde la concentración debe ser entre 5 min a 10 min.

- 11.1.10** Retirar la columna Snyder y enjuagar el matraz y su conexión inferior con 1 mL a 2 mL de hexano. Si la muestra no requiere limpieza, proceder con el análisis cromatográfico (véase 12.3) Si la muestra requiere de limpieza, proceder según el capítulo 12. O si no se va a inyectar inmediatamente almacenar el extracto orgánico y concentrar el día que se inyecte.

12 LIMPIEZA

- 12.1** Poner en una columna el Florisil (cerca de 1,5 g,) y en la parte superior colocar entre 1-2 cm de sulfato de sodio anhidro (ver Anexo B)

- 12.2** Humedecer y enjuagar la columna con 60 mL de hexano.

- 12.3** Ajustar con hexano el volumen del extracto a 10 mL y transferir del tubo concentrador a la columna de florisil el extracto, recoger el enjuague y reconcentrar.

- 12.5** Concentrar los eluatos a 1 mL utilizando cualquier técnica como rotavapor, Kuderna Danish, o con gas nitrógeno ultra puro.

- 12.3** Análisis de extractos de muestras

- 12.3.1** Cuando se requiera de mayor resolución cromatográfica se recomiendan columnas capilares menores o iguales a 0,32 mm diámetro interno. A continuación se mencionan las columnas a utilizar y sus condiciones de operación sugeridas:

- 12.3.1.1** Condiciones para la columna 1 (véase 7.2.1.1)

Gas acarreador	N ₂
Velocidad lineal	20 cm/s
Temperatura del horno	40 °C mantener 2 min



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

Programa 1 de temperatura	160 °C, incrementar 15 °C /min
Temperatura final 1	190 °C
Programa 2 de temperatura	270 °C, incrementar 5 °C /min mantener 15 min
Tiempo final	Hasta la elución de todos los compuestos esperados
Temperatura de Inyector	250 °C
Temperatura de Detector	300 °C
Modo de división de la muestra	20:1

12.3.1.2 Condiciones para la columna 2 (véase 7.2.1.2)

Gas acarreador	N ₂
Temperatura del horno	160 °C mantener 2 min
Temperatura final	160-290 °C, 5°C/min
Tiempo final	Hasta la elución de todos los compuestos esperados
Temperatura de inyector	225 °C
Temperatura de detector	300 °C
Modo de división de la muestra	20:1

12.3.2 En el procedimiento de análisis con el método de estándar interno, agregar el estándar al extracto de la muestra antes de aforar.

12.3.3 Inyectar un volumen adecuado 1 µL a 2 µL del extracto de la muestra o estándar al cromatógrafo de gases. Registrar el volumen total del extracto y el área del pico resultante.

12.3.4 Identificar los bifenilos policlorados 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

12.3.5 Si la respuesta del pico sobrepasa el intervalo de concentración de la curva patrón, diluir el extracto y analizar nuevamente.

12.3.6 Si en la muestra no puede medirse correctamente la respuesta del pico del analito de interés debido a la presencia de interferencias, tomar las medidas pertinentes.

13 CÁLCULOS

13.1 Medir la concentración de compuestos individuales en la muestra.

SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

- 13.1.1** Calcular la concentración en la muestra utilizando el factor de respuesta (FR) para estándar externo de 11.3.1.

$$\text{Ecuación 6: Concentración} \left(\frac{mg}{L} \right) = \left(\frac{AP}{FR} \right) \times FD$$

Donde:

- AP* Área del analito a medir;
- FR* Factor de respuesta del analito promedio de la curva de calibración, y
- FD* Factor de dilución si la muestra o el extracto fue diluido.

- 13.1.2** Calcular la concentración en la muestra utilizando el factor de respuesta relativo (FRR) para estándar interno determinado en 10.1

$$\text{Ecuación 7: Concentración} \left(\frac{mg}{L} \right) = \left(\frac{A_c \times C_{ei}}{A_{ei} \times FRR} \right) \times FD$$

Donde:

- A_c* Respuesta (área o altura del pico del analito a medir);
- FD* Factor de dilución si la muestra o el extracto fue diluido;
- FRR* Factor de respuesta de calibración promedio;
- A_{ei}* Respuesta (área o altura del pico del analito a medir), y
- C_{ei}* Concentración de masa del estándar interno.

El resultado de concentración de masa está en unidades de mg/L.

- 13.2** Informar los resultados en mg/L sin corrección a fin de recuperar los datos con su incertidumbre. Todos los datos de control de calidad obtenido deberán ser informados junto con los resultados de la muestra.

14 DESEMPEÑO DEL MÉTODO



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

- 14.1 Límite de detección: no documentado
 - 14.2 Límite práctico de cuantificación: No documentado
 - 14.3 Intervalo de trabajo: No documentado
 - 14.4 Precisión del método: No documentado
 - 14.5 Exactitud del método: No documentado
- NOTA 4:** Los resultados fueron determinados con 7 réplicas de cada tipo de matriz

15 MANEJO DE RESIDUOS

- 15.1 Es 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 soluciones contaminadas.
- 15.3 Todas las muestras que cumplan con la Norma de Descarga al Sistema Alcantarillado pueden descargarse en el mismo.

16 VIGENCIA

El presente proyecto de norma mexicana, una vez que concluya su período de consulta pública, entrará en vigor 60 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el **Diario Oficial de la Federación**.

17 BIBLIOGRAFÍA

- Ley Federal de Derechos, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 31 de diciembre de 1981 y el decreto por el que se reforman, adicionan y derogan diversas disposiciones a la Ley, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 09 de abril de 2012.



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

- NOM-008-SCFI-2002 Sistema General de Unidades de Medida. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de noviembre de 2002.
- 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, agosto de 1994.
- NOM- AA-115-SCFI-115. Criterios generales para el control de calidad de resultados analíticos
- NMX-AA-089/1 y 2 -SCFI-2010. Protección al Ambiente-Calidad del agua-vocabulario parte 1.

APÉNDICE NORMATIVO A

- Method 608 Organochlorine Pesticides and PCBs, EPA 600, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, December 1996.
- Method 3510C Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, EPA 3500, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, December 1996.
- Method 3535A Solid-Phase Extraction (SPE) EPA 3500 Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, January 1998
- Method 3610B Alumina Cleanup, EPA 3600, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, December 1996.
- Method 3620B Florisil Cleanup, EPA 3600, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, December 1996.
- Method 3630C Silica-Gel Cleanup (florisil), EPA 3600, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, December 1996.



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

- Method 8081A Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography, EPA 8000, Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, December 1996.
- Sulfure Cleanup EPA 3660 Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, December 1996

18 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

El presente proyecto de norma mexicana no coincide con ninguna Norma Internacional, no es posible concordar con el concepto internacional por razones particulares del país.



SECRETARÍA DE

ECONOMÍA

APÉNDICE INFORMATIVO B

NORMAS QUE COMPLEMENTAN A ESTE PROYECTO DE NORMA MEXICANA

- B.1** ISO 5667-1, *Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques.*
- B.2** ISO 5667-3, *Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples.*
- B.3** ISO 5667-10, *Water quality - Sampling - Part 10: Guidance on sampling of waste waters.*
- B.4** ISO 6468, *Water quality - Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes - Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction.*

México D.F., a

ALBERTO ULISES ESTEBAN MARINA
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS